

La investigación reportada en esta tesis es parte de los programas de investigación del CICESE (Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California).

La investigación fue financiada por el CONACYT (Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología).

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México). El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo o titular de los Derechos Autor.

CICESE@ 2022. Todos los derechos reservados

**Centro de Investigación Científica y de Educación  
Superior de Ensenada, Baja California**



---

**Maestría en Ciencias  
en Nanociencias**

---

**Adsorción de metales de transición no magnéticos en  
superficies reconstruidas de óxido de zinc ( $000\bar{1}$ ).**

Tesis

para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de  
Maestro en Ciencias

Presenta:

**Jimena Magdalena Jacobo Fernández**

Ensenada, Baja California, México  
2022

Tesis defendida por  
**Jimena Magdalena Jacobo Fernández**

y aprobada por el siguiente Comité

---

**Dr. Jonathan Guerrero Sánchez**  
Director de tesis

**Dr. Alfredo Tlahuice Flores**

**Dr. Rodrigo Ponce Pérez**

**Dr. Luis Alonso Gallardo Delgado**

**Dr. Hugo Alejandro Borbón Núñez**



---

**Dra. Catalina López Bastidas**  
Coordinadora del Posgrado en Nanociencias

---

**Dr. Pedro Negrete Regagnon**  
Director de Estudios de Posgrado

Resumen de la tesis que presenta **Jimena Magdalena Jacobo Fernández** como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Nanociencias.

**Adsorción de metales de transición no magnéticos en superficies reconstruidas de óxido de zinc (000 $\bar{1}$ ).**

Resumen aprobado por:

---

Dr. Jonathan Guerrero Sánchez  
**Director de tesis**

En el presente trabajo se empleó la teoría del funcional de densidad para calcular la estabilidad relativa de varios modelos estructurales de la superficie (000 $\bar{1}$ ) de óxido de zinc (ZnO) con terminación de átomos de oxígeno. Se modeló la superficie con diferentes concentraciones de vacancias de oxígeno y de átomos de hidrógeno adsorbidos. Siendo la menor energía de formación de la superficie en diferentes potenciales químicos el indicador de la estabilidad de la superficie. Posteriormente, la superficie fue dopada con metales de transición no magnéticos debido a que tienen una alta energía de enlace al momento de adsorberse en las vacancias de oxígeno y de zinc. Este proceso suele modificar la superficie brindando diferentes propiedades, entre las cuales se tiene a la mejora de la actividad catalítica heterogénea del material.

**Palabras clave:** DFT, ZnO, catálisis, metales de transición, un solo átomo

Abstract of the thesis presented by **Jimena Magdalena Jacobo Fernández** as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Nanoscience.

**Understanding the contribution in catalysis of the transition-metal single-atom on ZnO (000 $\bar{1}$ ) reconstructed surfaces.**

Abstract approved by:

---

Dr. Jonathan Guerrero Sánchez  
**Thesis Director**

Here we present a theoretical investigation on the transition-metal (Pd, Pt, Rh, Ru) single-atom catalyst (SAC) based on the ZnO (000 $\bar{1}$ ) reconstructed surfaces. The model system used to incorporate the transition metals into the ZnO (000 $\bar{1}$ )-2x2 oxygen vacancy reconstructed surface. Through the first-principles thermodynamic formalism we determine the most stable site for the transition-metal atoms. The electrostatic potential isosurface calculations allows us to discuss on potential improvement on the catalytic activity due to single-atom incorporation. Surface engineering mediated by single-atom incorporation is a way to improve the catalytic activity of the existent materials, opening a way to achieve catalysts cheaper than the conventional based on Pt or Pd.

**Keywords: DFT, ZnO, catalytic activity, transition-metals, single-atom**

## **Dedicatoria**

Para mis familiares, compañeros, profesores, y amigos que formaron parte de mi vida, siendo de gran ayuda para terminar este proyecto.

## Agradecimientos

Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California (CICESE), al Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN) por brindarme las instalaciones, equipos, material, clases y los medios necesarios para la realización de este trabajo de tesis.

A mi director de tesis Dr. Jonathan Guerrero Sánchez, por aceptarme en su equipo de trabajo para desarrollar mi trabajo de tesis, así como brindarme su tiempo, atención, conocimiento y apoyo a lo largo de todo el transcurso de la maestría.

A mis sinodales el Dr. Alfredo Tlahuice Flores, el Dr. Rodrigo Ponce Pérez, el Dr. Luis Alonso Gallardo Delgado, y el Dr. Hugo Alejandro Borbón Núñez por dar seguimiento al proyecto y brindarme sus valiosas retroalimentaciones.

A mi familia, que simple y sencillamente les debo todo y sin ellos no habría conseguido nada ni habría llegado a ningún lado. Así como amigos, que me ayudaron en el proceso.

También agradecemos al apoyo de proyectos DGAPA-UNAM IA100822, IN105722, IN110820, IG200320, y al proyecto conacyt CONACyT A1-S-9070. Al centro de supercómputo DGCTIC-UNAM por los recursos otorgados a través de los proyectos LANCAD-UNAM-DGTIC-368 and LANCAD-UNAM-DGTIC-150. Así como al Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste de México, y al centro de supercómputo de THUBAT KAAL IPICYT por los recursos computacionales proporcionados. De igual manera agradecemos a Eduardo Murillo y Aldo Rodríguez Guerrero por su apoyo técnico.

A CONACYT por su apoyo económico a través de la beca.

## Tabla de contenido

	Página
Resumen en español.....	ii
Resumen en inglés.....	iii
Dedicatoria .....	iv
Agradecimientos.....	v
Lista de figuras.....	viii
Lista de tablas .....	xii
<b>Capítulo 1. Introducción.....</b>	<b>1</b>
1.1 Antecedentes .....	2
1.1.1 Descripción estructural de óxido de zinc .....	2
1.1.2 Reconstrucciones superficiales de óxido de zinc .....	4
1.1.3 Metales de transición en catalizadores mejorados por un solo átomo.....	6
1.1.4 Aplicaciones de la superficie de óxido zinc .....	7
1.2 Justificación.....	8
1.3 Hipótesis.....	8
1.4 Objetivos .....	8
1.4.1 Objetivo general.....	8
1.4.2 Objetivos específicos.....	9
<b>Capítulo 2. Marco teórico.....</b>	<b>10</b>
2.1 Aproximación de Hartree .....	12
2.2 Aproximación de Hartree-Fock .....	15
2.3 Correlación electrónica .....	18
2.4 Densidad electrónica.....	19
2.5 Teoremas de Hohenberg-Kohn .....	20
2.5.1 Prueba de la existencia.....	20
2.5.2 Principio variacional .....	22
2.6 Ecuaciones de Kohn-Sham .....	23
2.7 Teorema de Bloch .....	26
2.8 Método de la super celda.....	27
2.9 Aproximación de la interacción intercambio-correlación.....	27
2.10 Aproximación de la Densidad Local (LDA).....	29



2.11	Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA) .....	29
2.12	Funciones base y ondas planas .....	30
2.13	Pseudopotenciales .....	32
2.13.1	Ondas Aumentadas Proyectadas (PAW) .....	33
2.14	Formalismo de energía de formación de superficie .....	34
2.15	Isosuperficies de potencial electrostático.....	36
<b>Capítulo 3. Metodología.....</b>		<b>38</b>
3.1	Paquete de Simulación Vienna Ab-initio (VASP) .....	38
3.2	Energía de corte .....	38
3.3	Puntos k.....	39
3.4	Ciclo autoconsistente .....	40
3.5	Análisis de estabilidad .....	42
<b>Capítulo 4. Resultados y discusión .....</b>		<b>43</b>
4.1	Optimización de la superficie .....	43
4.2	Reconstrucción superficial .....	45
4.3	Adsorción de metales de transición .....	47
4.3.1	Superficie con platino adsorbido .....	50
4.3.1.1	Pt8 .....	50
4.3.1.2	Pt10 .....	51
4.3.2	Superficie con paladio adsorbido .....	54
4.3.2.1	Pd1.....	54
4.3.2.2	Pd8.....	55
4.3.2.3	Pd10.....	57
4.3.3	Superficie con rodio adsorbido .....	59
4.3.4	Superficie con rutenio adsorbido .....	60
<b>Capítulo 5. Conclusiones .....</b>		<b>63</b>
<b>Literatura citada .....</b>		<b>64</b>

## Lista de figuras

Figura	Página
1. Imagen de diferentes alótopos de carbono a escalas nanométricas. a) Estructura de grafito que es el apilamineto de capas de grafeno, el cual es una monocapa conformada de átomos de carbono en un arreglo hexagonal; y b) la estructura del diamante.....	2
2. Vista de diferentes direcciones de óxido de zinc: a) vista superior de ZnO; b) vista lateral de ZnO donde se observa el apilamiento de capas de zinc y oxígeno de manera alternada. ....	3
3. Vista de los planos que describen la estructura de óxido de zinc: a) superficie no polar ( $10\bar{1}0$ ) en color rosa, b) superficie no polar ( $11\bar{2}0$ ) en color morado; c) las superficies polares ( $0001$ ) color azul y ( $000\bar{1}$ ) en color verde.....	4
4. Representación esquemática de un potencial iónico. La función de onda de valencia (líneas discontinuas), y los correspondientes pseudopotenciales y pseudofunción de onda (línea continua). Para radios mayores que $\vec{r}_c$ tanto el pseudopotencial como la pseudofunción de onda coinciden con la función de onda verdadera. Imagen sacada de Alvarado (2020).....	32
5. Representación de la red de puntos en el espacio k. Imagen tomada de Shobhana N. (2011). ....	39
6. Representación del efecto de la energía de corte. Imagen tomada de Shobhana N. (2011). ....	39
7. Representación de un mallado de puntos k centrados en gamma y desplazados. Imagen tomada de Hart, G. L. W. (2019). ....	40
8. Ciclo autoconsistente. Imagen tomada de Shobhana N. (2011).....	41
9. Optimización de los puntos k de la estructura en bulto de óxido de zinc. ....	43
10. Representación de la energía de corte de óxido de zinc en bulto.....	44
11. Optimización de los parámetros de red a y b con un mínimo de energía en aproximadamente $3.29 \text{ \AA}$ . ....	44
12. Optimización del parámetro de red c con un mínimo de energía en $5.3 \text{ \AA}$ .....	45
13. Representación del proceso de generación de la supercelda del ZnO ( $1 \times 1$ ). Celda unidad de ZnO optimizada. b) Apilamiento de cinco celdas unidad en el eje z. c) Generación de vacío para evitar auto interacción de la supercelda y poder usar condiciones de contorno periódicas. d) Se invierte la dirección de la celda para modificar la superficie ( $000\bar{1}$ ) sin que esta interactúe con otras celdas.....	46

14. Representación del proceso de estabilización de la superficie de ZnO ( $000\bar{1}$ ) con la adición de una vacancia de oxígeno y con periodicidad de  $(1 \times 3)$  y  $(2 \times 2)$ ..... 46
15. Comparación de energías mediante el formalismo de la energía de formación de superficie..... 47
16. Zona de Brillouin de ZnO siendo los círculos los puntos de alta simetría. La zona sombreada es la celda unidad primitiva de la primera zona de Brillouin. Imagen sacada de Kobayashi (2009.)..... 47
17. Representación de los puntos de alta simetría donde se adsorbió diferentes metales de transición en la superficie de ZnO ( $000\bar{1}$ ) para obtener la superficie más estable con un solo átomo adsorbido. .... 48
18. Superficie de Ru/ZnO ( $000\bar{1}$ ) a) sin momento magnético y b) con momento magnético inducido..... 49
19. Representación gráfica del proceso de generación de diferentes superficies de ZnO ( $000\bar{1}$ ) con un solo átomo adsorbido, replicando la parte experimental. a) Imagen lateral de la superficie de ZnO ( $000\bar{1}$ ). Superficie con el átomo de un metal de transición conmutado con un átomo de zinc. c) Superficie después de que el átomo de zinc fuera liberado de la superficie..... 49
20. Superficie de ZnO ( $000\bar{1}$ ) con átomo de Pt adsorbido en un puente entre un átomo de oxígeno y la vacancia de oxígeno. a) Vista superior y b) vista lateral de la superficie..... 50
21. Vista de las tres superficies obtenidas después de modificar la superficie de Pt8/ZnO ( $000\bar{1}$ ). a) Superficie original de Pt8/ZnO ( $000\bar{1}$ ). b) Superficie con dos átomos intercambiados. c) Superficie con una vacancia de zinc..... 50
22. Comparación de energías de la formación de la superficie reconstruida de Pt8/ZnO ( $000\bar{1}$ ) (verde), con el átomo platino intercambiado con un átomo de zinc (azul), con una vacancia de zinc (rojo) y la superficie Pt8/ZnO  $(2 \times 2)$  limpia (morado)..... 51
23. Superficie de ZnO ( $000\bar{1}$ ) con un átomo de platino adsorbido en la vacancia de oxígeno. a) Vista superior y b) vista lateral de la superficie con un átomo de platino reemplazando la vacancia de oxígeno. .... 52
24. Vista de las tres superficies obtenidas después de modificar la superficie de ZnO ( $000\bar{1}$ ) al adsorberle un solo átomo de Pt a) en la vacancia de oxígeno; b) posteriormente conmutar ese átomo con un átomo de zinc; y c) generación de una vacancia de zinc con el átomo intercambiado..... 52
25. Comparación de energías de formación de la superficie reconstruida de ZnO ( $000\bar{1}$ ) con un átomo de Pt adsorbido en la vacancia de oxígeno (verde), con el átomo de Pt intercambiado con un átomo de Zn (azul), con una vacancia de Zn (rojo) y la superficie  $(2 \times 2)$  limpia (morada). .... 53

26. Isosuperficies de las dos superficies de Pt/ZnO ( $000\bar{1}$ ). a) Superficie don el átomo de Pt se adsorbió en un puente entre un átomo de oxígeno y la vacancia de oxígeno, donde el Pt está pintado de verde con un punto azul direccionado a la vacancia de oxígeno. b) Superficie con el Pt adsorbido en la vacancia de oxígeno con un potencial electrostático más positivo que su análogo localizado a la izquierda..... 53
27. Isosuperficie de CO<sub>2</sub>. ..... 54
28. Representación de las tres superficies obtenidas después de modificar la superficie de ZnO ( $000\bar{1}$ ) al adsorberle un átomo de Pd a) en una posición FCC; b) superficie con el átomo de Pd conmutado con un átomo de Zn y c) la superficie Pd1/ZnO ( $000\bar{1}$ ) con una vacancia de zinc..... 54
29. Comparación de energías de formación de la superficie reconstruida de Pd1/ZnO ( $000\bar{1}$ ) (verde), con el átomo de Pd intercambiado con un átomo de Zn (azul), con una vacancia de zinc (rojo) y la superficie de ( $2 \times 2$ ) limpia (morado). ..... 55
30. Superficies obtenidas después de modificar la superficie de ZnO ( $000\bar{1}$ ) al adsorberle un átomo de Pd a) en un puente entre un átomo de O y una vacancia de oxígeno; b) superficie con un átomo de Zn intercambiado con el átomo de Pd, y c) la superficie con una vacancia de Zn. .... 56
31. Comparación de energías de formación de la superficie reconstruida de Pd8/ZnO ( $000\bar{1}$ ) (verde), con el átomo de Pd intercambiado con un átomo de Zn (azul), con una vacancia de Zn (rojo) y la superficie ( $2 \times 2$ ) limpia (morado). ..... 56
32. Superficies obtenidas después de modificar la superficie de ZnO ( $000\bar{1}$ ) al adsorber un átomo de Pd a) en la vacancia de oxígeno; b) superficie con el átomo de Pd intercambiado con un átomo de Zn; y c) la superficie con una vacancia de Zn. .... 57
33. Comparación de energías de formación de la superficie reconstruida de Pd10/ZnO ( $000\bar{1}$ ) (verde), con el átomo de Pd intercambiado con un átomo de Zn (azul), con una vacancia de Zn (rojo) y la superficie ( $2 \times 2$ ) limpia (morado): ..... 58
34. Isosuperficies de Pd/ZnO ( $000\bar{1}$ ). a) Superficie con el Pd adsorbido en una posición FCC que cuenta con un potencial similar a la superficie a la derecha; b) donde su sitio de adsorción fue la vacancia de oxígeno indicándonos que esa región tiene más probabilidad de adsorber moléculas con carga electronegativa. c) Isosuperficie con un potencial más neutro de las tres superficies estables encontradas. .... 58
35. Superficies obtenidas después de modificar la superficie de ZnO ( $000\bar{1}$ ) al adsorberle un átomo de rodio a) en una posición FCC; b) superficie con el átomo de rodio intercambiado con un átomo de zinc; y c) la superficie con una vacancia de zinc..... 59
36. Comparación de energías de la formación de la superficie reconstruida de Rh/ZnO ( $000\bar{1}$ ) en una posición FCC (verde), con el átomo de Rh intercambiado con un átomo de Zn (azul), con una vacancia de Zn (rojo) y la superficie ( $2 \times 2$ ) limpia (morado). ..... 60

37. Isosuperficie de Rh/ZnO ( $000\bar{1}$ ). El átomo de Rh se encuentra del lado derecho de la vacancia de oxígeno y su potencial electrostático del Rh no es tan positivo como se encontró previamente en la estructura de Pd1/ZnO ( $000\bar{1}$ ) que tiene el átomo de Pd en la misma posición. .... 60
38. Representación de las tres superficies obtenidas después de modificar la superficie Ru/ZnO ( $000\bar{1}$ ), a) el átomo de Rh en medio de dos átomos de oxígeno; b) superficie con el átomo de Rh conmutado con un átomo de Zn; y c) la liberación del átomo de Zn conmutado. .... 61
39. Comparación de energías de formación de la superficie reconstruida de ZnO ( $000\bar{1}$ ) con un átomo de Ru adsorbido entre dos átomos de oxígeno (verde), con el átomo de Ru intercambiado con un átomo de Zn (azul), sin el átomo de Zn conmutado (rojo) y la superficie ( $2 \times 2$ ) limpia (morado). .... 62
40. Isosuperficie de Ru/ZnO ( $000\bar{1}$ ), siendo la única superficie que se encontró estable con una vacancia de Zn. Sin embargo, su potencial electrostático no es lo suficientemente positivo para adsorber moléculas con cargas electronegativas. .... 62

## Lista de tablas

Tabla	Página
1. Comparación de energías de la superficie de ZnO ( $000\bar{1}$ ) con un solo átomo de diferentes metales de transición adsorbido en la superficie reconstruida, donde se encerraron las superficies que presentaron energías menores a <b>0.1 eV</b> .....	49

## Capítulo 1. Introducción

---

En los últimos años la nanotecnología ha tomado una gran relevancia debido a que las propiedades de los materiales no solo dependen de su composición química, sino que varían dependiendo de sus dimensiones y formas; así como un incremento en sus posibles aplicaciones debido a la facilidad de ajustar sus propiedades (Kasemo, 2017). En el caso particular de los semiconductores, conforme se hacen más pequeños, se debe tomar en cuenta los efectos cuánticos, que, aunque no se presentan en el bulto traen como consecuencia modificaciones en su estructura (reconstrucciones superficiales), sus propiedades electrónicas y sobre todo en la energía de su superficie (Ischenko, 2005).

Entre los campos de estudio de los nanomateriales, los de mayor crecimiento han sido los materiales inteligentes nanoestructurados, que son gobernados por sus propiedades superficiales (Boles, 2016). Este campo ha tenido una constante evolución y expansión, lo que ha contribuido en varias áreas de la tecnología y la ciencia; por ejemplo: los biomateriales, la biotecnología y las tecnologías limpias, entre otras (Mozetič, 2018).

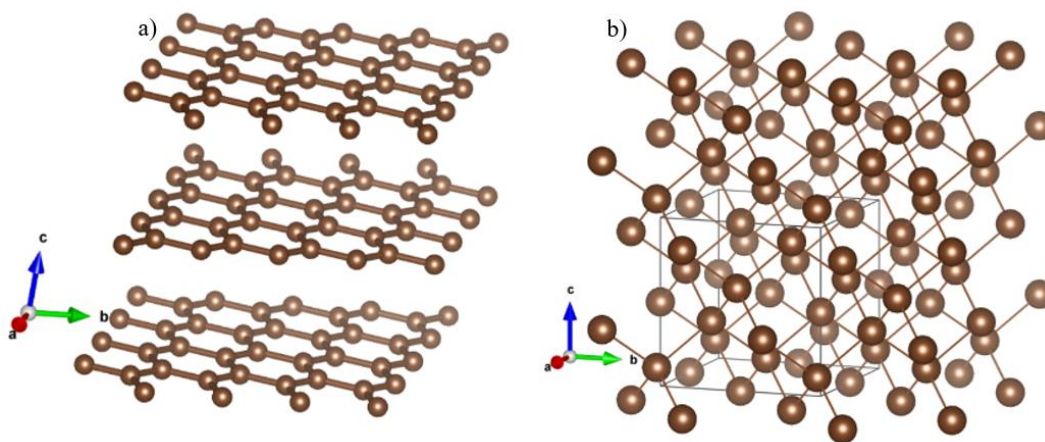
Kasemo (2017) definió que para el estudio de superficies surgen nuevas preguntas tales como: ¿cómo será la nueva superficie?, ¿esta nueva superficie es estable?, ¿es idéntica a otras ya estudiadas?, ¿qué modificaciones presentará esta nueva superficie con respecto a la estructura en bulto? y ¿qué tipo de defectos tiene (vacancias, huecos, deformaciones, dislocaciones, entre otras más)? El ejemplo más conocido es el carbono, el cual tiene diferentes alótopos con diferentes propiedades. El alótropo más conocido del carbono es el grafito, el cual es frágil, opaco y negro; mientras que otra es el diamante, el cual es conocido por tener la estructura cristalina más dura conocida, además de ser transparente. Asimismo, están los nanotubos y el grafeno (**Figura 1**) que tienen la conductividad térmica más alta de todos los materiales conocidos hasta el momento (Chen, 2021).

Varias propiedades presentes en los materiales se deben a su superficie, tales como su capacidad de disolverse y corroerse, la resistencia a las incrustaciones y la hidrofobia (o la hidrofilia) entre otras (Kaur, 2014).

Debido a sus propiedades superficiales los óxidos metálicos son de gran interés, los cuales tienen una gran relevancia en la catálisis heterogénea a escalas industriales (Hossienzadeh, 2019). En particular, el óxido de zinc ha llamado la atención de los investigadores debido a su estabilidad química, su bajo costo, su nula

toxicidad y su amplio espectro de absorción de luz solar, que lo hace ideal para la fotocatalisis (Meyer, 2003).

Las aplicaciones que se han encontrado sobre el óxido de zinc varían según su tamaño y el tipo de estructura, pero en todos los casos se ha encontrado que tiene un buen desempeño (Singh, 2019). Sus propiedades mejoran al adsorberle átomos metálicos, lo cual lleva por nombre catálisis mejorada por un solo átomo, SACs por sus siglas en inglés (Singh, 2019). Siendo el grupo del platino el de más investigación debido a que presentan una mayor actividad catalítica que los demás metales de transición (Wahl, 2013).



**Figura 1** Imagen de diferentes alótropos de carbono a escalas nanométricas. a) Estructura de grafito que es el apilamiento de capas de grafeno, el cual es una monocapa conformada de átomos de carbono en un arreglo hexagonal; y b) la estructura del diamante.

## 1.1 Antecedentes

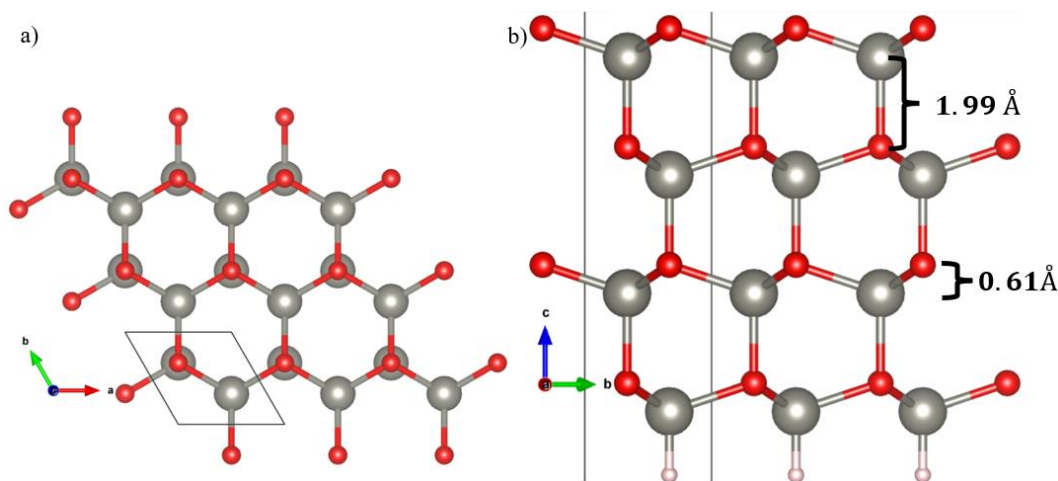
### 1.1.1 Descripción estructural de óxido de zinc

Desde hace siglos, el óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ), ha sido utilizado por los humanos y con el paso del tiempo ha empezado a ser empleado en más aplicaciones debido a su abundancia en la tierra y su bajo costo (Torbrügge, 2009). El  $\text{ZnO}$  es un material inorgánico semiconductor binario II-VI de banda prohibida directa,  $\sim 3.3\text{eV}$ . Se encuentra usualmente como un polvo blanco. Este material presenta enlaces químicos tanto covalentes como iónicos, además, sus aniones y cationes tienen una coordinación cuádruple (Singh, 2019).



Adicionalmente, este material cuenta con un alto potencial de reducción y es fácil de dopar con otros elementos, teniendo una preferencia por los metales de transición debido a su tamaño iónico similar. También es un material piroeléctrico y piezoeléctrico debido a su falta de simetría central lo que le da la capacidad de tener un alto acoplamiento electromecánico (Singh, 2019).

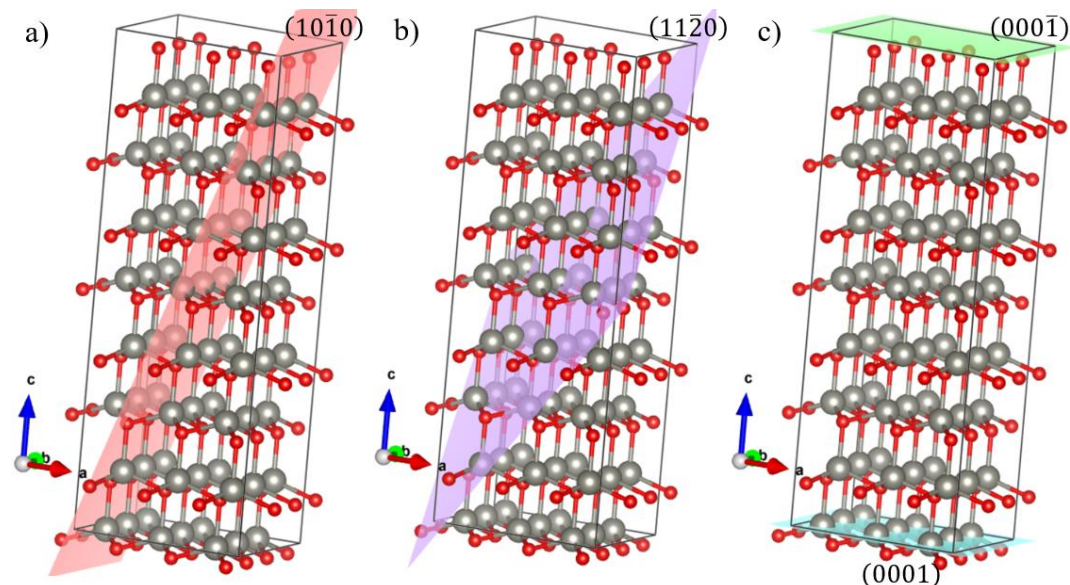
El óxido de zinc es el apilamiento consecutivo de capas hexagonales de óxido y de zinc a lo largo del eje  $c$  con distancias alternantes de  $0.61 \text{ \AA}$  y de  $1.99 \text{ \AA}$  (**Figura 2**). Este tipo de apilamiento es usualmente conocido como tipo wurtzita, con un grupo espacial  $P6_3mc$ , lo que indica que es una celda primitiva que presenta una rotación tornillo (la cual rota seis veces alrededor de su eje  $c$  y tiene tres traslaciones paralelas a este mismo eje). También cuenta con un plano espejo con una normal  $\{100\}$  y un plano de deslizamiento en la dirección  $c$  con una normal de  $\{120\}$ . Además, cada capa tiene cargas opuestas perpendiculares a las superficies de estas, ocasionando que haya un momento dipolar en la misma dirección en cada una de las unidades del material. Las superficies que se caracterizan por tener un momento dipolar son inestables electrostáticamente, por lo que se clasifican como superficies Tasker tipo 3 (Torbrügge, 2009).



**Figura 2** Vista de diferentes direcciones de óxido de zinc: a) vista superior de ZnO; b) vista lateral de ZnO donde se observa el apilamiento de capas de zinc y oxígeno de manera alternada.

Otra manera de describir los planos del óxido de zinc es mediante los cuatro índices de Miller, estos se dividen en dos: los no polares y los polares (Meyer, 2003). En el caso de los no polares se tiene la superficie  $(10\bar{1}0)$ , que es la superficie más estudiada de óxido de zinc para aplicaciones, debido a su estabilidad, y la superficie  $(11\bar{2}0)$ , siendo esta menos estudiada que su contraparte no polar. Para el caso de las

superficies polares hay un mayor enfoque en estabilizarlas para posteriormente aplicarlas debido a las diferentes propiedades que poseen. Las direcciones de estas superficies son  $(0001)$ , que su superficie tiene una terminación de puros átomos de zinc, y la superficie  $(000\bar{1})$  que termina con átomos de oxígeno con carga negativa (Kislov, 2009) (**Figura 3**).



**Figura 3** Vista de los planos que describen la estructura de óxido de zinc: a) superficie no polar  $(10\bar{1}0)$  en color rosa, b) superficie no polar  $(11\bar{2}0)$  en color morado; c) las superficies polares  $(0001)$  color azul y  $(000\bar{1})$  en color verde.

### 1.1.2 Reconstrucciones superficiales de óxido de zinc

Un método para estabilizar las superficies de óxido de zinc es dopándolo con metales de transición para prevenir la recombinación de los portadores de carga del par electrón-hueco. Adicionalmente, este dopaje mejora varias de sus propiedades, entre las cuales están una mayor sensibilidad a gases; ya que este proceso depende principalmente de la variación de los defectos, como es el caso de las vacancias de oxígeno. Entre las propiedades que se ven modificadas al momento de dopar el semiconductor tenemos la banda prohibida, ocasionando diferentes propiedades ópticas y magnéticas; también varía la movilidad de los electrones, afectando la conductividad. Otra de las propiedades que varía y llama la atención, es la presencia del ferromagnetismo a temperaturas ambiente (Singh, 2019).

Por otro parte, el ZnO a escalas nanométricas, es inestable debido al exceso de carga presente en las superficies de este material, sin embargo, su estabilidad logra ser alcanzada si se compensa un cuarto de la carga de la superficie a estabilizar. Existen tres métodos principales para reducir la polaridad de las

superficies empezando por la creación de un estado en la superficie mediante la transferencia intrínseca de cargas negativas del oxígeno al zinc. Este procedimiento es usualmente conocido como metalización el cual consiste en transferir las cargas negativas de una superficie a otra; en nuestro caso se transfiere la carga negativa de los átomos de oxígeno superficiales a la cara con átomos de zinc lo cual conduce a una ocupación parcial de las bandas de energía de la superficie (Torbrügge, 2009).

El segundo método existente es la adsorción de especies cargadas para reducir el estado de oxidación presente en los iones superficiales; en este caso, mediante experimentos de dispersión de átomos de Helio (HAS, por sus siglas en inglés) se ha encontrado la presencia de una capa ordenada de  $H - (1 \times 1)$  sobre las superficies tanto de oxígeno como de zinc tras ser expuestas al hidrógeno. Esta metodología de estabilización mediante la adsorción de hidrógeno a las superficies polares es comúnmente usada. Sin embargo, cálculos de DFT predicen inestabilidad en ambas superficies después de adsorberles hidrógeno, más aún, se encontró una superficie estable y libre de concentraciones de OH en el óxido de zinc  $(1 \times 1)$  con terminación de átomos de oxígeno en condiciones de ultra alto vacío (UHV, por sus siglas en inglés). Esta superficie estable se encontró mediante el uso combinado de la espectroscopia foto electrónica de rayos x (XPS, por sus siglas en inglés), la espectroscopia de pérdida de energía de electrones de alta resolución (HREELS, por sus siglas en inglés) y la difracción de electrones de baja energía (LEED, por sus siglas en inglés) (Torbrügge, 2009).

La tercera técnica utilizada para reducir la carga eléctrica de las superficies de óxido de zinc, para poder obtener estabilidad, es cambiando la estequiometría de la superficie; en otras palabras, induciendo vacancias a la superficie de manera aleatoria. Además, se ha encontrado que las vacancias de oxígeno mejoran considerablemente las propiedades fotocatalíticas mediante el mejoramiento de la adsorción superficial, el aceleramiento de transferencia de carga y la activación molecular (Torbrügge, 2009).

Algunos ejemplos de este nuevo método de estabilización superficial se han encontrado de manera experimental. En el caso de la superficie con terminación de átomos de oxígeno, experimentos de difracción de rayos X de incidencia rasante (GIXD, por sus siglas en inglés) no han encontrado cantidades substanciales de vacancias superficiales. Mientras que, en el lado experimental, si se ha encontrado HAS combinado con difracción de electrones de baja energía) una reconstrucción de óxido de zinc con periodicidad  $(1 \times 3)$  con terminación de átomos de oxígeno. Adicionalmente, mediciones con XPS sugieren que existe una superficie de oxígeno limpia de óxido de zinc con periodicidad  $(1 \times 3)$  con una columna de oxígenos faltantes, pero los cálculos de DFT no pueden explicar cómo se llegó a esta reconstrucción (Torbrügge, 2009).

Es notable que la falta de congruencia entre los resultados experimentales y la demanda nuevas reconstrucciones de las superficies polares de óxido de zinc.

### 1.1.3 Metales de transición en catalizadores mejorados por un solo átomo

Los procesos catalíticos llegan a formar parte del 80% de los procesos químicos, y estos a su vez son usados en diferentes áreas que van desde la farmacia, la industria, el medio ambiente, la tecnología, entre otras. Por consecuencia crear catalizadores más eficientes y baratos es de gran importancia (Gawande, 2020).

Por una parte, los metales han demostrado tener un papel principal en la catálisis por lo que se han buscado diferentes maneras de maximizar sus propiedades. Entre ellos ha resaltado la investigación en metales de transición, que han ido reduciendo su tamaño hasta llegar a un solo átomo; con esto sus propiedades se ven modificadas. Entre estas propiedades se encuentra su actividad catalítica debido a su baja coordinación, el incremento de la energía de la superficie debido a la reducción de tamaño, los efectos cuánticos que se encuentran a escalas nanométricas y la mejorada interacción metal-soporte; así como también combinar las propiedades de la catálisis heterogénea y homogénea. Usar solo un átomo en los procesos catalíticos tiene por nombre catalizadores mejorados por un solo átomo 'single-atom catalysts' (Gawande, 2021).

Entre las principales áreas de aplicación del catalizador de un solo átomo con mejor desempeño se encuentran la oxidación de CO, reacción de intercambio de agua y gas, hidrogenación selectiva, y oxigenación selectiva. Todo a un costo bajo debido a la reducción de material. Un ejemplo de esto son los SACs de Pt que muestran una mejora en su actividad catalítica de hasta 10 veces en comparación con los catalizadores comerciales de Pt/C. También se ha encontrado que los átomos aislados y dispersados en un soporte proporciona una activación de sitios más uniformes y definida (Liu, 2017).

Debido a su estructura los SACs por si solos tienden a aglomerarse formando diferentes nanopartículas para estabilizarse; para evitar este fenómeno suelen colocarse en bases de metal de las cuales se ven beneficiadas debido al mejoramiento de algunas de sus propiedades como una mayor selectividad en las reacciones y/o la aparición de nuevas propiedades como el ferromagnetismo (Singh, 2019). Entre las bases más empleadas están los óxidos metálicos debido a que estas suelen presentar defectos de oxígenos, siendo estos una de las maneras más efectivas de atrapar SACs y así evitar su segregación debido a su

fuerte energía de enlace (Zhang, 2020). Asimismo, los defectos de oxígeno en las bases junto con los SACs suelen ser sitios activos y regular la actividad catalítica, así como su selectividad (Pearton, 2007).

Alguno de los SACs más empleados son los metales de transición, sobre todo los que pertenecen al grupo del Pt. Chianelli et al. (2009) propusieron que un buen catalizador posee metales cuyo calor de formación es lo suficientemente fuerte para adsorber una molécula orgánica, pero que pueda liberar H<sub>2</sub>S después de la desulfuración. Entre los elementos que presentan estas características son el platino, paladio, rodio y rutenio (Chianelli, 2009; Singh, 2019).

#### 1.1.4 Aplicaciones de la superficie de óxido zinc

Alguno de los principales usos que se le ha dado al óxido de zinc dopado con metales de transición es en los sistemas de electricidad, las cuales dependen de un anillo principal para su correcto funcionamiento y para que esto ocurra necesita un sistema de aislamiento (Wang, 2021). Sin embargo, en estos sistemas a veces se presentan fallas y/o sobrecalentamientos ocasionando que en el aire que rodea el anillo se generen diversos gases como ozono (O<sub>3</sub>) y dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>). Estos a su vez causan cortes de energía. Por lo que se ha buscado una manera de medir la cantidad presente de estos gases en el aire y así evitar daños al equipo (Wang, 2021). Los nanosensores son una propuesta para la detección de gases debido a su alta selectividad y bajo costo. Un ejemplo de esto es la monocapa de ZnO dopada con Ni estudiada por Han y Lee, que encontró que el níquel promovió las reacciones químicas y mejoró su capacidad de adsorción (Wang, 2021). Otros de los gases que se ha encontrado que el óxido de zinc suele atrapar con facilidad en su superficie son el benceno (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) y el tolueno (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>) (Chen, 2021).

Otras de las áreas en que ha presentado más investigación del ZnO, debido a su actividad catalítica, es en el medio ambiente, esto es debido a los excesivos gases tóxicos como el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) (Xiao, 2013). Algo que se ha buscado con este compuesto es reducirlo para poder emplearlo como combustible y, de cierta manera, poder reutilizarlo en vez de que siga dañando el medio ambiente. De los compuestos utilizados para la captura y reducción del CO<sub>2</sub> es el óxido de zinc dopado con Cu ó Ag (Xiao, 2012; Xiao, 2013). Para el caso del ZnO dopado con cobre, se vio mejorada la actividad catalítica debido a que solo una pequeña parte de la superficie del Cu presenta sitios activos; mientras que ZnO dopado con Cu aumento sus vacancias de oxígeno, y a su vez aumento los sitios activos de óxido de zinc (Xiao, 2012). De igual manera, en el ZnO dopado con Ag, su capacidad de adsorber y reducir el dióxido de carbono fue mejor que los resultados obtenidos por separado. Sin embargo, tanto el cobre como la plata no se

caracterizan por ser materiales con una alta actividad catalítica en comparación con los metales pertenecientes al grupo de platino (Xiao, 2013; Xiao, 2012).

## 1.2 Justificación

El óxido de zinc es uno de los materiales más empleados en la industria debido a su bajo costo, así como su alta actividad catalítica heterogénea; sin embargo ha presentado problemas en la parte de estabilización de sus superficies a escalas nanométricas debido a su exceso de carga. Adicionalmente, la superficie  $(000\bar{1})$  de óxido de zinc es una de las menos estudiadas de las cuatro superficies que conforman el compuesto. Por lo que el proceso de estabilización de esta superficie abre una nueva área de trabajo.

Entre esta nueva área de trabajo se encuentra también el proceso de mejora de las propiedades del óxido de zinc a la mano de su estabilización, y ahí es donde los SACs de metales de transición han demostrado que reducen la carga eléctrica de la superficie, así como la actividad catalítica e introducen un momento magnético a la superficie.

## 1.3 Hipótesis

La superficie  $(000\bar{1})$  reconstruida de óxido de zinc con terminación de átomos de oxígeno presenta una mayor actividad catalítica cuando se le adsorben un solo átomo de metal de transición.

## 1.4 Objetivos

### 1.4.1 Objetivo general

Encontrar la reconstrucción superficial más estable de óxido de zinc  $(000\bar{1}) - O$  para posteriormente adsorberle metales de transición no magnéticos para mejorar su actividad catalítica.

Los objetivos son las metas del conocimiento que se pretenden alcanzar, a qué resultados se quiere llegar. Es decir, son el destino

Los errores más comunes en la definición de los objetivos son:

#### 1.4.2 Objetivos específicos

- Encontrar la reconstrucción de la superficie de óxido de zinc ( $000\bar{1}$ ) –  $O$  para las periodicidades  $(2 \times 2)$  y  $(1 \times 3)$ .
- Lograr estructuras estables con diferentes metales de transición no magnéticos (Pd, Pt, Rh y Ru) en la superficie ( $000\bar{1}$ ).
- Comparar las propiedades catalíticas de las estructuras reconstruidas con y sin metales de transición no magnéticos adsorbidos.

## Capítulo 2. Marco teórico

---

El físico Erwin Schrödinger desarrolló una ecuación que indicaba que un sistema cuántico es descrito mediante una ecuación diferencial parcial el cual contiene funciones de onda (Griffiths, 1995). De este descubrimiento, Hartree determinó que los electrones se encontraban en nubes de carga más que en orbitales bien definidos como Bohr propuso, esto permitió escribir la carga de densidad de un electrón como

$$\rho(\vec{r}) = -e|\psi(\vec{r})|^2, \quad (1)$$

donde la ecuación de Schrödinger en notación de Dirac está dada por

$$\hat{x}|\psi\rangle = \varepsilon|\psi\rangle; \quad (2)$$

Siendo el Hamiltoniano  $\hat{x}$  un operador para un sistema de núcleos y electrones descrito por los vectores posición  $\vec{R}_I$  y  $\vec{r}_i$ , respectivamente. Este operador está dado por:

$$\hat{x} = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_I \frac{\nabla_I^2}{M_I} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}. \quad (3)$$

En la ecuación (3),  $M_I$  es la masa del núcleo  $I$ , y  $Z_I$  es el número atómico del núcleo  $I$ . Los operadores laplacianos  $\nabla_i^2$  y  $\nabla_I^2$  son las diferenciales con respecto a las coordenadas del electrón  $i$  y el núcleo  $I$ . El primer término de la ecuación (3) es la energía cinética de los electrones; el segundo término es la interacción núcleo-electrón; el tercer término representa la interacción de Coulomb entre electrones; el cuarto término representa la energía cinética del núcleo y el último término representa la interacción de Coulomb entre núcleos.

Usando la aproximación de Born-Oppenheimer, donde se asume que la masa del núcleo es mucho mayor a la del electrón, el término de la energía cinética del núcleo tiende a cero como se observa en la ecuación (4). Así como también la interacción de Coulomb entre núcleos se considera una constante si se asume que las posiciones del núcleo son parámetros.



$$M_I \gg m_e \Rightarrow \frac{\hbar^2}{2} \sum_I \frac{\nabla_I^2}{M_I} \rightarrow 0 \quad y \quad (4)$$

$$\frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \rightarrow C . \quad (5)$$

Esto da como resultado un Hamiltoniano, que describe el movimiento de N electrones en un campo de M cargas puntuales

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} &= \frac{-\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^M \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \\ &= T_e(\vec{r}) + V_{Ne}(\vec{r}; \vec{R}) + V_{ee}(\vec{r}) . \end{aligned} \quad (6)$$

Lo que se busca obtener de la ecuación de Schrödinger es la energía de menor valor del sistema cuántico conocida como el estado base, pero esta ecuación es complicada de resolver por métodos analíticos, entonces se usan aproximaciones. El método variacional es un conjunto de pasos a seguir para verificar que la energía aproximada obtenida es certeramente la de menor valor (Szabo, 1996).

El principio variacional consiste en tener un Hamiltoniano dado con funciones o valores propios desconocidos, se propone una función de onda aproximada  $\Phi$  en términos de un número dado de parámetros para obtener una solución aproximada. Este método establece que el eigenvalor de la energía obtenido es mayor o igual al valor esperado de la energía del estado base.

$$E_\Phi \geq E_0 \quad (7)$$

$$\Phi = \psi \quad (8)$$

Y al momento de mejorar  $\Phi$ ,  $E_\Phi$  se acercará más al valor del estado base. Esto es posible mediante la proposición de un gran número de  $\Phi$  y elegir la función que proporcione el valor más pequeño de energía. Después probar un número infinito de funciones prueba mediante la introducción de un conjunto de parámetros  $\{\alpha\}$  tal que

$$\Phi = \Phi(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n) . \quad (9)$$

Y, de acuerdo con el principio variacional,

$$E_{\Phi}(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n) \geq E_0 \quad \text{y} \quad (10)$$

$$\left. \frac{\partial E}{\partial \alpha} \right|_{\alpha} = 0. \quad (11)$$

## 2.1 Aproximación de Hartree

Además, de haber determinado que los electrones se distribuyen en nubes más que en orbitales, Hartree también propuso un sistema de ecuaciones que simbolizaba el comportamiento de la distribución de carga de varios electrones interactuando entre ellos; este sistema está dado por la ecuación (12) para  $N$  eigenfunciones

$$\mathcal{H}_i^{eff} \psi_i(\vec{r}_i) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}_i) \quad \text{con} \quad i = 1, \dots, N; \quad (12)$$

donde el Hamiltoniano efectivo está dado por

$$\mathcal{H}_i^{eff} = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_i[\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N]. \quad (13)$$

En esta expresión, los potenciales de energía se expanden como

$$V_i[\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N] = -\frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{j \neq i} e^2 \int d^3 \vec{r}_j \frac{|\psi_j(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (14)$$

Las ecuaciones de Hartree (eq. 12) están acopladas de tal manera que la solución de la ecuación  $i$  entra en la ecuación  $j$  y viceversa. La solución a estas ecuaciones es encontrada mediante las ecuaciones  $\psi_i$  y  $\psi_j$  la cual es usada para calcular la energía potencial de cada electrón, es decir obtener  $V_j[\psi_i]$  y  $V_i[\psi_j]$ . Posteriormente, se vuelven a calcular las energías potenciales usando nuevas y mejoradas funciones de onda  $\psi_i$ .

El proceso iterativo mencionado se repite hasta que las funciones iniciales y las obtenidas coincidan hasta cierto grado de precisión. Una limitante del método de Hartree es que no toma en cuenta el espín de los electrones.

Una función de onda de  $N$  electrones se puede aproximar como el producto de Hartree

$$\Psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) = \psi(\vec{r}_1)\psi(\vec{r}_2) \dots \psi(\vec{r}_N), \quad (15)$$

donde  $\psi(\vec{r}_i)$  es la función de un orbital de un electrón la cual debe ser ortonormal, es decir:

$$\int d^3\vec{r} \psi_i^*(\vec{r})\psi_j(\vec{r}) = \langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (16)$$

La ecuación (15) es completamente separable, pero sería exacta solo si el Hamiltoniano es la suma de los términos que dependen de un electrón, pero ese no es el caso debido a la mutua repulsión de los electrones. Como consecuencia se considera una solución aproximada para la ecuación de Schrödinger de  $N$ -partículas, optimizada de acuerdo con el principio variacional. Lo que implica minimizar el radio de integrales y, como resultado, la energía variacional dada por la ecuación (17) (Koch, 2001)

$$\varepsilon = \frac{\int \dots \int d^3\vec{r}_1 \dots d^3\vec{r}_N \Psi^* \kappa \Psi}{\int \dots \int d^3\vec{r}_1 \dots d^3\vec{r}_N |\Psi|^2} = \frac{\langle \Psi | \kappa | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (17)$$

lo cual proporciona una aproximación por el límite superior del valor exacto del estado base de la energía

$$\varepsilon \geq E_0. \quad (18)$$

Escribiendo la ecuación (17) con mayor detalle en los orbitales  $\Psi$  y el Hamiltoniano  $\kappa$  se tiene:

$$\varepsilon = \sum_i \left\langle \psi_1 \psi_2 \dots \psi_N \left| \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right\} \right| \psi_1 \psi_2 \dots \psi_N \right\rangle + \sum_{i>j} \left\langle \psi_1 \psi_2 \dots \psi_N \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \psi_1 \psi_2 \dots \psi_N \right\rangle, \quad (19)$$

aquí se separan los términos donde se tienen contribuciones de un solo electrón y los que tienen contribuciones de dos electrones. Las integrales de un solo electrón son conocidas como las integrales del núcleo dadas por la ecuación

$$\mathcal{H}_i = \int \int d^3\vec{r} \psi_i^*(\vec{r}) \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right\} \psi_i(\vec{r}). \quad (20)$$

Las integrales de dos electrones, (llamadas las integrales de Coulomb), representan las interacciones electrostáticas de las cargas de los electrones dentro de la nube y están dadas por:

$$J_{ij} = \int \int d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \frac{|\psi_i(\vec{r})|^2 |\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (21)$$

Ahora se aplica el principio variacional manteniendo las condiciones de normalización de las N funciones. Sabiendo que un problema con mínimo condicional es equivalente a un problema incondicional mediante el uso del Lagrangiano. Los términos  $\psi_i$  y  $\psi_i^*$  son considerados como variables independientes del funcional

$$\mathcal{L}[\psi_i \cdots \psi_N, \psi_i^* \cdots \psi_N^*] = \varepsilon[\psi_i \cdots \psi_N, \psi_i^* \cdots \psi_N^*] - \sum_{i=1}^N \epsilon_i \langle \psi_i | \psi_i \rangle. \quad (22)$$

Expresando el Lagrangiano en términos de las integrales obtenidas de las ecuaciones (16), (20) y (21)

$$\mathcal{L}[\psi, \psi^*] = \sum_i \int d^3\vec{r} \psi_i^*(\vec{r}) \left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r} + \sum_{j \neq i} d^3\vec{r}' \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \epsilon_i \right\} \psi_i(\vec{r}), \quad (23)$$

la variación de  $\mathcal{L}[\psi, \psi^*]$  en términos de todas las funciones de los orbitales  $\psi_i$  y  $\psi_i^*$  esta dada por:

$$\delta \mathcal{L} = \sum_i \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_i} \delta \psi_i + \sum_i \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_i^*} \delta \psi_i^* = 0 \quad (24)$$

debido a que el mínimo en el Lagrangiano es incondicional, el resultado debe ser igual para todas las variaciones de  $\delta \psi_i$  y  $\delta \psi_i^*$ . Esto solo es posible si y solo si cada uno de los coeficientes de estas variaciones se desvanecen, es decir:

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_i} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_i^*} = 0; \quad i = 1 \dots N. \quad (25)$$

Aplicando el condicional  $\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_k^*} = 0$  al término  $i = k$  a la ecuación (23) se obtienen las ecuaciones de Hartree

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r} + \sum_{j \neq k} \int d^3 \vec{r}' \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right\} \psi_k(\vec{r}) = \epsilon_k \psi_k(\vec{r}); \quad k = 1 \dots N. \quad (26)$$

## 2.2 Aproximación de Hartree-Fock

La teoría de Hartree-Fock consiste en describir un sistema cuántico en el cual los electrones no interactúan entre ellos lo que permite separar el Hamiltoniano. Es decir, la función de onda electrónica total del sistema ( $\psi_{elec}$ ) es el producto de  $N$  funciones de ondas (Blinder, 2019)

$$\psi_{elec} = \chi_1(\vec{x}_1) \chi_2(\vec{x}_2) \dots \chi_N(\vec{x}_N), \quad (27)$$

esta aproximación a pesar de simplificar la ecuación de Schrödinger de muchos cuerpos no cumple con el principio de anti-simetría que indica que dos partículas idénticas no pueden existir simultáneamente en el mismo estado. Siendo  $\chi(\vec{x})$  una función de onda de un orbital de spin donde  $\vec{x}$  conforma las coordenadas de espacio y del espín  $\vec{x} = \{\vec{r}, \omega\}$ .

Para satisfacer el principio de antisimetría se aproxima la función de onda de  $N$  electrones por un producto antisimétrico de  $N$  funciones de onda. Es decir

$$\psi_0 \approx \Phi \rightarrow \text{determinante de Slatter} \quad (28)$$

$$\Phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_1(\vec{x}_2) & \dots & \chi_1(\vec{x}_N) \\ \chi_2(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_2) & \dots & \chi_2(\vec{x}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_N(\vec{x}_1) & \chi_N(\vec{x}_2) & \dots & \chi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix}; \quad (29)$$

el cual cuenta con la propiedad de antisimetría, es decir si intercambiamos dos filas del determinante (intercambiar las coordenadas de dos electrones) el signo del determinante cambia

$$\Phi_{SD}(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_i, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_N) = -\Phi_{SD}(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_i, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_N). \quad (30)$$

Así que el determinante está dado por:

$$\Phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det\{\chi_1(\vec{x}_1), \chi_2(\vec{x}_2), \dots, \chi_N(\vec{x}_N)\}. \quad (31)$$

Las funciones  $\chi_i(\vec{x}_i)$  se conocen como orbitales de espín y contiene tanto la parte espacial como al espín ( $\alpha(\omega)$ ).

$$\chi_i(\vec{x}_i) = \phi(\vec{r})\alpha(\omega). \quad (32)$$

Las funciones de espín son ortonormales y, de igual manera, se eligen los orbitales del espín de tal manera que sean ortonormales

$$\int \chi_i^*(\vec{x})\chi_j(\vec{x}) = \langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (33)$$

El principal problema de tener un sistema de muchos electrones es que cada uno de estos siente el efecto de los demás en forma promedio, por lo que

$$E_{HF} \geq E_0. \quad (34)$$

Posteriormente se usa el principio variacional

$$E_{HF} = \min_{\Phi_{SD} \rightarrow \mu} E[\Phi_N], \quad (35)$$

donde se presenta el problema de encontrar un conjunto de parámetros para  $\min\langle \tilde{\Phi} | \mathcal{H} | \tilde{\Phi} \rangle$  siendo  $|\tilde{\Phi}\rangle$  una función compleja que sólo permite variaciones lineales; además de que debe ser ortonormalizado  $\langle \tilde{\Phi} | \tilde{\Phi} \rangle = 1$  y está dada por:

$$|\tilde{\Phi}\rangle = \sum_{i=1}^N c_i |\psi_i\rangle. \quad (36)$$

Igual que la aproximación de Hartree, esta ecuación se resuelve usando multiplicadores de Lagrange

$$\mathcal{L}(c_i, \dots, c_k, E) = \langle \tilde{\Phi} | \mathcal{H} | \tilde{\Phi} \rangle - E \left( \sum_i c_i^2 - 1 \right) = \sum_{i,j} c_i c_j \mathcal{K}_{ij} E \left( \sum_i c_i^2 - 1 \right), \quad (37)$$

donde el coeficiente de Lagrange está definido como

$$E \left( \sum_i c_i^2 - 1 \right) = 0. \quad (38)$$

Siguiendo el mismo procedimiento aplicado en las ecuaciones de Hartree para obtener el mínimo de las variaciones de los multiplicadores de Lagrange

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial c_k} = \sum_j c_j \mathcal{K}_{kj} + \sum_i c_i \mathcal{K}_{ik} - 2E c_k = 0. \quad (39)$$

La energía aproximada de Hartree-Fock está dada por

$$E_{HF} = \langle \tilde{\Phi}_{SD} | \mathcal{H} | \tilde{\Phi}_{SD} \rangle = \sum_i^N \langle i | \mathcal{H} | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N [\langle ii | jj \rangle - \langle ij | ji \rangle] \quad (40)$$

se expanden los últimos términos de la ecuación (40), que describen el comportamiento de un electrón y la interacción entre dos electrones respectivamente

$$\langle i | \mathcal{H} | i \rangle = \chi_1^*(\vec{x}_1) \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z_A}{r_{iA}} \right\} \chi_1(\vec{x}_1) d\vec{x}_i. \quad (41)$$

Mientras que, para la interacción entre dos electrones, se separa en la energía de Coulomb

$$\langle ii | jj \rangle = \iint |\chi_i(\vec{x}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\chi_j(\vec{x}_2)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \quad \text{y} \quad (42)$$

en la energía de intercambio

$$\langle ij|ji \rangle = \iint \chi_i(\vec{x}_1)\chi_j^*(\vec{x}_1)\frac{1}{r_{12}}\chi_j(\vec{x}_2)\chi_i^*(\vec{x}_2)d\vec{x}_1d\vec{x}_2 \quad (43)$$

Hartree-Fock proporciona la energía de los orbitales mediante la adición de un potencial electrostático, para estas ecuaciones se utiliza el operador de Fock, que es igual al Hamiltoniano más la adición del operador de Coulomb y del operador de intercambio

$$\hat{f}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + V_{HF}(i), \quad (44)$$

donde el nuevo operador agregado es expresado de la siguiente manera:

$$V_{HF}(\vec{x}_i) = \sum_j^N \langle \hat{j}_j | \vec{x}_i \rangle - \hat{k}_j(\vec{x}_i) \quad (45)$$

donde la función  $\hat{j}_j$  representa el potencial que un electrón en la posición  $\vec{x}_i$  experimenta debido al promedio de la distribución de carga de otro electrón en un orbital de espín  $\chi_j$ , conocido como el operador de Coulomb y en términos de integrales es: (Koch, 2001)

$$\hat{j}_j(\vec{x}_i) = \int |\chi_j(\vec{x}_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} d\vec{x}_2. \quad (46)$$

La parte no local del potencial de Hartree-Fock, conocido como el operador de intercambio, es:

$$\hat{k}_j(\vec{x}_1)\chi_i(\vec{x}_1) = \int \chi_j^*(\vec{x}_2)\frac{1}{r_{12}}\chi_i(\vec{x}_2)d\vec{x}_2\chi_j(\vec{x}_1). \quad (47)$$

### 2.3 Correlación electrónica

Mientras que la energía del estado base obtenida de la solución de la ecuación de Schrödinger incluye un sistema de electrones interactuantes, la energía obtenida mediante las ecuaciones de Hartree-Fock



solamente describe que los electrones sienten el efecto de los demás de manera promedio, sin tener en cuenta todas las interacciones de electrones (Koch, 2001).

Como consecuencia, se genera la energía de correlación, la cual relaciona la energía del estado base y la energía de Hartree-Fock. Esta es causada principalmente por la repulsión instantánea de los electrones, la cual no es tomada en cuenta en el potencial efectivo de Hartree-Fock

$$E_0^{HF} = E_0 - E_{HF}, \quad (48)$$

con el condicional

$$|E_0| \geq |E_{HF}|. \quad (49)$$

La energía de correlación se generó debido a que, en el cálculo de las ecuaciones de Hartree-Fock, los electrones se acercan demasiado entre ellos ya que la interacción electrostática se trata de forma promedio. En consecuencia, el término de repulsión electrostática es demasiado grande lo que hace que  $E^{HF}$  este muy por encima del estado base (Koch, 2001).

La correlación electrónica está dividida en dinámica y estática, las cuales tienen las siguientes características:

- Correlación electrónica dinámica: directamente relacionada con el término  $\frac{1}{r_{12}}$  que controla la repulsión entre dos electrones en el Hamiltoniano. Se le dio este nombre porque está relacionada con el movimiento de los electrones individuales y es un efecto de corto alcance (Koch, 2001).
- Correlación electrónica estática: se relaciona con el hecho de que en ciertas circunstancias el determinante de Slater  $\Phi_{SD}$  no es una buena aproximación el estado base porque hay otros determinantes de Slater con energía comparable (Koch, 2001).

El operador de Fock  $\hat{f}$  es un operador mono-electrónico lo que ocasiona que las ecuaciones describan un sistema de N electrones no interactuantes entre ellos pero que experimentan un potencial efectivo  $V_{HF}$ .

## 2.4 Densidad electrónica

Debido a estas inexactitudes de las ecuaciones de Hartree-Fock se decidió buscar una nueva alternativa, en este caso usar la densidad electrónica  $\rho(\vec{r})$  como sustitución de la función de onda debido a que esta se obtiene de manera experimental. La densidad electrónica está definida por:

$$\rho(\vec{r}) = N \sum_{\omega_1} \dots \sum_{\omega_N} \iint \dots \int |\psi(\vec{r}_1, \omega_1, \vec{x}_2, \omega_2, \dots, \vec{x}_N, \omega_N)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2, \dots, d\vec{r}_N. \quad (50)$$

La densidad electrónica  $\rho(\vec{r})$  determina la probabilidad de encontrar cualquiera de los  $N$  electrones dentro del elemento de volumen  $d\vec{r}_i$  con espín arbitrario mientras que los otros  $N - 1$  electrones tienen posiciones arbitrarias y espines en el estado  $\psi$ . Como los electrones son indistinguibles, la densidad es la probabilidad de encontrar cualquier electrón en cierta posición dentro de  $d\vec{r}_i$  multiplicada  $N$  veces.

Para cualquier átomo en el espacio,  $\rho(\vec{r})$  tiene un máximo con un valor finito debido a las fuerzas atractivas consecuencia de la carga positiva de los núcleos. Estos picos son consecuencia de la singularidad  $-\frac{Z_A}{r_{iA}}$  por parte del Hamiltoniano cuando  $r_{iA} \rightarrow 0$  y las propiedades de estos picos están relacionados con la carga nuclear  $Z$  de acuerdo con

$$\lim_{r_{iA} \rightarrow 0} \left[ \frac{\partial}{\partial r} + 2Z_A \right] \rho(\vec{r}) = 0. \quad (51)$$

## 2.5 Teoremas de Hohenberg-Kohn

En 1964, Hohenberg y Kohn fundaron la teoría del funcional de densidad como se conoce en la actualidad, Hohenberg y Kohn propusieron dos teoremas conocidos como la prueba de existencia y el principio variacional.

### 2.5.1 Prueba de la existencia

Este teorema prueba que la densidad electrónica determina de manera única el Hamiltoniano y todas las propiedades del sistema y la prueba del teorema, es obtenida mediante la reducción al absurdo.

Comienza con dos potenciales externos que difieren por una constante  $V_{ext}$  y  $V'_{ext}$  que arroja la misma densidad electrónica  $\rho(\vec{r})$  que describe el estado base de un sistema de N partículas. Estos dos potenciales externos forman parte de dos Hamiltonianos cuya única diferencia es el potencial externo (Koch, 2001; Hohenberg, 1964)

$$\hat{\kappa} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} \rightarrow \psi \rightarrow E_0 \quad y \quad \hat{\kappa}' = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}'_{ext} \rightarrow \psi' \rightarrow E'_0. \quad (52)$$

Siendo  $E_0 \neq E'_0$  y que ambas funciones de onda proporcionan la misma densidad electrónica

$$V_{ext} \Rightarrow \hat{\kappa} \Rightarrow \Psi \Rightarrow \rho(\vec{r}) \Leftarrow \Psi' \Leftarrow \hat{\kappa}' \Leftarrow V'_{ext}. \quad (53)$$

Se emplea  $\Psi'$  como función de prueba para el Hamiltoniano  $\hat{\kappa}$ , usando el principio variacional se obtiene

$$E_0 < \langle \Psi' | \hat{\kappa} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{\kappa} | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{\kappa} - \hat{\kappa}' | \Psi' \rangle. \quad (54)$$

Expandiendo la desigualdad, la ecuación (55) se reescribe como

$$E_0 < E'_0 + \langle \Psi' | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} - \hat{T} - \hat{V}_{ee} - \hat{V}'_{ext} | \Psi' \rangle = E'_0 + \langle \Psi' | \hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext} | \Psi' \rangle \quad (55)$$

Lo que conduce a las ecuaciones (56) y (57):

$$E_0 < E'_0 + \int \rho(\vec{r}) \{ \hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext} \} d\vec{r} \quad y \quad (56)$$

$$E'_0 < E_0 - \int \rho(\vec{r}) \{ \hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext} \} d\vec{r}. \quad (57)$$

Después de sumar las ecuaciones (56) y (57) se obtuvo la siguiente desigualdad

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0, \quad (58)$$

de donde se concluyó que no pueden existir dos potenciales externos diferentes que den la misma densidad electrónica del estado base.

La energía del estado base es un funcional de la densidad electrónica del estado base ( $\rho_0$ ) y, asimismo, los componentes individuales que conforman la energía del estado base

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{Ne}[\rho_0], \quad (59)$$

estas componentes individuales se clasifican en aquellas dependientes del sistema y aquellas que son universales; es decir su forma es independiente de N,  $R_A$  y  $Z_A$

$$E_0[\rho_0] = \underbrace{T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0]}_{\substack{\text{componentes} \\ \text{universales}}} + \underbrace{\int \rho_0(\vec{r})V_{Ne}d\vec{r}}_{\substack{\text{componentes} \\ \text{dependientes}}}. \quad (60)$$

De esta división surgió el funcional de Hohenberg-Kohn ( $F_{HK}[\rho_0]$ ):

$$E_0[\rho_0] = F_{HK}[\rho_0] + \int \rho_0(\vec{r})V_{Ne}d\vec{r} = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \int \rho_0(\vec{r})V_{Ne}d\vec{r}. \quad (61)$$

La forma explícita de la energía cinética  $T[\rho]$  y de la interacción electrón-electrón  $E_{ee}[\rho]$  se desconoce, por lo que se reemplazará el funcional de Coulomb que ya se conoce

$$E_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{ncl}[\rho] = J[\rho] + E_{ncl}[\rho]. \quad (62)$$

$E_{ncl}[\rho]$  es una contribución no clásica de la interacción electrón-electrón que contiene todos los efectos de auto interacción de corrección, intercambio y correlación de Coulomb.

### 2.5.2 Principio variacional

Este teorema establece que el funcional de Hohenberg-Kohn da como resultado la energía de menor valor del sistema si y solo si la densidad proporcionada es la densidad del estado base  $\rho_0$ .

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + E_{Ne}[\tilde{\rho}] + E_{ee}[\tilde{\rho}]; \quad (63)$$

donde  $\tilde{\rho}(\vec{r})$  cumple que está asociada a un potencial externo y con las siguientes condiciones de frontera:

$$\tilde{\rho}(\vec{r}) \geq 0 \quad y \quad \int \tilde{\rho}(\vec{r}) d\vec{r} = N. \quad (64)$$

Cada densidad electrónica de prueba arroja su propio Hamiltoniano  $\hat{\mathcal{H}}$  y a su vez proporciona una función de onda propia  $\tilde{\Psi}$ . Lo que genera

$$\langle \tilde{\Psi} | \hat{\mathcal{H}} | \tilde{\Psi} \rangle = T[\tilde{\rho}] + V_{ee}[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(\vec{r}) V_{ext} d\vec{r} = E[\tilde{\rho}] \geq E_0[\rho_0] = \langle \Psi | \hat{\mathcal{H}} | \Psi \rangle. \quad (65)$$

## 2.6 Ecuaciones de Kohn-Sham

Los teoremas proporcionados por Hohenberg-Kohn demuestran la existencia de un funcional universal, pero no detalla cómo se calcula la densidad del estado base. Por lo que Kohn y Sham decidieron que se aproxime la energía cinética en vez de obtener de manera explícita un funcional que la proporcione de manera exacta. Por consiguiente, se empleó la energía cinética de un sistema no interactuante como referencia con la densidad electrónica del sistema real que es interactuante (Koch, 2001):

$$T_S = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle. \quad (66)$$

Para reducir la diferencia entre la energía cinética no interactuante y la energía cinética interactuante introdujeron una separación del funcional  $F[\rho]$ :

$$F[\rho(\vec{r})] = T_S[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})]; \quad (67)$$

donde  $E_{XC}$  es conocido como la energía de intercambio y correlación, la cual contiene todo lo desconocido del Hamiltoniano y está definida cómo

$$E_{XC}[\rho] \equiv (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) = T_C[\rho] + E_{ncl}[\rho]. \quad (68)$$

Por el teorema de Hohenberg-Kohn, la energía total debe ser un funcional de la densidad. De igual manera, la interacción entre el potencial externo es un funcional de la densidad (Koch, 2001).

La diferencia de la energía cinética de la ecuación (68) entre los sistemas de electrones interactuantes y la de los electrones no interactuantes genera el término de correlación. Mientras que la siguiente diferencia es de los términos de intercambio y correlación que surge de considerar la interacción electrón-electrón de forma Coulómbica (Koch, 2001).

Se escribe la expresión de energía de nuestro sistema real en términos de separación descritos en la ecuación (67).

$$\begin{aligned}
[\rho(\vec{r})] &= T_S[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] + E_{Ne}[\rho] \\
&= T_S[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{XC}[\rho] + \int \rho(\vec{r})V_{Ne} d\vec{r} \\
&= -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \iint |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\varphi_j(\vec{r}_2)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\
&\quad + E_{XC}[\rho] - \sum_i^N \int \sum_{iA}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 d\vec{r}_1.
\end{aligned} \tag{69}$$

El objetivo es obtener el mínimo con respecto a la densidad electrónica,  $\rho(\vec{r})$ , del funcional de la energía total del sistema,  $E[\rho(\vec{r})]$ , con la condición de no alterar el número de partículas, es decir  $\int \rho(\vec{r}) dr = N$  (Alvarado, 2020)

$$\frac{\delta}{\delta \rho(\vec{r})} \left[ E[\rho(\vec{r})] - \mu \left( \int \rho(\vec{r}) dr - N \right) \right] = 0, \tag{70}$$

donde  $\mu$  representa la energía que conecta el sistema de electrones no interactuantes con los interactuantes, está dada por (Alvarado, 2020):

$$\mu = \frac{\delta T[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + V_{Ne}(\vec{r}) + J(\vec{r}) + \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(\vec{r})}. \tag{71}$$

El formalismo de Kohn-Sham emplea un modelo de cuasipartículas no interactuantes, por lo que el funcional de energía para este sistema se ve modificado a:

$$E[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})V_{eff}(\vec{r})d\vec{r}, \quad (72)$$

donde  $T_s[\rho(\vec{r})]$  es la energía cinética de las cuasipartículas y  $V_{eff}(\vec{r})$  es el potencial. Este sistema este sujeto a la misma restricción que el sistema real  $\int \rho(\vec{r})d\vec{r} = N$ . Sustituyendo la energía del sistema dada por la ecuación (72) en la ecuación (70) se obtiene:

$$\mu = \frac{\delta T_s[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + V_{eff}(\vec{r}), \quad (73)$$

se iguala el valor de  $\mu$  para el sistema real y para el ficticio y, reagrupando:

$$\frac{\delta T[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta T_s[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\vec{r})} + J(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) = V_{eff}(\vec{r}). \quad (74)$$

De la ecuación (74) se define un nuevo potencial:

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta T[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta T_s[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (75)$$

Por lo que el potencial efectivo está dado por:

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{xc}(\vec{r}) + J(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}). \quad (76)$$

De manera similar a Hartree-Fock, se usa el principio variacional para encontrar  $\varphi_i$  que minimiza la energía bajo el condicional  $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$ , resultando en las ecuaciones:

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + \left[ \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{xc}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \right] \right) \varphi_i = \left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}_1) \right) \varphi_i \quad (77)$$

$$= \varepsilon_i \varphi_i.$$

La ecuación (77) transforma el problema de partículas interactuantes y confinadas en un  $V_{ext}(\vec{r})$  a un sistema artificial de cuasipartículas no interactuantes que se mueven bajo la acción de un  $V_{eff}(\vec{r})$ . La cual se calcula de manera autoconsistente, es decir, con los orbitales de Kohn-Sham se calculan la densidad

electrónica, la densidad electrónica calcula el Hamiltoniano de Kohn-Sham, el Hamiltoniano de Kohn-Sham calcula la nueva densidad electrónica y nuevos orbitales de Kohn-Sham, así de manera repetitiva hasta encontrar el Hamiltoniano de Kohn-Sham que de la solución de los orbitales iniciales (Lee, 2011).

Para utilizar la ecuación de Kohn-Sham, se debe tener una aproximación para el potencial de correlación e intercambio  $V_{XC}$ , las aproximaciones más recurridas en DFT son la aproximación de densidad local (LDA) y la aproximación del gradiente generalizado (GGA).

## 2.7 Teorema de Bloch

Las ecuaciones de Kohn-Sham deben de satisfacer el teorema de Bloch, además de que, en varios casos esto llega a simplificar los cálculos debido a que toma en cuenta la periodicidad del sistema. El teorema de Bloch establece que la función de onda está dada por

$$\psi(\vec{r}) = U_k(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}, \quad (78)$$

donde  $U_k(\vec{r})$  es una función periódica con la misma periodicidad que la red. Si uno no introduce condiciones de límite periódicas en la ecuación original de Schrödinger, los eigenvectores varían a lo largo de la zona de Brillouin (Koch, 2001).

La ecuación de Schrödinger usando el teorema de Bloch está dada por:

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\vec{r}) \right] e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} U_{n,k}(\vec{r}) = E_n(\vec{k}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} U_{n,k}(\vec{r}); \quad (79)$$

donde n es usualmente conocido como índice de banda y describe las posibles degeneraciones de los eigenvalores de  $E_n(\vec{k})$  que es usualmente llamado como estructura de bandas.

Actualmente la elección de los puntos k de la zona de Brillouin está basado en que estos estén igualmente espaciados y centrados en gamma, muestreando la primera zona de Brillouin. Usando las series de Fourier para describir a más detalle la función de onda después de aplicar el teorema de Bloch se obtuvo:



$$\phi_k(\vec{r}) = \sum_G C_{k+G} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}}. \quad (80)$$

Que al aplicarla al funcional de la energía cinética resulta en

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\varphi_G(\vec{r}) = \frac{1}{2}|G|^2\varphi_G(\vec{r}). \quad (81)$$

De esta ecuación se obtiene el valor de la energía de corte

$$E = \frac{1}{2}|G_{max}|^2. \quad (82)$$

## 2.8 Método de la super celda

Cuando la simetría de una estructura se ve afectada mediante la introducción de imperfecciones, o en un sistema no periódico como superficies, moléculas o átomos aislados, se usa el método de la supercelda para recobrar la periodicidad. Este método consiste en introducir un espacio vacío para satisfacer las condiciones de frontera periódicas.

Nuestro sistema se podría describir como una superficie con la adsorción de un átomo aislado representado en una supercelda la cual fue formada mediante el crecimiento de una celda unitaria de ZnO y la introducción de un espacio vacío. El vacío debe tener un tamaño mínimo de 10 Å (en nuestro sistema se empleó un vacío de 16 Å) para evitar interacciones de la superficie con su repetición ortogonal, simulando una superficie expuesta al vacío.

## 2.9 Aproximación de la interacción intercambio-correlación

La teoría del funcional de densidad al ser una aproximación presenta el inconveniente de que la energía de correlación e intercambio no se conoce de manera exacta por lo que se requiere de más aproximaciones para obtener una forma explícita del funcional de correlación e intercambio (Alvarado, 2020).

La energía de correlación se asocia al hecho que los electrones situados en una cierta región del espacio no se mueven independientemente, sino que al ser cargas negativas se repelen entre sí y su movimiento esta de alguna manera correlacionado. Mientras que la energía de intercambio se asocia al principio de exclusión de Pauli, según el cual propone que debe existir una separación espacial entre dos electrones con espines paralelos para impedir que sean encontrados en el mismo estado (Alvarado, 2020).

La energía de intercambio está definida como

$$E_x[n] = \langle \Phi[n] | \hat{V}_{ee} | \Phi[n] \rangle - U[n]; \quad (83)$$

es decir, la repulsión electrón-electrón, evaluada en la función de onda de Kohn-Sham, produce una contribución directa y una contribución de intercambio (Alvarado, 2020).

La energía de correlación está definida como la parte desconocida restante de la energía

$$E_c[n] = F[n] - T_s[n] - U[n] - E_x[n]. \quad (84)$$

Por conveniencia se aproximan los términos de correlación e intercambio juntos como una sola cantidad. La energía de correlación consta de dos contribuciones separadas dadas por:

$$E_c[n] = T_C[n] - U_C[n]; \quad (85)$$

donde  $T_C$  es la contribución cinética a la energía de correlación

$$T_C[n] = T[n] - T_s[n]. \quad (86)$$

Mientras que,  $U_C$  es la contribución potencial a la energía de correlación

$$U_C[n] = V_{ee}[n] - U[n] - E_x[n]. \quad (87)$$

## 2.10 Aproximación de la Densidad Local (LDA)

Cómo se mencionó previamente se requiere de aproximaciones para obtener la energía de correlación e intercambio, siendo la aproximación de densidad local (LDA) la más sencilla (Alvarado, 2020). Se asume que la densidad electrónica es un gas homogéneo de electrones. La energía total de correlación e intercambio está dada por:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) dr . \quad (88)$$

La energía se separa en su energía de correlación y la de intercambio

$$\epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) = \epsilon_c + \epsilon_x . \quad (89)$$

La energía de intercambio se conoce de forma exacta

$$\epsilon_x = -\frac{3e^2}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} n(\vec{r})^{3/4} ; \quad (90)$$

mientras que la energía de correlación no se conoce.

## 2.11 Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA)

Una de las aproximaciones que hay de la interacción intercambio-correlación con un buen grado de precisión es la Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA), la cual consiste en tener en cuenta la falta de uniformidad de la densidad electrónica reemplazándola con una función semi local de la densidad electrónica y de su gradiente (Freyss, 2005).

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d\vec{r} . \quad (91)$$

Donde la función  $f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}))$  es parametrizada en diferentes métodos, siendo uno de los métodos de parametrización más comunes el propuesto por Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE).

## 2.12 Funciones base y ondas planas

Generalmente los sistemas en estado sólido están unidos a condiciones de periodicidad asociados a la red y a los potenciales de interacción, por lo cual se ocupan funciones capaces de poderlas describir de manera más precisa siendo las ondas planas una manera de lograr esto.

Existen tres razones por las cuales se emplean las ondas planas para sistemas cristalinos, empezando porque el teorema de Bloch contiene un factor de onda plana. Otro motivo es que el término de la energía cinética es diagonal a la base, por lo que se usa la transformada rápida de Fourier para realizar cálculos y se escoge el espacio de representación más apropiado para el potencial y para la energía cinética. Finalmente, las ondas planas no están ancladas a un sitio en particular, lo que ocasiona que la descripción de cada punto en el espacio sea con la misma precisión y que no aparezcan fuerzas ficticias debido a la elección de la base de expansión.

Es decir, la función de onda electrónica para un sistema periódico se expresa como una suma de ondas planas. Esta deducción se fundamenta en el teorema de Bloch, el cual establece que la función de onda electrónica para un sistema periódico se escribe como:

$$\psi_i(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} U_i(\vec{r}). \quad (92)$$

La primera parte corresponde a una onda plana con vector de onda  $\vec{k}$ , y  $U_i(\vec{r})$  es una función periódica que se repite de una celda unitaria a otra, y se expande usando un conjunto discreto de ondas planas:

$$U_i(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_G C_{i,G} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}. \quad (93)$$

Donde  $V$  es el volumen de la celda unitaria dada por  $V = a_1 \cdot a_2 \times a_3$ , y  $G$  describe los vectores de la red recíproca ( $G = m_1 b_1 + m_2 b_2 + m_3 b_3$ ). Teniendo como vectores primitivos de la red cristalina  $a_i$  y  $b_j$ , los cuales satisfacen la relación  $a_i \cdot b_j = 2\pi\delta_{ij}$

O en notación compacta

$$f(\vec{r}) = \sum_G C(\vec{G}) e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} ; \quad (94)$$

la cual tiene la periodicidad de la red cristalina. Reemplazando  $\vec{r}$  por  $(\vec{r} + \vec{T})$ , es decir aplicando la operación de traslación:

$$f(\vec{r} + \vec{T}) = \sum_G C(\vec{G}) e^{i\vec{G}\cdot(\vec{r} + \vec{T})} = \sum_G C(\vec{G}) e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{T}} , \quad (95)$$

donde el término  $e^{i\vec{G}\cdot\vec{T}} = 1$  ya que

$$\vec{G} \cdot \vec{T} = 2\pi n \quad \text{con} \quad n \in \mathbb{Z} , \quad (96)$$

donde

$$n = hn_1 + kn_2 + ln_3 . \quad (97)$$

Lo que es igual a:

$$f(\vec{r} + \vec{T}) = f(\vec{r}) , \quad (98)$$

quedando demostrado que los estados de Kohn-Sham tienen periodicidad de la base atómica.

Sustituyendo  $U_i(\vec{r})$  en el teorema de Bloch, la función de onda electrónica de Kohn-Sham se escribe en una base de ondas planas:

$$\psi_i(r) = \psi_{n,k}(r) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_G e^{i(k+G)r} C_{n,k}(G) . \quad (99)$$

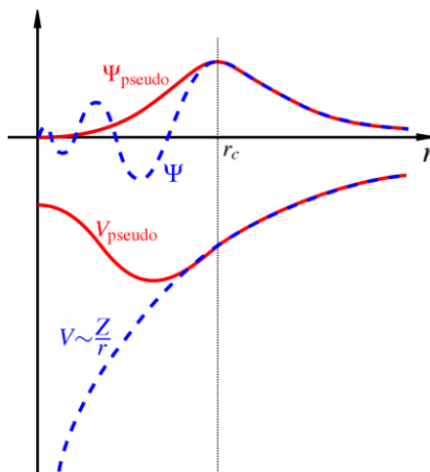
El número de ondas planas empleadas en la expansión se controla y mejora de manera sistemática aumentando el valor del parámetro de corte  $E_{cut}$ , el cual debe ser optimizado para cada sistema. Es decir, al aumentar la energía de corte se incrementa el número de ondas planas que describen la función de onda lo que permitirá que se tenga una descripción más precisa del sistema. Pero llegará un punto en el

que se alcance una energía alta que proporcione ondas planas con una alta frecuencia de manera que la precisión será mínima pero el tiempo computacional será mucho mayor por lo que se requerirá de una red de puntos más fina para que el sistema pueda ser descrito. Por eso se utiliza el valor mínimo de la energía de corte donde se empiece a tener un comportamiento lineal como criterio de convergencia.

## 2.13 Pseudopotenciales

Los pseudopotenciales se originaron debido a que los estados electrónicos se dividen en los estados de la coraza (que están conformados por los electrones más cercanos al núcleo) y los electrones de valencia, siendo estos últimos los relevantes en cuanto a las propiedades electrónicas. Además de que las funciones de onda usadas en cálculos de DFT tienen demasiadas oscilaciones cerca del núcleo por lo que se requiere un conjunto más grande de ondas planas, o una red de puntos  $k$  más fina para describirlos correctamente; como consecuencia requerirá un mayor gasto computacional. Una manera de resolver este problema es usando un potencial efectivo o pseudopotencial (Bylaska, 2017).

Se asumirá que los electrones de la coraza no tienen interacción, por lo que el núcleo y los electrones de la coraza se toman como un solo sistema fijo. Debido a esta aproximación se emplea un pseudopotencial que reemplace el potencial iónico por uno más suave, así como las funciones de onda que describen el comportamiento de los electrones de valencia también se sustituyen por pseudofunciones tales que reproduzcan los niveles de energía con la mayor exactitud posible (**Figura 4**).



**Figura 4** Representación esquemática de un potencial iónico. La función de onda de valencia (líneas discontinuas), y los correspondientes pseudopotenciales y pseudofunción de onda (línea continua). Para radios mayores que  $\vec{r}_c$  tanto el pseudopotencial como la pseudofunción de onda coinciden con la función de onda verdadera. Imagen sacada de Alvarado (2020).

### 2.13.1 Ondas Aumentadas Projectadas (PAW)

Alguno de los pseudopotenciales eficientes y precisos que se usan en cálculos de DFT es el método de Projected-Augmented Waves (PAW) que fue desarrollado por Bloch en 1994. El cual consiste en usar una transformada lineal  $\tilde{\mathcal{T}}$  que toma una función de onda auxiliar  $|\tilde{\psi}_n\rangle$  a una función de onda de una sola partícula de Kohn-Sham  $|\psi_n\rangle$

$$|\psi_n\rangle = \tilde{\mathcal{T}}|\tilde{\psi}_n\rangle. \quad (100)$$

Debido a que la función de onda original es suave a una distancia mínima de la coraza,  $\tilde{\mathcal{T}}$  solo debe modificar la función de onda cerca del núcleo.

$$\tilde{\mathcal{T}} = 1 + \sum_a \tilde{\mathcal{T}}^a, \quad (101)$$

Tal que  $\tilde{\mathcal{T}}$  no tiene efecto superando cierta región dada por  $|\vec{r} - \vec{R}^a| < r_c^a$ . El radio de corte ( $r_c^a$ ) debería ser elegido tal que las ondas aumentadas no se encimen.

Se expande la función de onda real en funciones de ondas parciales  $\phi_i^a$ , y para cada una de estas funciones se definió su correspondiente función de onda parcial suavizada  $\tilde{\phi}_i^a$  tal que

$$|\phi_i^a\rangle = (1 + \tilde{\mathcal{T}}^a)|\tilde{\phi}_i^a\rangle \Leftrightarrow \tilde{\mathcal{T}}^a|\tilde{\phi}_i^a\rangle = |\phi_i^a\rangle - |\tilde{\phi}_i^a\rangle, \quad (102)$$

para evitar el empalme entre ondas se debe cumplir

$$\sum_i |\tilde{\phi}_i^a\rangle\langle\tilde{p}_i^a| = 1. \quad (103)$$

Usando la relación de la ecuación (96) se logra que

$$\tilde{\mathcal{T}}^a = \sum_i \tilde{\mathcal{T}}^a |\tilde{\phi}_i^a\rangle\langle\tilde{p}_i^a| = \sum_i (|\phi_i^a\rangle - |\tilde{\phi}_i^a\rangle)\langle\tilde{p}_i^a|. \quad (104)$$

De esta transformada lineal salen todas las funciones de onda de Kohn-Sham:

$$\psi_n(\vec{r}) = \tilde{\psi}_n(\vec{r}) + \sum_a \sum_i (\phi_i^a(\vec{r}) - \tilde{\phi}_i^a(\vec{r})) \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\psi}_n \rangle. \quad (105)$$

La transformada (106) está expresada en tres términos que son las ondas parciales  $\phi_i^a(\vec{r})$ , las ondas parciales suaves  $\tilde{\phi}_i^a(\vec{r})$  y las funciones suaves proyectadas  $\tilde{p}_i^a(\vec{r})$ .

Con la transformada lineal se separa la función de onda original en funciones de onda auxiliares suaves (pseudofunciones) en toda la región a calcular, debido a la separación de las funciones de onda se pueden tratar individualmente. Estas pseudofunciones se comportan de manera similar a las funciones de onda reales fuera del radio de corte ( $r_c$ ) (González Vázquez, 2016).

Por consecuencia de tener pseudofunciones, se agrega un potencial repulsivo al Hamiltoniano resultando en un pseudopotencial que tiene las mismas propiedades de dispersión que los potenciales reales sobre el rango de energías de los estados de valencia.

## 2.14 Formalismo de energía de formación de superficie

En la actualidad, hay una búsqueda constante de métodos más eficaces para determinar si una estructura es estable en ciertas condiciones. Para esta se emplea el concepto del potencial químico; del cual se obtienen todas las propiedades termodinámicas de un material. Entre estas propiedades se encuentran la estabilidad de las sustancias, su tendencia a reaccionar químicamente con otras, y su tendencia a transformarse en otros estados físicos. Josiah Willard Gibbs introdujo el término de potencial químico, el cual está dado por el incremento de la energía de Gibbs ( $G$ ) de un sistema con respecto al incremento del número de moles de  $N$  especies bajo condiciones constantes de temperatura y presión.

$$\mu = \frac{G}{N}. \quad (106)$$

Esta ecuación se desarrolla hasta  $n$  componentes del sistema resultando en



$$G = \mu N = \mu_1 N_1 + \mu_2 N_2 + \dots + \mu_n N_n = \sum_{i=1}^N \mu_i N_i, \quad (107)$$

donde  $\mu_i$  son los potenciales químicos del  $i$ -ésimo componente, mientras que  $N_i$  es el número de moles del componente  $i$ .

El uso del formalismo de la energía de formación de la superficie (SFE) permite determinar si una superficie es estable en ciertas condiciones termodinámicas; adicionalmente, compara superficies con diferente número de átomos y diferentes especies.

Para encontrar la estabilidad de la superficie reconstruida del ZnO (000 $\bar{1}$ ) se utiliza el formalismo de la energía de formación de la superficie (SFE), que depende del potencial químico. Este formalismo busca obtener el equilibrio térmico entre la superficie y la estructura en bulto (Paez, 2021).

$$\mu_{Zn}^{bulto} + \mu_O^{molecula} - \Delta H_f = \mu_{ZnO} = \mu_{Zn} + \mu_O. \quad (108)$$

Esto ocasiona que nuestra estabilidad dependa de que el potencial químico este en equilibrio con sus alrededores, por lo que los límites de frontera están definidos por:

$$\mu_i^{bulto} - \Delta H_f \leq \mu_i \leq \mu_i^{bulto}; \quad (109)$$

donde  $\Delta H_f$  es la entalpía de formación del ZnO (000 $\bar{1}$ ).  $\Delta H_f$  se obtiene mediante el despeje de la ecuación (109) y la sustitución de los potenciales químicos obtenidos de la optimización de sus estructuras, como:

$$-\Delta H_f = \mu_{ZnO} - \mu_{Zn}^{bulto} - \mu_O^{molecula}. \quad (110)$$

Esto da un valor de  $\Delta H_f = 2.9 \text{ eV}$ , el cual coincide con los resultados teóricos, pero no con los experimentales. Y a que los resultados experimentales dan un valor de  $3.63 \text{ eV}$ . Para obtener el mismo valor de entalpía experimental, se introduce un factor escalar  $\beta$  al potencial químico del oxígeno (Paez, 2021):

$$\Delta\mu_O = \beta\mu_O^{molecula}, \quad (111)$$

siendo  $\beta = 1.252$ .

Una vez definido esto, el sistema tiene los siguientes potenciales químicos:

$$\mu_{Zn} \leq \mu_{Zn}^{bulto} \quad y \quad \mu_O \leq \frac{1}{2} \mu_O^{molecula} . \quad (112)$$

De estas condiciones, se obtiene la energía formación de superficie que indica la estabilidad de nuestro sistema

$$E_f = \frac{1}{A} [E_{slab} - E_{ref} - \Delta n_{Zn} \mu_{Zn} - (\Delta n_O - \Delta n_{Zn}) \mu_O] . \quad (113)$$

Donde  $E_{slab}$  es la energía total del sistema;  $E_{ref}$  es la energía de la superficie ideal del ZnO (000 $\bar{1}$ ) con la misma periodicidad del sistema; y  $\Delta n_i$  es el exceso o déficit de la  $i$ ésima especie.

Para graficar la función de energía de formación de superficie se varían las condiciones de oxígeno debido a que estas influyen en la disponibilidad de moléculas de oxígeno, en las consideraciones electrostáticas de las superficies polares y los enlaces que se espera que se presenten en la reconstrucción en cierto ambiente. Estas condiciones van de condiciones ricas en oxígeno que promueven la adsorción de oxígeno,

$$\mu_O = \frac{\mu_O^{molecula}}{2} , \quad (114)$$

a condiciones pobres en oxígeno,

$$\mu_O = \frac{\mu_O^{molecula}}{2} - \Delta H_f . \quad (115)$$

## 2.15 Isosuperficies de potencial electrostático

El potencial electrostático de la superficie ilustra la distribución de carga en tres dimensiones, es decir en áreas de la superficie donde hay un exceso de electrones o deficiencia de estos. Este análisis es una herramienta teórica que permite visualizar y dar un mejor entendimiento de los posibles resultados

experimentales. Las zonas que tienen una alta densidad electrónica se suelen pintar de rojo y suelen atraer cationes, mientras que las de baja densidad electrónica están coloreadas de azul con atracción a los aniones.

## Capítulo 3. Metodología

---

### 3.1 Paquete de Simulación Vienna Ab-initio (VASP)

Todos los cálculos fueron realizados en la supercomputadora Miztli de la Universidad Nacional Autónoma de México mediante el uso del paquete de simulación Vienna-ab-initio conocido como VASP, este es un programa computacional para modelar materiales a escales atómicas.

VASP es un software que computa una solución aproximada de la ecuación de Schrödinger de muchos cuerpos basándose en la teoría del funcional de densidad. Este programa tiene expresados la densidad de carga electrónica y el potencial local en conjuntos de bases de ondas planas. Mientras que las interacciones entre electrones e iones son descritas usando pseudopotenciales suaves o el método de la onda aumentada proyectada (PAW) (Hafner, 2008).

### 3.2 Energía de corte

Para un sistema periódico, la función de onda es descrita en función de ondas planas

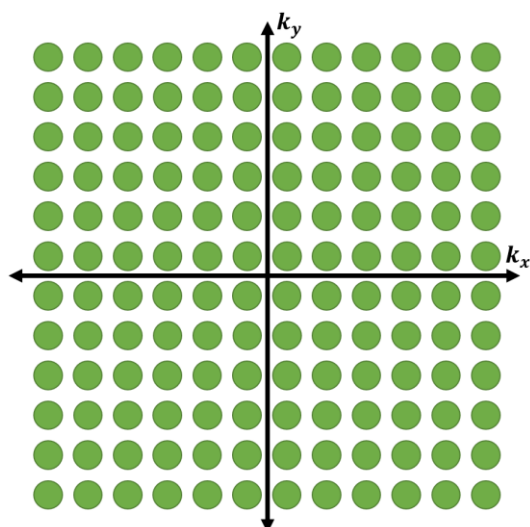
$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k},\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}}. \quad (116)$$

Las ondas planas descritas en esta ecuación pueden ser representadas como una red de puntos en el espacio  $k$  como se muestra en la **Figura 5**.

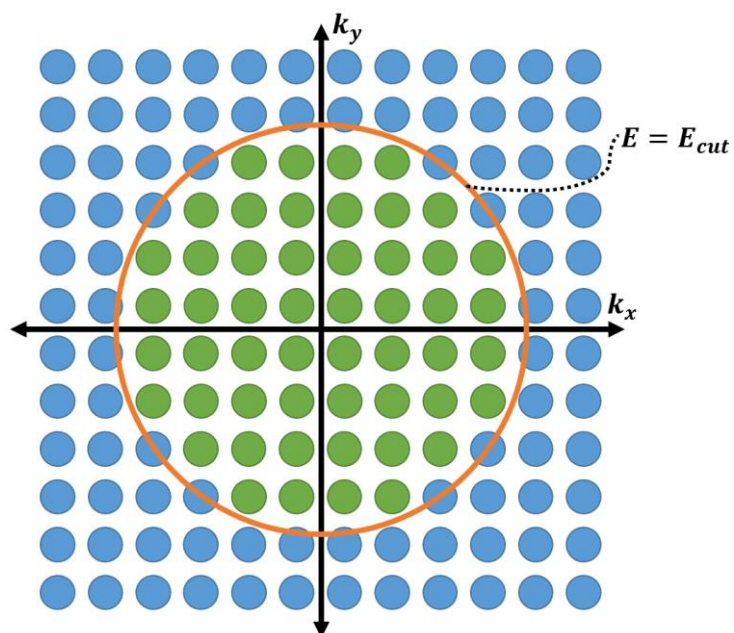
Las contribuciones por parte de valores grandes de  $|\vec{k} + \vec{G}|$  no afectan en gran medida los resultados obtenidos, por lo que se realiza un truncamiento en la expansión en unidades de energía (**Figura 6**).

Esto es

$$\frac{\hbar^2 |\vec{k} + \vec{G}|^2}{2m} \leq E_{cut}, \quad (117)$$



**Figura 5** Representación de la red de puntos en el espacio k. Imagen tomada de Shobhana N. (2011).



**Figura 6** Representación del efecto de la energía de corte. Imagen tomada de Shobhana N. (2011).

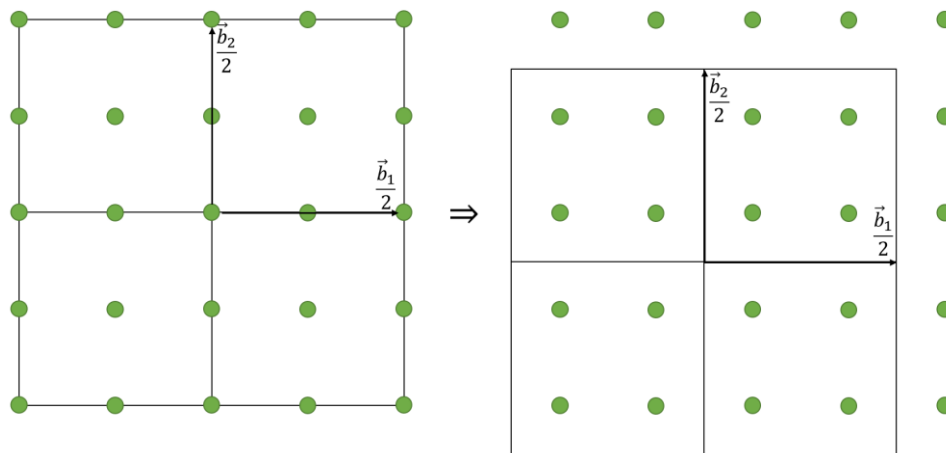
### 3.3 Puntos k

La energía total del sistema es el resultado más importante obtenido en los cálculos de DFT y es obtenido mediante la integración numérica del Hamiltoniano sobre la primera zona de Brillouin. Por lo que los puntos k son una manera genérica de discretizar la integral. La calidad de los resultados depende de la

cantidad de estos puntos en la malla, así como del método de generación de esta red usada en la integración.

El número de puntos es incrementado arbitrariamente para mejorar la precisión de los cálculos. Sin embargo, entre más grande sea el número de puntos  $k$  más grande será el costo computacional. Por lo tanto, encontrar un número óptimo de números de puntos  $k$  para encontrar la convergencia de la energía total es relevante ya que esta conduce a propiedades energéticas, estructurales, optoelectrónicas y elásticas precisas. Se empleó el método de Monkhorst-Pack, el cual consiste en crear cuadrículas de puntos  $k$  regulares a lo largo de cada eje del espacio recíproco.

Se debe seleccionar un mallado uniforme según la forma de nuestra celda recíproca; el cual está centrado en el punto de alta simetría  $\Gamma$  o se puede recorrer, el fin es utilizar la configuración con menos puntos y mejor distribuidos en la primera zona de Brillouin (**Figura 7**).



**Figura 7** Representación de un mallado de puntos  $k$  centrados en  $\Gamma$  y desplazados. Imagen tomada de Hart, G. L. W. (2019).

### 3.4 Ciclo autoconsistente

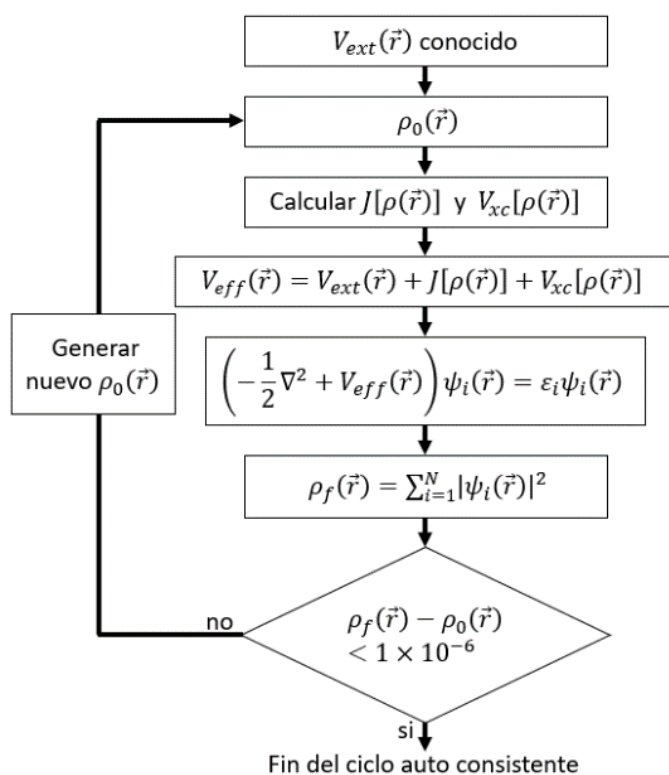
Después de realizar la optimización y construir la supercelda del ZnO, se encuentra la nube electrónica de un sistema, definido por iones fijos en el espacio. Como se mencionó en el capítulo anterior se resuelve la ecuación de Kohn-Sham

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + J[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \right) \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) . \quad (118)$$

La ecuación de Kohn-Sham se resuelve de manera iterativa comenzando con una densidad electrónica inicial  $\rho_0(\vec{r})$ , con esta densidad se calcula los potenciales  $J$  y  $V_{xc}$  para poder resolver las ecuaciones monoeléctricas de Kohn-Sham simultáneamente, obteniendo  $\psi_i$ , con lo que se calcula una densidad  $\rho_f(\vec{r})$  como:

$$\rho_f(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) . \quad (119)$$

Si la densidad  $\rho_f$  es diferente a la densidad  $\rho_0(\vec{r})$ , entonces se vuelve a construir un nuevo  $V_{eff}$ , ya que depende implícitamente de dichos estados y el ciclo se repite hasta que la diferencia entre  $\rho_0(\vec{r})$  y  $\rho_f(\vec{r})$ , sea menor que un criterio seleccionado. Cuando el criterio se cumple, se tiene la densidad electrónica que le corresponde a una densidad de átomos fijos en el espacio. Una vez terminado el ciclo autoconsistente, se calculan las energías y fuerzas, entre otras características del modelo cuántico. El diagrama de flujo del ciclo autoconsistente se muestra en la **Figura 8**



**Figura 8** Ciclo autoconsistente. Imagen tomada de Shobhana N. (2011).

### 3.5 Análisis de estabilidad

Para el potencial de intercambio y correlación se usó la aproximación del gradiente generalizado (GGA) con la parametrización de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE). Se empleó el método de la supercelda con un vacío de 16 Å para poderle aplicar periodicidad y que dentro de sus límites represente de la manera más acertada posible las propiedades estructurales del material a escalas macroscópicas.

Para poder concluir si la estructura llega a estabilizarse se realiza una comparación estructural para verificar que la superficie no sufre modificaciones mayores o, en el peor de los casos, su completa destrucción. Una vez encontradas las reconstrucciones que no hayan sufrido alguno de estos dos percances, se procede a comparar las energías usando el formalismo de energía de formación de superficie definida por

$$E_f = \frac{1}{A} \left[ E_{slab} - E_{ref} - \sum_i (\Delta n_i) \mu_i \right]. \quad (120)$$

A las estructuras más estables encontradas, se les dopa con cuatro metales de transición diferentes del grupo de platino (Pt, Pd, Rh, Ru). Y se realiza el mismo procedimiento hasta tener las superficies más estables dopadas con cada uno de estos elementos.

Finalmente, se utiliza las isosuperficies de potencial electrostático para poder visualizar la carga que tenían las superficies y si estas atraían moléculas de CO<sub>2</sub>, así como conocer cuál de estas superficies tenía más afinidad en adsorber moléculas que las otras superficies similares.



## Capítulo 4. Resultados y discusión

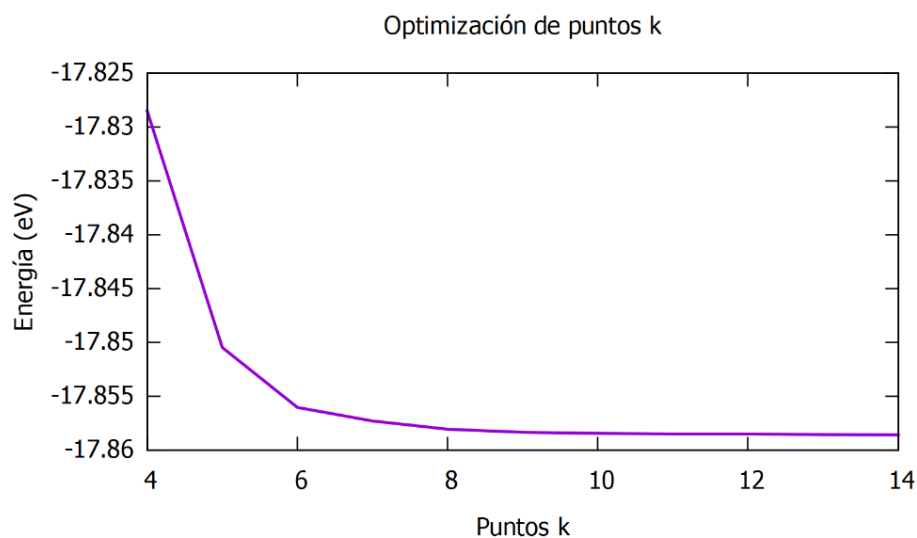
---

### 4.1 Optimización de la superficie

Durante este proyecto se empezó con la estabilización de la estructura en bulto de óxido de zinc ( $000\bar{1}$ ) usando una metodología que previamente ha sido usada en la optimización de estructuras usando DFT (Wahl, 2013). Esta metodología consiste en:

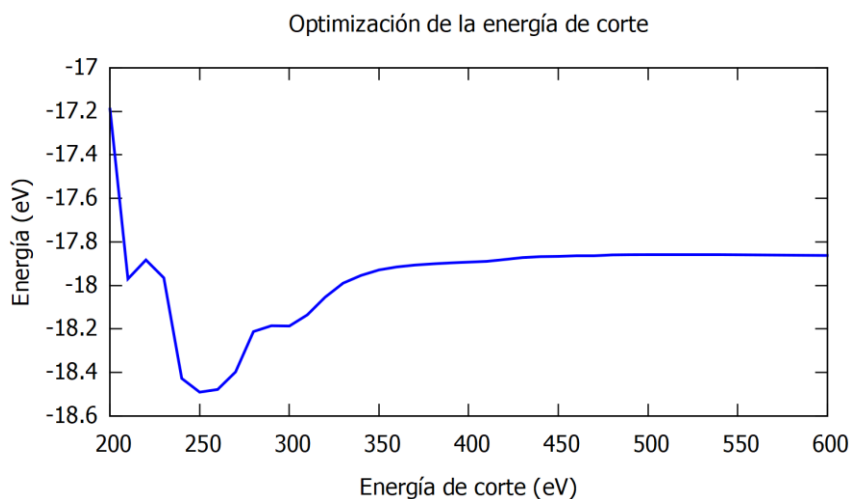
1. Optimización de los puntos k.
2. Optimización de la energía de corte.
3. Optimización de los parámetros de red.

Los puntos k son los vectores de Bloch que permiten muestrear la primera zona de Brillouin. En el caso de óxido de zinc en su fase hexagonal, los puntos k que muestrean los parámetros  $a$  y  $b$  son los mismos, mientras que los puntos k del parámetro  $c$  son multiplicados por el número obtenido de la división entre los parámetros  $a$  y  $c$ . Se graficaron la energía obtenida de los cálculos en un intervalo de 4 a 14 puntos k. Se empezó a notar un comportamiento lineal a partir de los 11 puntos k (**Figura 9**).



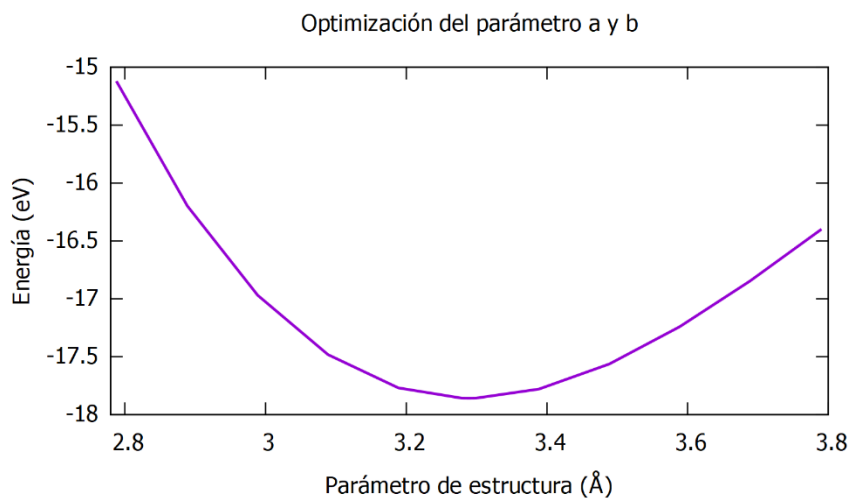
**Figura 9** Optimización de los puntos k de la estructura en bulto de óxido de zinc.

Posteriormente, se optimizó la energía de corte para fijar el número de ondas planas, las cuales permiten tener una mejor representación del comportamiento de la función de onda sin la necesidad de incrementar el costo computacional. Para la estructura en bulto de óxido de zinc, se encontró que a partir de 520 eV la energía converge, como se observa en la **Figura 10**.

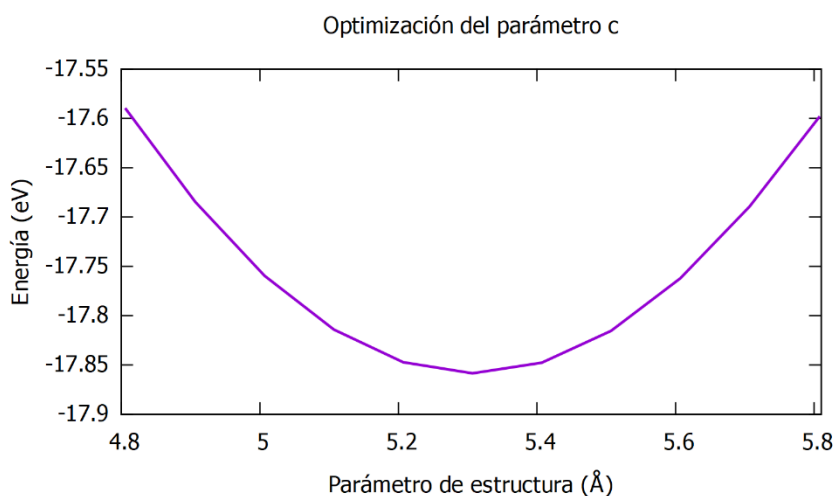


**Figura 10** Representación de la energía de corte de óxido de zinc en bulto.

Después se optimizan los parámetros de red empezando por  $a$  y  $b$ . La optimización se realizó en un rango de 2.8 Å hasta 3.8 Å. El mínimo de energía fue cuando el parámetro de red es aproximadamente 3.29 Å. Mientras que para el parámetro de red  $c$ , el rango de variación fue entre 4.8 Å - 5.8 Å, logrando un valor mínimo de energía alrededor de 5.3 Å. Ver **Figura 11** y **Figura 12**.



**Figura 11** Optimización de los parámetros de red  $a$  y  $b$  con un mínimo de energía en aproximadamente 3.29 Å.



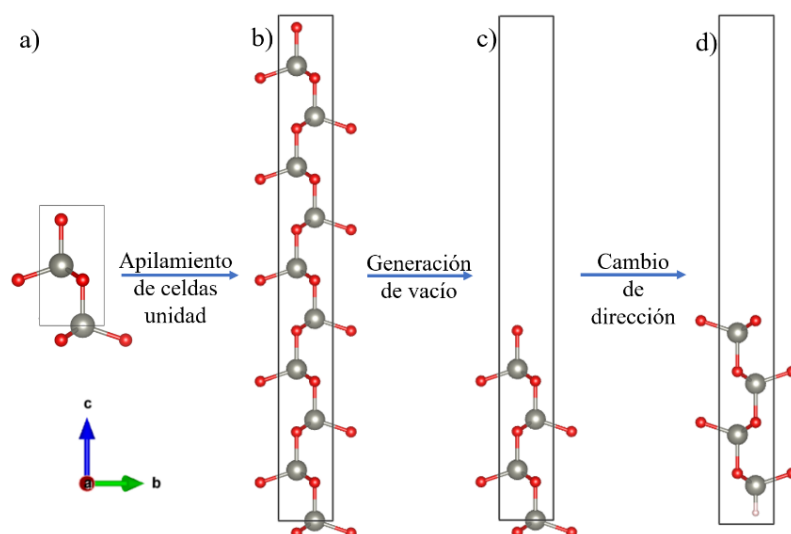
**Figura 12** Optimización del parámetro de red c con un mínimo de energía en 5.3 Å.

## 4.2 Reconstrucción superficial

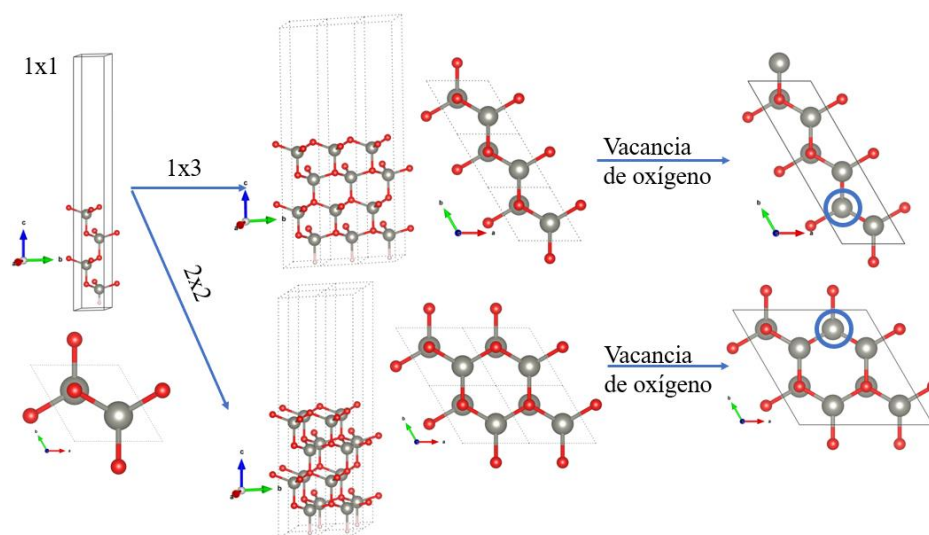
Una vez optimizada la estructura en bulto de óxido de zinc, esta se utilizó como base en el método de la supercelda. Este método es ampliamente usado en estado sólido, y consiste en imponer una periodicidad en la simulación de la celda para obtener un mejor modelo de las propiedades presentes en el sistema. Además, esta técnica que permite aplicar el teorema de Bloch a las funciones de onda.

Por otra parte, para facilitar la visualización y empalmar cinco celdas unitarias de óxido de zinc en la dirección c, se procedió a invertir la dirección de la estructura en bulto del ZnO optimizada. A esta nueva estructura se le quitaron tres capas de óxido de zinc para poder generar vacío y evitar interacción con las réplicas generadas por la periodicidad artificial. Además de que a la superficie (000 $\bar{1}$ ) de óxido de zinc con terminación de átomos de zinc se satura con pseudo átomos de hidrógeno con una valencia de 1.5 para evitar la acumulación de carga y completar el orbital de los electrones de valencia de los átomos de la superficie de zinc (**Figura 13**).

Una vez construida la superficie (1 × 1) se procedió a modificar dicha superficie para formar otras dos superceldas (1 × 3) y (2 × 2), las cuales se han encontrado en la literatura tanto teóricamente como experimentalmente en condiciones pobres y ricas de oxígeno que se presentan usualmente en el proceso de síntesis de óxido de zinc. Una vez obtenidas estas dos estructuras se retiró  $\frac{1}{3}$  y  $\frac{1}{4}$  de átomos de oxígeno de la superficie (1 × 3) y (2 × 2), respectivamente (**Figura 14**)

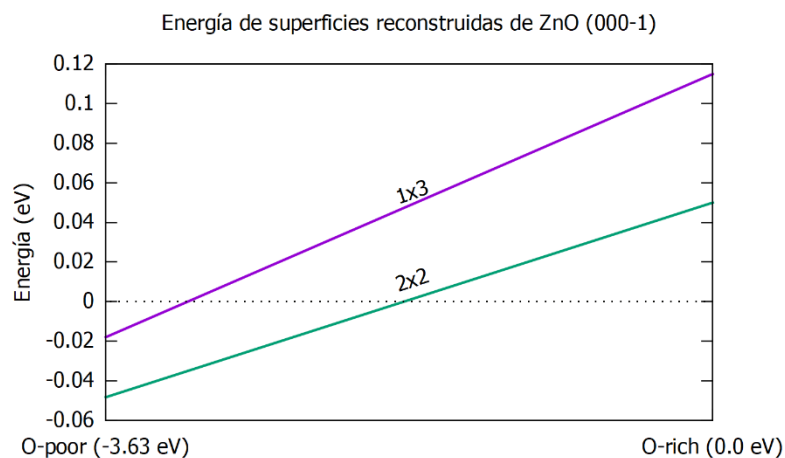


**Figura 13** Representación del proceso de generación de la supercelda del ZnO ( $1 \times 1$ ). Celda unidad de ZnO optimizada. b) Apilamiento de cinco celdas unidad en el eje z. c) Generación de vacío para evitar auto interacción de la supercelda y poder usar condiciones de contorno periódicas. d) Se invierte la dirección de la celda para modificar la superficie ( $000\bar{1}$ ) sin que esta interactúe con otras celdas.



**Figura 14** Representación del proceso de estabilización de la superficie de ZnO ( $000\bar{1}$ ) con la adición de una vacancia de oxígeno y con periodicidad de ( $1 \times 3$ ) y ( $2 \times 2$ ).

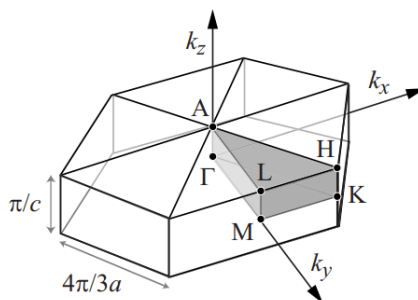
La estructura que presenta mayor estabilidad es la superficie ( $2 \times 2$ ) de óxido de zinc ( $000\bar{1}$ ) – O en comparación con ( $1 \times 3$ ) condiciones tanto pobres como ricas de oxígeno (**Figura 15**), estos resultados fueron congruentes con lo encontrado en la literatura (Meyer, 2004).



**Figura 15** Comparación de energías mediante el formalismo de la energía de formación de superficie.

### 4.3 Adsorción de metales de transición

Una vez obtenida la superficie ( $2 \times 2$ ) de ZnO más estable, se procedió a evaluar la adsorción de cuatro diferentes metales de transición (Pt, Pd, Rh y Ru) sobre dicha superficie. Para dicha evaluación, los átomos se colocaron en los diferentes sitios de alta simetría, y una vez probada la adsorción en estos puntos, se compararon sus energías con el fin de encontrar la estructura más estable. Los puntos de alta simetría del óxido de zinc están dados por la primera zona de Brillouin en el espacio recíproco, que para el caso de nuestro sistema, este cuenta con una simetría hexagonal. **(Figura 16)**

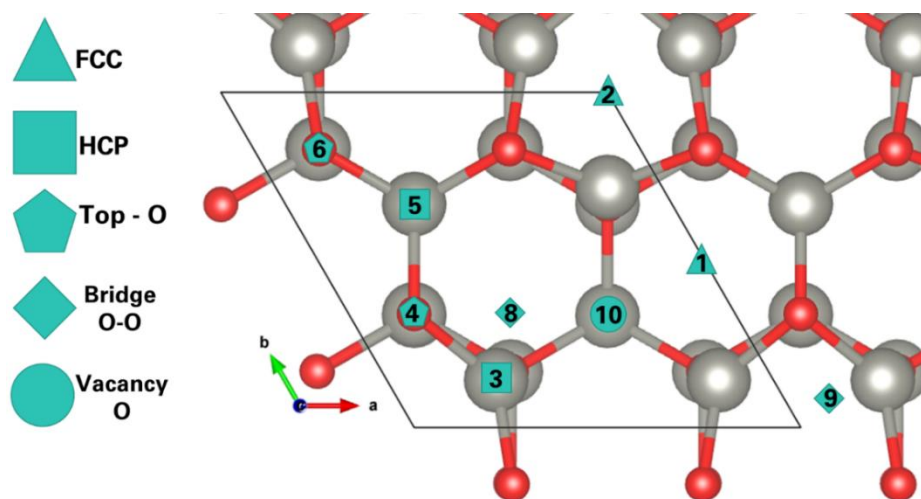


**Figura 16** Zona de Brillouin de ZnO siendo los círculos los puntos de alta simetría. La zona sombreada es la celda unidad primitiva de la primera zona de Brillouin. Imagen sacada de Kobayashi (2009.)

Las nueve posiciones equivalentes obtenidas se clasificaron en 5 diferentes tipos, los cuales son: **(Figura 17)**

- La posición *FCC* se caracteriza por no tener átomos debajo de la segunda capa superficial de la estructura (representado con un triángulo).

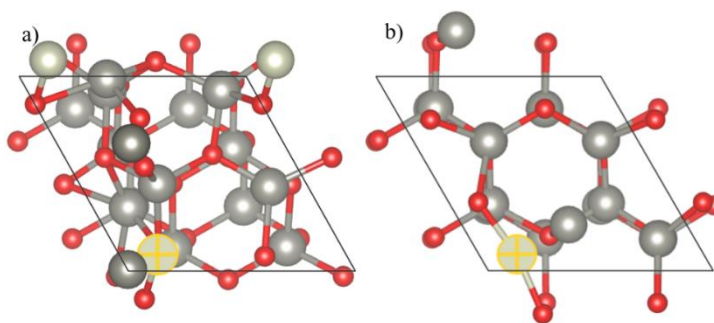
- La posición *HCP* a diferencia de la primera posición esta es conocida por encontrarse arriba de la segunda capa superficial (simbolizado con un cuadrado).
- La posición *Top* se compone de un átomo colocado encima de un átomo de la primera monocapa (mostrado con un pentágono).
- La posición *punte*, por estar entre dos átomos de la primera monocapa formando un puente entre ellas (mostrado con un rombo).
- Finalmente, la posición de la vacancia de oxígeno (simbolizado con un círculo).



**Figura 17** Representación de los puntos de alta simetría donde se adsorbió diferentes metales de transición en la superficie de ZnO ( $000\bar{1}$ ) para obtener la superficie más estable con un solo átomo adsorbido.

En el proceso del cálculo de las energías de las estructuras se encontró que todas las superficies de óxido de zinc ( $000\bar{1}$ ) con metales de transición no magnéticos adsorbidos (Pt, Pd, Rh, Ru) presentan una mayor estabilidad estructural al tener una magnetización inducida, incluso hubo superficies que solo se presentan estables con esta condición (**Figura 18**). La **Tabla 1** muestra las energías de todas las superficies, indicando de color rojo el nivel mínimo de energía de la superficie, el cual fue cambiando a color verde conforme la energía aumentaba. Posteriormente, se analizaron las estructuras, y se descartaron aquellas que presentaban modificaciones estructurales, siendo estos indicios de ser inestables.

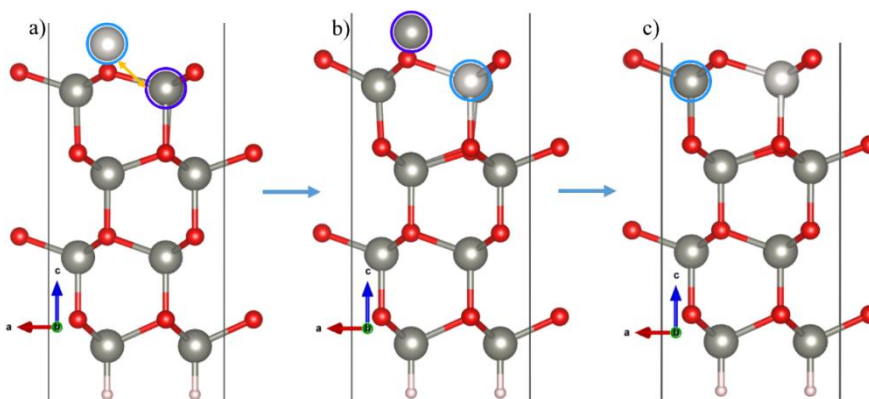
A todas las superficies estables se les conmutó el átomo metal de transición con un átomo de zinc de la primera monocapa y después se retiró el átomo de zinc intercambiado como se observa en la **Figura 19**. Estos dos pasos extras se realizaron para poder tener una mejor idea de que posibles comportamientos se presentan en la superficie de manera experimental.



**Figura 18** Superficie de Ru/ZnO ( $000\bar{1}$ ) a) sin momento magnético y b) con momento magnético inducido.

**Tabla 1** Comparación de energías de la superficie de ZnO ( $000\bar{1}$ ) con un solo átomo de diferentes metales de transición adsorbido en la superficie reconstruida, donde se encerraron las superficies que presentaron energías menores a  $0.1 \text{ eV}$ .

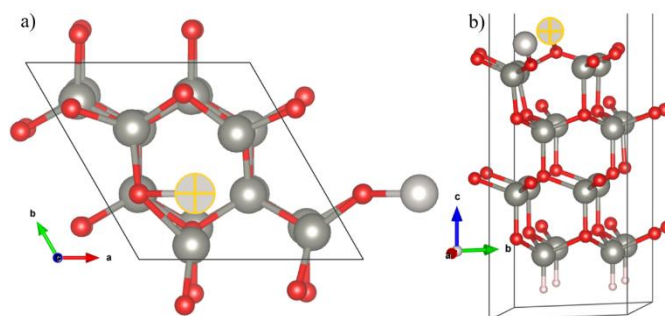
	Pt (eV)	Pd (eV)	Rh (eV)	Ru (eV)
<b>1</b>	0.27	0.03	<b>0.00</b>	0.32
<b>2</b>	1.83	1.03	0.56	0.44
<b>3</b>	0.27	0.62	0.14	<b>0.00</b>
<b>4</b>	1.04	0.89	1.50	2.59
<b>5</b>	1.04	1.14	1.15	0.94
<b>6</b>	1.04	0.89	1.50	2.60
<b>7</b>	0.23	0.58	0.28	0.01
<b>8</b>	<b>0.00</b>	0.06	0.36	0.55
<b>9</b>	0.24	0.73		0.01
<b>10</b>	0.07	<b>0.00</b>	0.84	2.17



**Figura 19** Representación gráfica del proceso de generación de diferentes superficies de ZnO ( $000\bar{1}$ ) con un solo átomo adsorbido, replicando la parte experimental. a) Imagen lateral de la superficie de ZnO ( $000\bar{1}$ ). Superficie con el átomo de un metal de transición conmutado con un átomo de zinc. c) Superficie después de que el átomo de zinc fuera liberado de la superficie.

### 4.3.1 Superficie con platino adsorbido

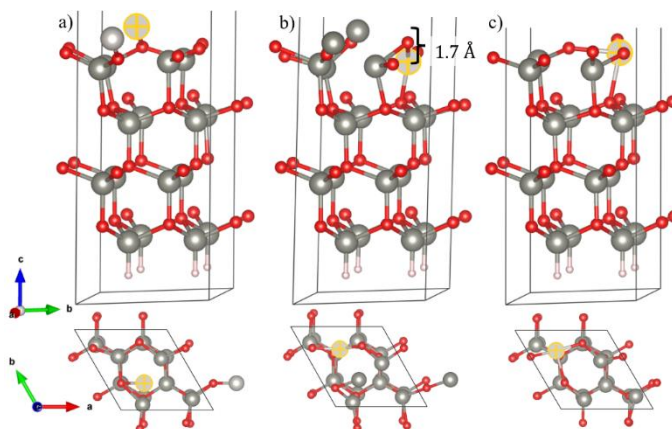
Para el caso del platino se obtuvieron dos superficies estables, una de ellas se caracteriza porque el átomo de platino se adsorbió en la vacancia de oxígeno; mientras que la otra superficie tiene el átomo de platino en una posición *punte* entre dos átomos de zinc y está cerca de la vacancia de oxígeno (**Figura 20**).



**Figura 20** Superficie de ZnO ( $000\bar{1}$ ) con átomo de Pt adsorbido en un puente entre un átomo de oxígeno y la vacancia de oxígeno. a) Vista superior y b) vista lateral de la superficie.

#### 4.3.1.1 Pt8

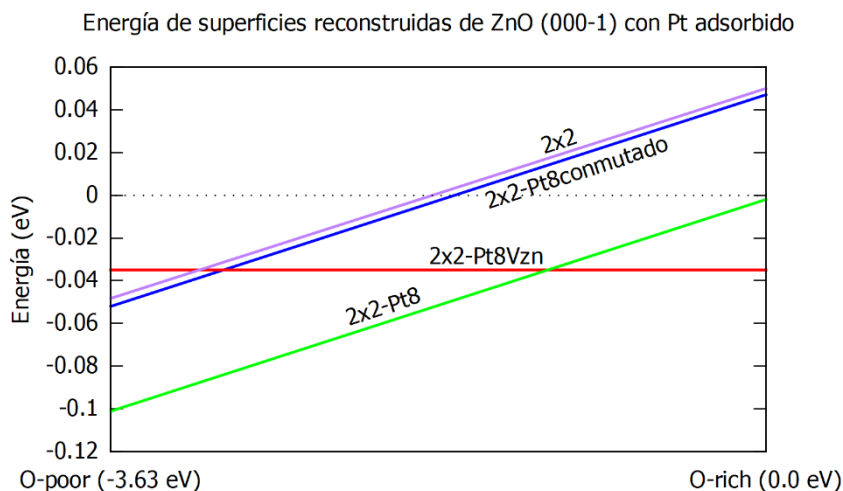
Para el proceso de relajación en los casos de la posición *punte* se usaron restricciones laterales permitiendo que el átomo de platino se mueva a lo largo del eje c. En este caso su área superficial se redujo  $0.4 \text{ \AA}^2$  de su dimensión original. Después de que el platino se intercambiara con un átomo superficial de zinc, las distancias entre los átomos superficiales del zinc y oxígeno aumentaron en promedio  $1 \text{ \AA}$  y la distancia entre el platino y la superficie se redujo  $1.7$ , para finalmente aumentar hasta  $0.3 \text{ \AA}$  pero conservando posiciones similares al resto de los átomos que conforman la supercelda (**Figura 21**).



**Figura 21** Vista de las tres superficies obtenidas después de modificar la superficie de Pt8/ZnO ( $000\bar{1}$ ). a) Superficie original de Pt8/ZnO ( $000\bar{1}$ ). b) Superficie con dos átomos intercambiados. c) Superficie con una vacancia de zinc.



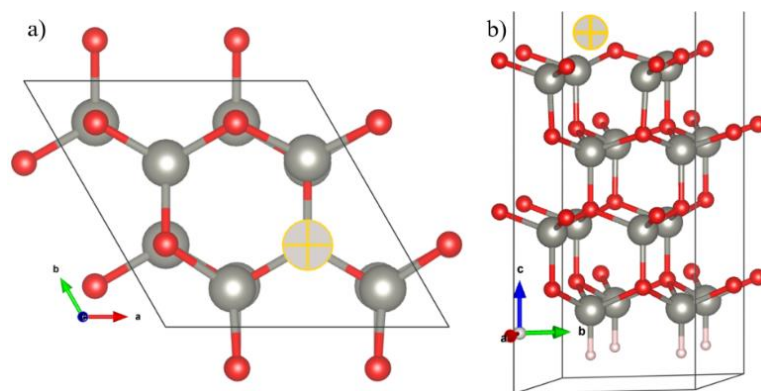
A pesar de que, a simple vista, la superficie parece estable, al analizar sus energías de formación de superficie en la **Figura 22** se observa que de estas tres posibles estructuras solamente en una de ellas se presenta estable en condiciones variadas de oxígeno. En la **Figura 22** se aprecia que la superficie en donde solamente se le adsorbió el átomo de metal de transición de platino fue la que presentó menor nivel de energía, en comparación de las otras dos superficies obtenidas y la superficie limpia de  $(2 \times 2)$ . Mientras que la superficie en donde se conmutó el átomo de platino y zinc fue la estructura con más energía, como consecuencia es la estructura más inestable.



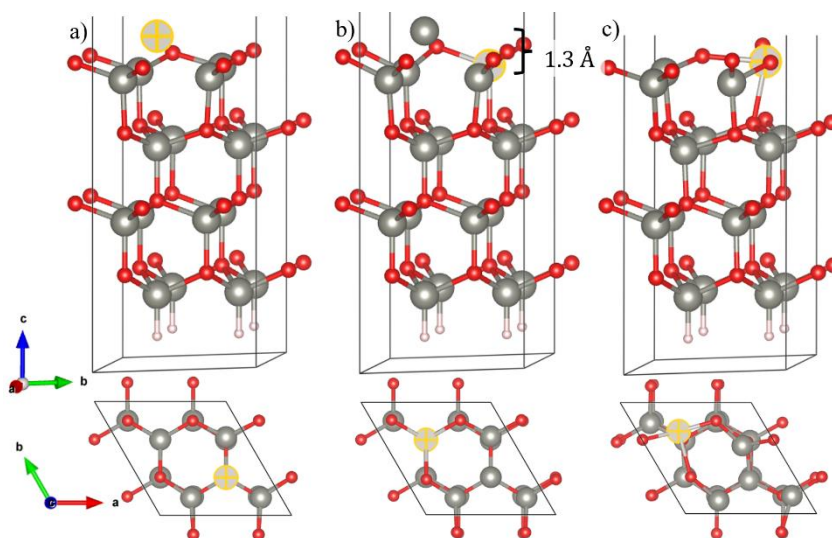
**Figura 22** Comparación de energías de la formación de la superficie reconstruida de Pt8/ZnO ( $000\bar{1}$ ) (verde), con el átomo platino intercambiado con un átomo de zinc (azul), con una vacancia de zinc (rojo) y la superficie Pt8/ZnO  $(2 \times 2)$  limpia (morado).

#### 4.3.1.2 Pt10

Para la siguiente estructura, el átomo adsorbido se encuentra en la vacancia de oxígeno (**Figura 23**). Al adsorberse en la vacancia, el área se incrementó  $0.3 \text{ \AA}^2$  en la conmutación de los átomos, pero recuperó su tamaño original cuando se liberó un átomo de zinc. Las estructuras que se presentaron estables con un átomo de metal adsorbido en la vacancia de oxígeno fueron las que menos modificaciones presentaron entre las distancias interplanares así como la distancia entre átomos, siendo los átomos que permutaron los únicos que presentaron una diferencia notable. Para el caso del platino, la distancia entre el átomo y la superficie de oxígeno se redujo aproximadamente  $1.3 \text{ \AA}$  en la permutación y se mantuvo constante en la liberación del átomo de zinc. Mientras que el átomo de zinc se alejó  $\sim 1.6 \text{ \AA}$ , siendo esto un indicativo que es factible la liberación del átomo de zinc (**Figura 24**).

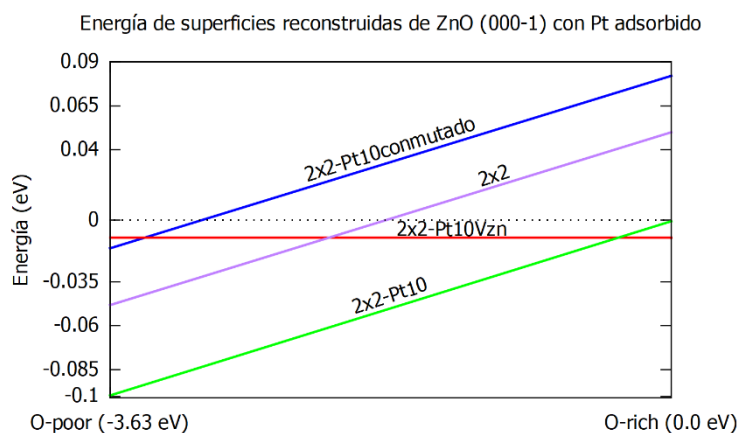


**Figura 23** Superficie de ZnO ( $000\bar{1}$ ) con un átomo de platino adsorbido en la vacancia de oxígeno. a) Vista superior y b) vista lateral de la superficie con un átomo de platino reemplazando la vacancia de oxígeno.



**Figura 24** Vista de las tres superficies obtenidas después de modificar la superficie de ZnO ( $000\bar{1}$ ) al adsorberle un solo átomo de Pt a) en la vacancia de oxígeno; b) posteriormente conmutar ese átomo con un átomo de zinc; y c) generación de una vacancia de zinc con el átomo intercambiado.

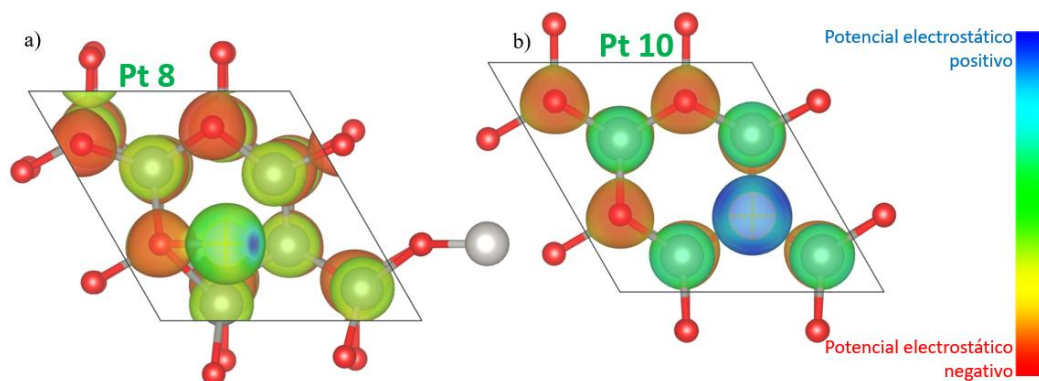
Para el análisis de las energías de las superficies, se usa de nuevo el formalismo de energía de formación. Como se puede ver en la **Figura 25**, se encontró cierta similitud con su análogo en una posición puente entre un átomo de oxígeno y la vacancia, es decir, la superficie donde solamente se le adsorbió un Pt en la vacancia de oxígeno fue la que presentó mayor estabilidad en un amplio rango de condiciones de crecimiento. La estructura con la vacancia de zinc es estable para condiciones ricas en oxígeno. La estructura con el Zn conmutado por Pt es inestable.



**Figura 25** Comparación de energías de formación de la superficie reconstruida de ZnO ( $000\bar{1}$ ) con un átomo de Pt adsorbido en la vacancia de oxígeno (verde), con el átomo de Pt intercambiado con un átomo de Zn (azul), con una vacancia de Zn (rojo) y la superficie ( $2 \times 2$ ) limpia (morada).

Con el fin de comparar las estructuras más estables, y así determinar cual tendrá mayor probabilidad de adsorber moléculas, se calculó el potencial electrostático de las superficies, es decir, se evaluó si es posible que la molécula pueda ser atrapada en la superficie.

La **Figura 26** muestra las isosuperficies del dióxido de carbono (**Figura 27**) y las dos superficies más estables de óxido de zinc ( $000\bar{1}$ ) con platino adsorbido en su superficie. Se puede observar que ambas superficies presentan potencial electrostático positivo en la parte donde se encuentra un solo átomo de platino, siendo la parte donde el platino se adsorbió en la vacancia de oxígeno la más positiva de ambas estructuras. Debido a que las superficies presentan puntos específicos con un potencial electrostático positivo, este se vuelve idóneo para adsorber moléculas de carga negativa.



**Figura 26** Isosuperficies de las dos superficies de Pt/ZnO ( $000\bar{1}$ ). a) Superficie don el átomo de Pt se adsorbió en un puente entre un átomo de oxígeno y la vacancia de oxígeno, donde el Pt está pintado de verde con un punto azul direccionado a la vacancia de oxígeno. b) Superficie con el Pt adsorbido en la vacancia de oxígeno con un potencial electrostático más positivo que su análogo localizado a la izquierda.

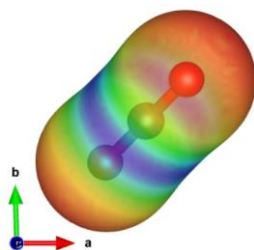
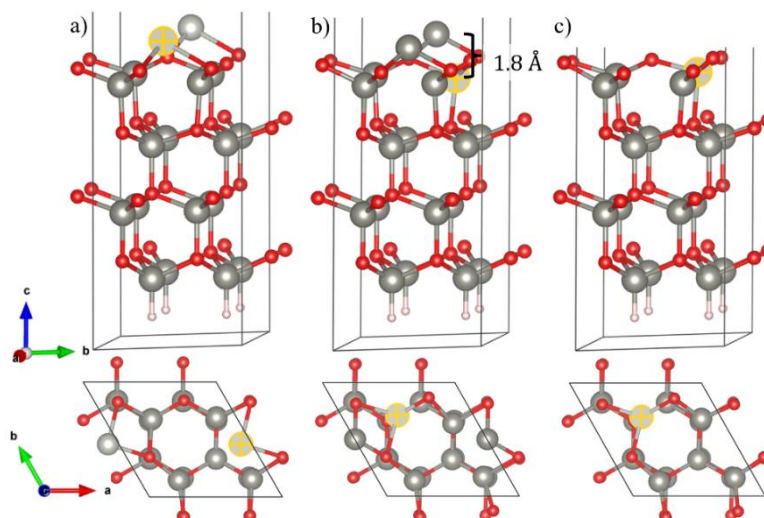


Figura 27 Isosuperficie de  $\text{CO}_2$ .

### 4.3.2 Superficie con paladio adsorbido

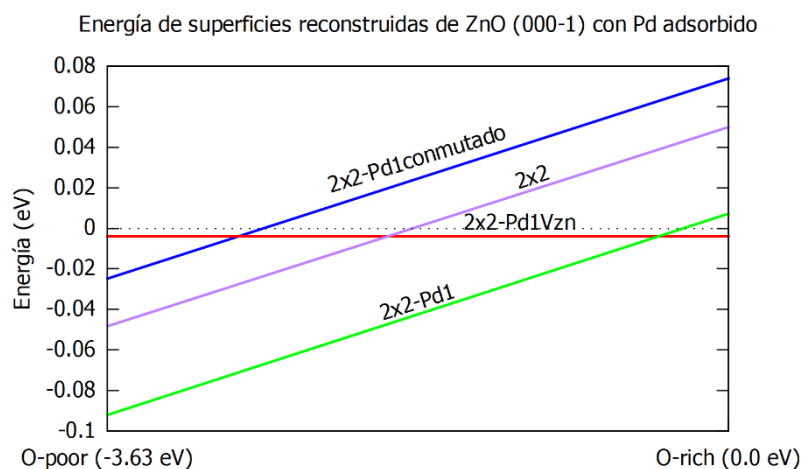
#### 4.3.2.1 Pd1

El siguiente metal de transición adsorbido a la superficie de óxido de zinc ( $000\bar{1}$ ) fue el paladio en una posición FCC que se caracteriza por no tener átomos debajo y que se encuentra del lado derecho de la vacancia de oxígeno. Para esta superficie el área aumento en promedio  $\sim 0.1 \text{ \AA}^2$  en cada modificación de su superficie. En la superficie con un átomo de paladio intercambiado con uno de zinc, el paladio se aproximó  $\sim 1.8 \text{ \AA}$  a la superficie con respecto a su posición original, y el átomo de zinc se alejó  $\sim 1.6 \text{ \AA}$  de la superficie en comparación con su origen. Finalmente, en el proceso de liberación del átomo de zinc, el átomo de palado añadió  $0.2 \text{ \AA}$  de distancia con respecto a la superficie (**Figura 28**).



**Figura 28** Representación de las tres superficies obtenidas después de modificar la superficie de  $\text{ZnO}$  ( $000\bar{1}$ ) al adsorberle un átomo de Pd a) en una posición FCC; b) superficie con el átomo de Pd conmutado con un átomo de Zn y c) la superficie Pd1/ZnO ( $000\bar{1}$ ) con una vacancia de zinc.

En la **Figura 29** se muestra el análisis de estabilidad de la superficie de óxido de zinc ( $000\bar{1}$ ) con Pd adsorbido. En la figura se puede observar que la superficie con paladio adsorbido en la posición FCC es más estable en condiciones pobres e intermedias de oxígeno, al contrario de la estructura donde se conmutaron los átomos de paladio y zinc, la cual presentó mayor inestabilidad que la superficie limpia de óxido de zinc ( $000\bar{1}$ )-(2 × 2). Por otra parte, la superficie donde se le aplicó una vacancia de zinc si presentó cierto grado de estabilidad a condiciones ricas de oxígeno.



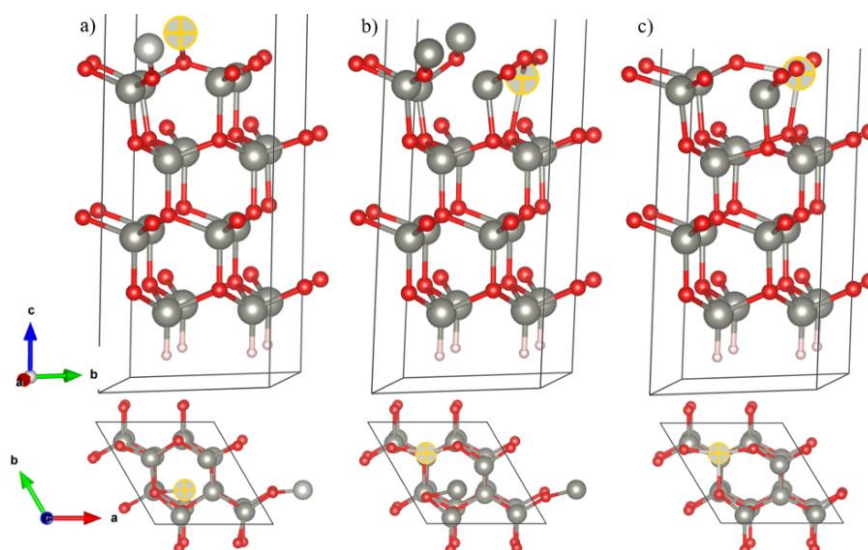
**Figura 29** Comparación de energías de formación de la superficie reconstruida de Pd1/ZnO ( $000\bar{1}$ ) (verde), con el átomo de Pd intercambiado con un átomo de Zn (azul), con una vacancia de zinc (rojo) y la superficie de (2 × 2) limpia (morado).

#### 4.3.2.2 Pd8

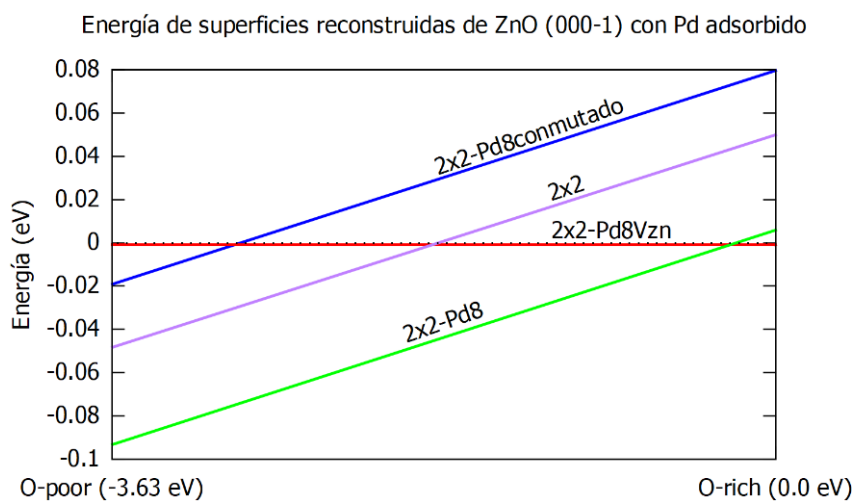
Similar a la estructura con Pt, la posición puente entre un átomo de oxígeno superficial y la vacancia de oxígeno se evaluó como posible sitio de adsorción del paladio. Al colocar el átomo de Pd en la superficie, el área superficial aumento un 0.16%, y se mantuvo en este tamaño en la aplicación de la vacancia de zinc. Además, la distancia de la última capa con respecto el resto de la estructura aumentó un 4% al conmutar átomos, para posteriormente reducirse un 1.3% con respecto a la estructura original donde solo se le adsorbió paladio (**Figura 30**).

En el análisis de energías, **Figura 31**, se observa que la superficie donde solo se le adsorbió un átomo de Pd fue la que presentó menor energía con respecto a las otras cuatro estructuras con paladio adsorbido en la superficie. También se observó que la superficie con la vacancia de zinc está en el límite de la estabilidad de la superficie, mientras que la superficie que cuenta con el intercambio de átomos

superficiales es la que de igual manera presenta la mayor inestabilidad. Esta incluso presenta una energía de más de 0.05 eV que la superficie limpia de  $(2 \times 2)$  (**Figura 31**).



**Figura 30** Superficies obtenidas después de modificar la superficie de ZnO  $(000\bar{1})$  al adsorberle un átomo de Pd a) en un puente entre un átomo de O y una vacancia de oxígeno; b) superficie con un átomo de Zn intercambiado con el átomo de Pd, y c) la superficie con una vacancia de Zn.

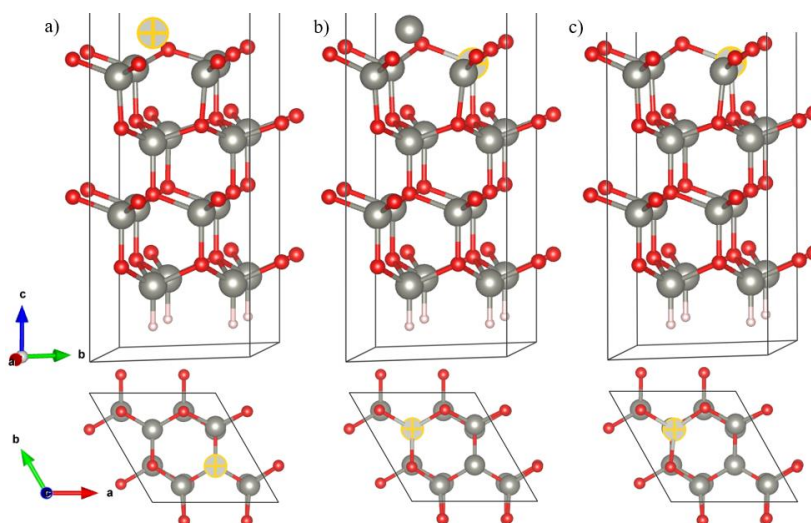


**Figura 31** Comparación de energías de formación de la superficie reconstruida de Pd8/ZnO  $(000\bar{1})$  (verde), con el átomo de Pd intercambiado con un átomo de Zn (azul), con una vacancia de Zn (rojo) y la superficie  $(2 \times 2)$  limpia (morado).

### 4.3.2.3 Pd10

Al analizar la adsorción de Pd sobre la superficie, la estructura final más estable fue cuando el Pd se adsorbió en la vacancia de oxígeno, aumentando el área un 1.16% al momento de intercambiar átomos, pero se redujo un 0.16% con respecto a este incremento al momento en que el átomo de zinc se separó de la superficie. La última capa de la supercelda aumentó su distancia interplanar por  $0.2 \text{ \AA}$  durante el proceso de relajación después del intercambio de átomos y la mantuvo constante a esta nueva altura.

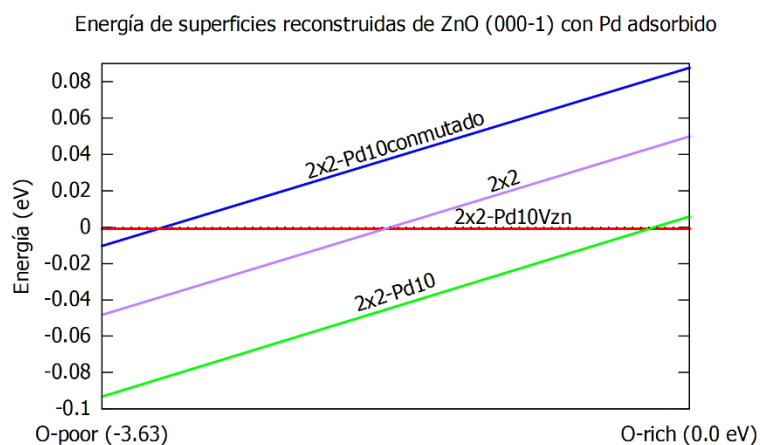
Para la situación de los átomos que presentaron modificaciones en sus posiciones originales, la distancia entre el átomo de paladio y la superficie se redujo un 11.7% y se mantuvo en esa altura en el proceso posterior de separación del átomo de zinc con la superficie. Mientras que el zinc se alejó  $0.1 \text{ \AA}$  de la posición original del paladio (**Figura 32**).



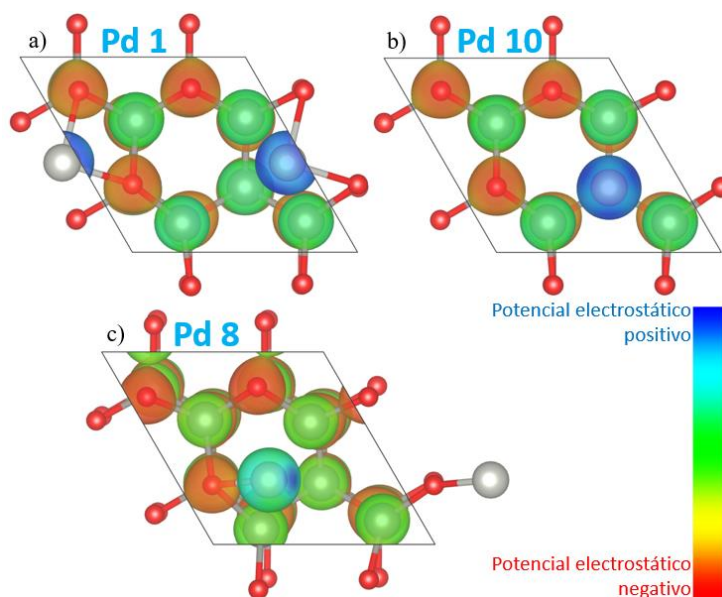
**Figura 32** Superficies obtenidas después de modificar la superficie de ZnO ( $000\bar{1}$ ) al adsorber un átomo de Pd a) en la vacancia de oxígeno; b) superficie con el átomo de Pd intercambiado con un átomo de Zn; y c) la superficie con una vacancia de Zn.

Al momento de evaluar la energía de formación de superficie se repitió el mismo patrón de conducta que la superficie dopada con platino; el nivel de energía de la superficie con un átomo de Pd adsorbido en su superficie se encontró por debajo del límite de estabilidad en condiciones pobres de oxígeno mientras que al momento de intercambiar los átomos esta estabilidad se ve gravemente afectada al incrementar su energía casi  $0.8 \text{ eV}$ , superando energéticamente a la superficie limpia. Por el otro lado, la estructura con una vacancia de zinc se encontró estable a condiciones ricas de oxígeno (**Figura 33**).

Al calcular el potencial electrostático del paladio adsorbido en diferentes puntos de simetría de la superficie de óxido de zinc ( $000\bar{1}$ ) –  $(2 \times 2)$ , los átomos que están más cerca de la vacancia de oxígeno presentan un potencial electrostático positivo, esto debido a la ausencia de carga negativa que proporciona el oxígeno en esa región. Asimismo, la superficie que tiene la vacancia de oxígeno y la posición FCC ocupada por el paladio adsorbido son las zonas con un azul más predominante; pero ambas teniendo niveles de energía similares (**Figura 34**).



**Figura 33** Comparación de energías de formación de la superficie reconstruida de Pd10/ZnO ( $000\bar{1}$ ) (verde), con el átomo de Pd intercambiado con un átomo de Zn (azul), con una vacancia de Zn (rojo) y la superficie  $(2 \times 2)$  limpia (morado):



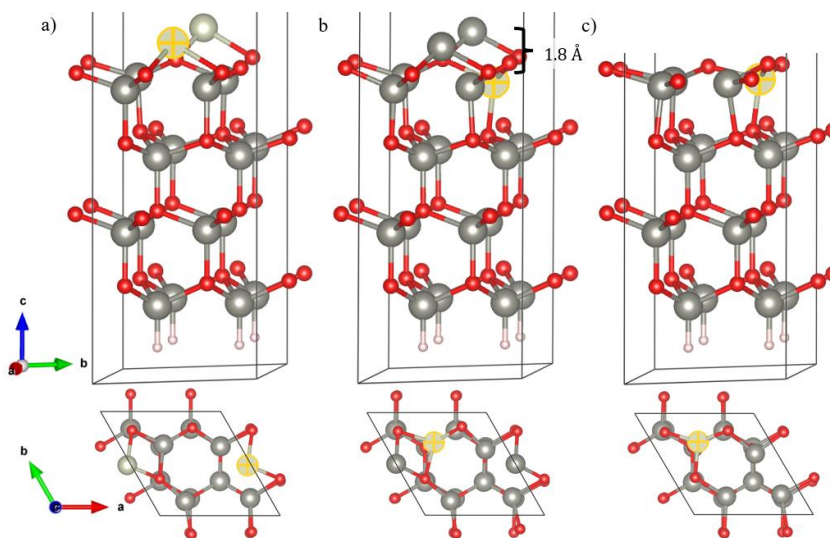
**Figura 34** Isosuperficies de Pd/ZnO ( $000\bar{1}$ ). a) Superficie con el Pd adsorbido en una posición FCC que cuenta con un potencial similar a la superficie a la derecha; b) donde su sitio de adsorción fue la vacancia de oxígeno indicándonos que esa región tiene más probabilidad de adsorber moléculas con carga electronegativa. c) Isosuperficie con un potencial más neutro de las tres superficies estables encontradas.



### 4.3.3 Superficie con rodio adsorbido

El siguiente elemento que se estabilizó fue el rodio que al igual que los elementos previamente mencionados pertenece a la familia de metales de transición del platino. En este caso, solo se encontró una estructura estable para el rodio y esta fue la superficie de óxido de zinc ( $000\bar{1}$ ) con un átomo de zinc adsorbido en una posición FCC. Al contrario de las superficies con paladio, el área final de este modelo se vio reducido alrededor de 2.27% del área inicial; y en medio, el área se mantuvo constante en la conmutación de átomos.

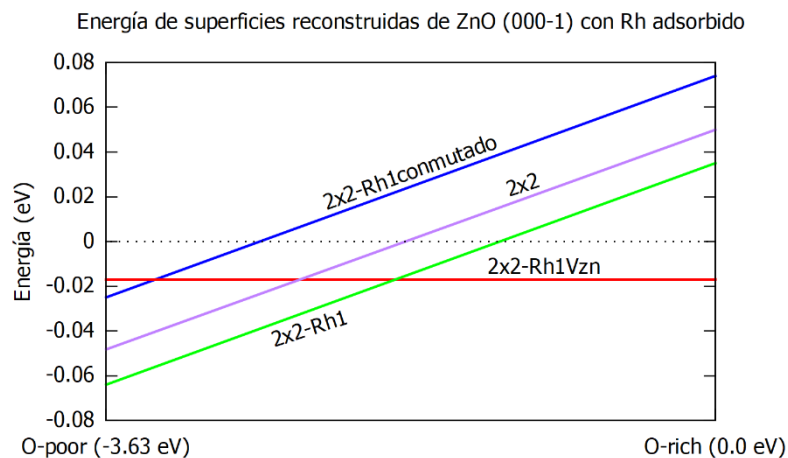
La distancia entre los átomos de zinc y oxígeno pertenecientes a la última capa aumentó aproximadamente  $0.1 \text{ \AA}$ . En el caso del Rh este redujo su distancia con respecto a la superficie  $1.8 \text{ \AA}$  y en la última modificación de la superficie esta diferencia se disminuyó a  $1.7 \text{ \AA}$ . Para el átomo de zinc se introdujo  $0.21 \text{ \AA}$  a la superficie con respecto a la posición original del rodio (**Figura 35**).



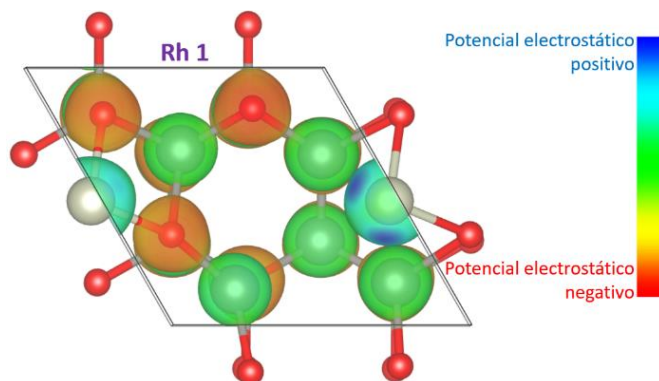
**Figura 35** Superficies obtenidas después de modificar la superficie de ZnO ( $000\bar{1}$ ) al adsorberle un átomo de rodio a) en una posición FCC; b) superficie con el átomo de rodio intercambiado con un átomo de zinc; y c) la superficie con una vacancia de zinc.

En cuanto al análisis de energías de formación, (**Figura 36**), la superficie donde solo se le adsorbió un átomo de Rh es estable en condiciones pobres de oxígeno. Además, la diferencia energética que se obtuvo entre esta superficie y la obtenida al momento de intercambiar átomos fue de  $\sim 0.4 \text{ eV}$ . Pero en el caso de la vacancia de zinc, se encontró estable a condiciones ricas de oxígeno; sin embargo, solo se muestra la primera como una prueba de concepto.

Su potencial electrostático se vio ligeramente disminuido con respecto a su similar con paladio, además de que presentó un mayor potencial electrostático positivo en las regiones cercanas a los átomos de zinc (Figura 37).



**Figura 36** Comparación de energías de la formación de la superficie reconstruida de Rh/ZnO ( $000\bar{1}$ ) en una posición FCC (verede), con el átomo de Rh intercambiado con un átomo de Zn (azul), con una vacancia de Zn (rojo) y la superficie ( $2 \times 2$ ) limpia (morado).



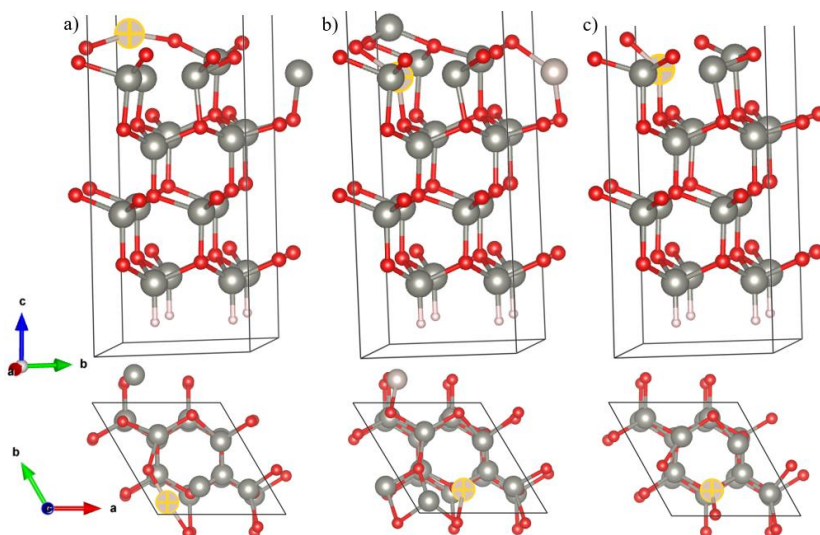
**Figura 37** Isosuperficie de Rh/ZnO ( $000\bar{1}$ ). El átomo de Rh se encuentra del lado derecho de la vacancia de oxígeno y su potencial electrostático del Rh no es tan positivo como se encontró previamente en la estructura de Pd1/ZnO ( $000\bar{1}$ ) que tiene el átomo de Pd en la misma posición.

#### 4.3.4 Superficie con rutenio adsorbido

El último metal de transición estudiado fue el rutenio. Al adsorberse el Ru en la superficie de ZnO, se observó una disminución en el área superficial de todos los modelos analizados. Además, fue la única estructura que se encontró estable en un puente formado por dos oxígenos. En la primera modificación

de esta superficie el área superficial se redujo  $\sim 0.3 \text{ \AA}^2$  y posteriormente recuperó  $\sim 0.2 \text{ \AA}^2$  de área al ser relajada la superficie después del desprendimiento del zinc de la superficie.

El rutenio redujo su distancia  $1.6 \text{ \AA}$  después de intercambiarse este átomo con un átomo de zinc, pero luego se alejó nuevamente  $0.1 \text{ \AA}$  de la superficie. Mientras que el átomo de zinc se separó de la posición original del rutenio  $0.17 \text{ \AA}$  siendo este el primer indicador de que la superficie con vacancia de zinc es posible de obtener con este elemento adsorbido a la superficie (**Figura 38**).

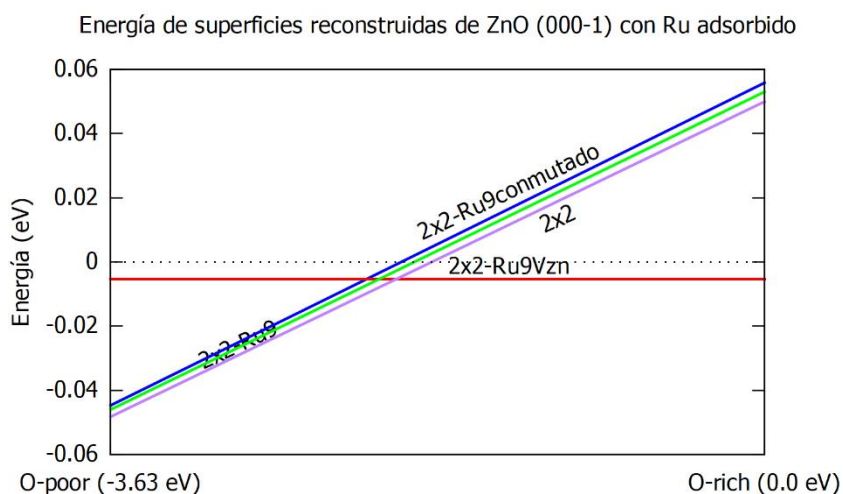


**Figura 38** Representación de las tres superficies obtenidas después de modificar la superficie Ru/ZnO ( $000\bar{1}$ ), a) el átomo de Rh en medio de dos átomos de oxígeno; b) superficie con el átomo de Rh conmutado con un átomo de Zn; y c) la liberación del átomo de Zn conmutado.

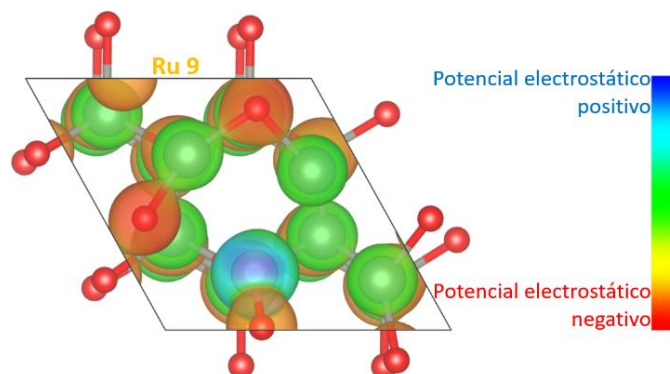
En cuanto al análisis de las energías fue la única estructura donde tanto la superficie con solamente el átomo de metal de transición adsorbido y la superficie en donde hubo intercambio de adatomos tuvieron una menor energía que la superficie limpia. Estas tres superficies presentaron un comportamiento similar y de casi  $\sim 0.05 \text{ eV}$  en condiciones pobres de oxígeno y  $0.05 \text{ eV}$  en condiciones ricas de oxígeno. Por otra parte, solamente la estructura con vacancia de zinc la más estable de todas las obtenidas hasta el momento (**Figura 39**).

Sin embargo, el potencial electrostático no se presentó tan favorable en esta nueva superficie para la adsorción de moléculas con cargas negativas, debido a que presenta un potencial electrostático más negativo en comparación con las demás superficies con otros metales de transición adsorbidos, y no se

observa que tenga alguna región con una carga electrostática positiva para una posible adsorción en ese sitio (**Figura 40**).



**Figura 39** Comparación de energías de formación de la superficie reconstruida de ZnO ( $000\bar{1}$ ) con un átomo de Ru adsorbido entre dos átomos de oxígeno (verde), con el átomo de Ru intercambiado con un átomo de Zn (azul), sin el átomo de Zn conmutado (rojo) y la superficie ( $2 \times 2$ ) limpia (morado).



**Figura 40** Isosuperficie de Ru/ZnO ( $000\bar{1}$ ), siendo la única superficie que se encontró estable con una vacancia de Zn. Sin embargo, su potencial electrostático no es lo suficientemente positivo para adsorber moléculas con cargas electronegativas.

## Capítulo 5. Conclusiones

---

Mediante el uso de cálculos de DFT y de termodinámica de primeros principios se lograron obtener diferentes modelos de la superficie del ZnO ( $000\bar{1}$ ) tratando de replicar el posible comportamiento que se vería en la superficie de manera experimental.

Se demostró de manera teórica que es factible obtener una superficie estable de ZnO ( $000\bar{1}$ ) con una vacancia de oxígeno colocada de manera aleatoria en una periodicidad de  $(2 \times 2)$ , incluso se encontró con un menor nivel de energía que la superficie de  $(1 \times 3)$ , previamente encontrada de manera experimental. Así mismo, se estudió el uso de un solo átomo de diferentes elementos que por sí solos presentan una alta actividad catalítica. Siendo una nueva propuesta que no ha sido completamente explotada y arrojó nuevas superficies con una base del ZnO y con un momento de espín que no se esperaba debido a que los compuestos por separado no presentan uno.

Empezando por el platino y paladio que presentaron un comportamiento casi idéntico debido a su similitud química, se corroboró la teoría de que la estructura más estable sería la que tuviera un solo átomo adsorbido en la vacancia de oxígeno, la cual también resultó ser la superficie con un potencial electrostático más positivo en el sitio de adsorción. También se verificó que estas dos superficies son capaces de atrapar una molécula de  $CO_2$ .

Por otro lado, la superficie de Rh/ZnO ( $000\bar{1}$ ) se encontró estable con un solo átomo de rodio adsorbido en un sitio de alta simetría de la primera zona de Brillouin conocido como L. La explicación es que el rodio presenta un mayor radio atómico que los otros metales de transición, por lo que ocuparía una posición con un mayor espacio que, en este caso, sería casi en el centro de la superficie. Pero en la parte de sus energías, se encontró más inestable que las dos superficies previamente mencionadas y no es tan efectivo en adsorber moléculas de  $CO_2$  debido a su potencial electrostático más neutro que sus similares.

Finalmente, la superficie Ru/ZnO ( $000\bar{1}$ ) que fue la única que presentaba estabilidad con la combinación de vacancias de zinc y oxígeno, pero no logró ser un modelo óptimo para la catálisis de moléculas cargadas.

Como conclusión, el ZnO ( $000\bar{1}$ ) presentó ser una base prometedora para el uso de un solo átomo adsorbido a su superficie ya que no solo mejora su estabilidad, sino que al mismo tiempo sus propiedades se ven modificadas como la presencia de un campo magnético y un mejoramiento de su actividad catalítica.

## Literatura citada

---

- Abdulkhair, B., Salih, M., Modwi, A., Adam, F., Elamin, N., Seydou, M., & Rahali, S. 2020. Adsorption Behavior of Barium Ions onto ZnO Surfaces: Experiments Associated with DFT Calculations. *Journal of Molecular Structure*, 1223(128991). <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128991>
- Alvarado Leal, L. A. 2020. Adsorción de aldehídos sobre nitruro de galio bidimensional. Tesis de Maestría. Universidad Autónoma de Nuevo León, 135.
- Amsler, J., Sarma, B. B., Agostini, G., Prieto, G., Plessow, P. N., & Studt, F. 2020. Prospects of Heterogeneous Hydroformylation with Supported Single Atom Catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 142(11), 5087-5096. <https://dx.doi.org/10.1021/jacs.9b12171>
- Azab, A. A., Ateia, E. E., & Esmail, S. A. 2018. Comparative study on the physical properties of transition metal-doped (Co, Ni, Fe, and Mn) ZnO nanoparticles. *Applied Physics A*, 124(469). <https://doi.org/10.1007/s00339-018-1871-3>
- Bai, S., Liu, F., Huang, B., Li, F., Lin, H., Wu, T. & Huang, X. 2020. High-efficiency direct methane conversion to oxygenates on a cerium dioxide nanowire supported rhodium single-atom catalyst. *Nature Communications*, 11(954). <https://doi.org/10.1038/s41467-020-14742-x>
- Blinder, S. M. 2019. Introduction to the Hartree-Fock method. *Mathematical Physics in Theoretical Chemistry*, 1–30. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-813651-5.00001-2>
- Blöchl, P. E. 1994. Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 50(24), 17953–17979. <https://doi.org/10.1103/physrevb.50.17953>
- Boles, M. A., Ling, D., Hyeon, T., & Talapin, D. V. 2016. The surface science of nanocrystals. *Nature Materials*, 15(2), 141–153. <https://doi.org/10.1038/nmat4526>
- Bylaska, E. J. 2017. Plane-Wave DFT Methods for Chemistry. *Annual Reports in Computational Chemistry*, 13, 185–228. <https://doi.org/10.1016/bs.arcc.2017.06.006>
- Chamberlin, S. E., Hirschmugl, C. J., King, S. T., Poon, H. C., & Saldin, D. K. 2011. Role of hydrogen on the ZnO (000 $\bar{1}$ )-(1 $\times$ 1) surface. *Physical Review B*, 84(075437). <https://doi.org/10.1103/physrevb.84.075437>
- Chen, J. J., Yu, M. H., Zhou, W. L., Sun, K., & Wang, L. M. 2005. Room-temperature ferromagnetic Co-doped ZnO nanoneedle array prepared by pulsed laser deposition. *Applied Physics Letters*, 87(173119). <https://doi.org/10.1063/1.2119415>
- Chen, L., Xiong, Z., Cui, Y., Luo, H., & Gao, Y. 2021. Adsorption of C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> onto pristine and metal (Pd, Pt)-mediated ZnO monolayers: Electronic and gas sensing properties. *Applied Surface Science*, 542(148767). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148767>
- Chen, L. Q. 2019. Chemical potential and Gibbs free energy. *MRS Bulletin*, 44(7), 520–523. <https://doi.org/10.1557/mrs.2019.162>

- Chianelli, R. R., Berhault, G., & Torres, B. 2009. Unsupported transition metal sulfide catalysts: 100 years of science and application. *Catalysis Today*, 147(3-4), 275–286. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.09.041>
- Chu, C., Huang, D., Gupta, S., Weon, S., Niu, J., Stavitski, E., Mihich, C. & Kim, J.-H. 2021. Neighboring Pd single atoms surpass isolated single atoms for selective hydrodehalogenation catalysis. *Nature Communications*, 12(5179). <https://doi.org/10.1038/s41467-021-25526-2>
- Claeysens, F., Freeman, C. L., Allan, N. L., Sun, Y., Ashfold, M. N. R., & Harding, J. H. 2005. Growth of ZnO thin films—experiment and theory. *Journal of Materials Chemistry*, 15(1), 139–148. <https://doi.org/10.1039/b414111c>
- Ding, S., Chen, H.-A., Mekasuwandumrong, O., Hülsey, M. J., Fu, X., He, Q. & Yan, N. 2020. High-temperature Flame Spray Pyrolysis Induced Stabilization of Pt Single-Atom Catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 281(119471). <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119471>
- Dulub, O., Diebold, U., & Kresse, G. 2003. Novel Stabilization Mechanism on Polar Surfaces: ZnO (0001)-Zn. *Physical Review Letters*, 90(016102). <https://doi.org/10.1103/physrevlett.90.016102>
- Fink, K. 2006. Ab initio cluster calculations on the electronic structure of oxygen vacancies at the polar ZnO (000 $\bar{1}$ ) surface and on the adsorption of H<sub>2</sub>, CO, and CO<sub>2</sub> at these sites. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8, 1482–1489. <https://doi.org/10.1039/b515907e>
- Freyss, M. 2015. Density functional theory (NEA-NSC-R--2015-5). Nuclear Energy Agency of the OECD (NEA)
- Gallegos, M. V., Luna, C. R., Peluso, M. A., Damonte, L. C., Sambeth, J. E., & Jasen, P. V. 2019. Effect of Mn in ZnO using DFT calculations: Magnetic and electronic changes. *Journal of Alloys and Compounds*, 795, 254–260. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.044>
- Gao, P., Liang, G., Ru, T., Liu, X., Qi, H., Wang, A., & Chen, F.-E. 2021. Phosphorus coordinated Rh single-atom sites on nanodiamond as highly regioselective catalyst for hydroformylation of olefins. *Nature Communications*, 12 (4698). <https://doi.org/10.1038/s41467-021-25061-0>
- Gawande, M. B., Fornasiero, P., & Zbořil, R. 2020. Carbon-Based Single Atom Catalysts for Advanced Applications. *ACS Catalysis*, 10(3), 2231–2259. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b04217>
- González Vázquez, A. 2016. Modelación a partir de principios fundamentales de las perovskitas Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> y BiFeO<sub>3</sub>. [Centro de Investigación en Materiales Avanzados]. *Recuperado el 28 de junio de 2022 de:* [https://cimav.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1004/849/1/Arnold\\_Gonzalez\\_Vazquez\\_MCM.pdf](https://cimav.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1004/849/1/Arnold_Gonzalez_Vazquez_MCM.pdf)
- Gorai, P., Seebauer, E. G., & Ertekin, E. 2016. Mechanism and energetics of O and O<sub>2</sub> adsorption on polar and non-polar ZnO surfaces. *The Journal of Chemical Physics*, 144 (184708). <https://doi.org/10.1063/1.4948939>
- Greiner, M. T., Jones, T. E., Beeg, S., Zwiener, L., Scherzer, M., Girgsdies, F., Schlögl, R. 2018. Free-atom-like d states in single-atom alloy catalysts. *Nature Chemistry*, 10, 1008–1015. <https://doi.org/10.1038/s41557-018-0125-5>
- Griffiths, D. J. 1995. Introduction to quantum mechanics. 2° ed. Pearson Education, Londres.

- Guerrero-Sánchez, J., Sánchez-Ochoa, F., H. Cocolletzi, G., Rivas-Silva, J. F., & Takeuchi, N. 2013. Ab-initio studies of the Sc adsorption and the ScN thin film formation on the GaN (000 $\bar{1}$ ) (2 $\times$ 2) surface. *Thin Solid Films*, 548, 317–322. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.09.053>
- Hachimi, A. G. E., Zaari, H., Benyoussef, A., Yadari, M. E., & Kenz, A. E. 2014. First-principles prediction of the magnetism of 4f rare-earth-metal-doped wurtzite zinc oxide. *Journal of Rare Earths*, 32(8), 715–721. [https://doi.org/10.1016/s1002-0721\(14\)60131-9](https://doi.org/10.1016/s1002-0721(14)60131-9)
- Hafner, J. 2008. Ab-initiosimulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond. *Journal of Computational Chemistry*, 29(13), 2044–2078. <https://doi.org/10.1002/jcc.21057>
- Han, B., Li, T., Zhang, J., Zeng, C., Matsumoto, H., Su, Y., Zhang, T. 2020. Highly active Rh<sub>1</sub>/CeO<sub>2</sub> single-atom catalyst for low-temperature CO Oxidation. *Chemical Communications*, 56, 4870–4873. <https://doi.org/10.1039/d0cc00230e>
- Hart, G. L. W., Jorgensen J. J., Morgan W. S. & Forcade R. W. 2019. A robust algorithm for k-point grid generation and symmetry reduction. *Journal of Physics Communications*, 3(6), 065009. <https://doi.org/https://doi.org/10.1088%2F2399-6528%2Fab2937>
- He, Q., Lee, J. H., Liu, D., Liu, Y., Lin, Z., Xie, Z., Chen, J. G. 2020. Accelerating CO<sub>2</sub> Electroreduction to CO Over Pd Single-Atom Catalyst. *Advanced Functional Materials*, 30(17), 2000407. <https://doi.org/10.1002/adfm.202000407>
- Hohenberg, P., & Kohn, W. 1964. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136(3B), B864–B871. <https://doi.org/10.1103/physrev.136.b864>
- Hossienzadeh, K., et. al. 2019. Sonocatalytic and photocatalytic efficiency of transition metal-doped ZnO nanoparticles in the removal of organic dyes from aquatic environments. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 36(8), 1360–1370. <https://doi.org/10.1007/s11814-019-0299-6>
- Ischenko, V., Polarz, S., Grote, D., Stavarache, V., Fink, K., & Driess, M. 2005. Zinc Oxide Nanoparticles with Defects. *Advanced Functional Materials*, 15(12), 1945–1954. <https://doi.org/10.1002/adfm.200500087>
- Iwasa, N., Yoshikawa, M., Nomura, W., & Arai, M. 2005. Transformation of methanol in the presence of steam and oxygen over ZnO-supported transition metal catalysts under stream reforming conditions. *Applied Catalysis A: General*, 292, 215–222. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.06.019>
- Jacobs, R., Zheng, B., Puchala, B., Voyles, P. M., Yankovich, A. B., & Morgan, D. 2016. Counterintuitive Reconstruction of the Polar O-Terminated ZnO Surface with Zinc Vacancies and Hydrogen. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 7(22), 4483–4487. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.6b02174>
- Kasemo, B. 2017, diciembre 18. Biolin Scientific. *Consultado el 14 de junio el 2021, de* <https://www.biolinscientific.com/blog/surface-science-how-it-all-began>
- Kaur, J., & Singhal, S. 2014. Facile synthesis of ZnO and transition metal doped ZnO nanoparticles for the photocatalytic degradation of Methyl Orange. *Ceramics International*, 40(5), 7417–7424. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.12.088>



- Kim, J., Kim, H.-E., & Lee, H. 2017. Single-Atom Catalysts of Precious Metals for Electrochemical Reactions. *ChemSusChem*, 11(1), 104–113. <https://doi.org/10.1002/cssc.201701306>
- Kislov, N., Lahiri, J., Verma, H., Goswami, D. Y., Stefanakos, E., & Batzill, M. 2009. Photocatalytic Degradation of Methyl Orange over Single Crystalline ZnO: Orientation Dependence of Photoactivity and Photostability of ZnO. *Langmuir*, 25(5), 3310–3315. <https://doi.org/10.1021/la803845f>
- Kiss, J., Frenzel, J., Meyer, B., & Marx, D. 2013. Methanol synthesis on ZnO (000 $\bar{1}$ ). II. Structure, energetics, and vibrational signature of reaction intermediates. *The Journal of Chemical Physics*, 139(044705). <https://doi.org/10.1063/1.4813404>
- Klingshirn, C. 2007. ZnO: From basics towards applications. *Physica Status Solidi (b)*, 244(9), 3027–3073. <https://doi.org/10.1002/pssb.200743072>
- Kobayashi, M., Song, G. S., Kataoka, T., Sakamoto, Y., Fujimori, A., Ohkochi, T., ... Tabata, H. 2009. Experimental observation of bulk band dispersions in the oxide semiconductor ZnO using soft x-ray angle-resolved photoemission spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 105(12), 122403. <https://doi.org/10.1063/1.3116223>
- Koch W. and Holthausen M. C. 2001. A Chemist's Guide to Density Functional Theory, Second Edition. Wiley, Cambridge.
- Kohn W. y Sham L. J. 1965. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140, A1133-A1138. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140. A1133>.
- Kołodziejczak-Radzimska, A., & Jesionowski, T. 2014. Zinc Oxide—From Synthesis to Application. A Review. *Materials*, 7(4), 2833–2881. <https://doi.org/10.3390/ma7042833>
- Kresse, G., Dulub, O., & Diebold, U. 2003. Competing stabilization mechanism for the polar ZnO (000 $\bar{1}$ )-Zn surface. *Physical Review B*. <https://doi.org/10.1103/physrevb.68.245409>
- Kunat, M., Girol, S. G., Becker, T., Burghaus, U., & Wöll, C. 2002. Stability of the polar surfaces of ZnO: A reinvestigation using He-atom scattering. *Physical Review B*, 68(245409). <https://doi.org/10.1103/physrevb.66.081402>
- Kunat, M., Girol, S. G., Burghaus, U., & Wöll, C. 2003. The Interaction of Water with the Oxygen-Terminated, Polar Surface of ZnO. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(51), 14350–14356. <https://doi.org/10.1021/jp030675z>
- Lai, J. H., Su, S. H., Chen, H.-H., Huang, J. C. A., & Wu, C. L. 2010. Stabilization of ZnO polar plane with charged surface nanodefects. *Physical Review B*, 66(081402R). <https://doi.org/10.1103/physrevb.82.155406>
- Lauritsen, J. V., Porsgaard, S., Rasmussen, M. K., Jensen, M. C. R., Bechstein, R., Meinander, K., Besenbacher, F. 2011. Stabilization Principles for Polar Surfaces of ZnO. *ACS Nano*, 5(7), 5987–5994. <https://doi.org/10.1021/nn2017606>
- Lee J. G. 2011. Computational Materials Science: An Introduction. CRC Press, Taylor & Francis, Boca Raton, Florida.

- Lehtomäki, J., Makkonen, I., Caro, M. A., Harju, A., & Lopez-Acevedo, O. 2014. Orbital-free density functional theory implementation with the projector augmented-wave method. *The Journal of Chemical Physics*, 141(23), 234102. <https://doi.org/10.1063/1.4903450>
- Li, H., Saito, M., Chen, C., Inoue, K., Akagi, K., & Ikuhara, Y. 2019. Strong metal–metal interaction and bonding nature in metal/oxide interfaces with large mismatches. *Acta Materialia*, 179, 237–246. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.08.018>
- Lim, T., Mirabedini, P. S., Jung, K., Alex Greaney, P., & Martinez-Morales, A. A. 2020. High-Index Crystal Plane of ZnO Nanopyramidal Structures: Stabilization, Growth, and Improved Photocatalytic Performance. *Applied Surface Science*, 536(147326). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147326>
- Lima, L., Caldas, L. de S., Alí, A., Barreto, J., Freitas, R., Mazzarella, A., Stavale, F. 2021. Growth and Raman spectroscopy of ultrathin ZnO(0001) films on Ag(001). *Surface Science*, 704(121748). <https://doi.org/10.1016/j.susc.2020.121748>
- Lin, J., Qiao, B., Li, N., Li, L., Sun, X., Liu, J., Zhang, T. 2015. Little do more: a highly effective Pt1/FeOx single-atom catalyst for the reduction of NO by H<sub>2</sub>. *Chemical Communications*, 51(37), 7911–7914. <https://doi.org/10.1039/c5cc00714c>
- Liu, B. H., Boscoboinik, J. A., Cui, Y., Shaikhutdinov, S., & Freund, H.-J. 2015. Stabilization of Ultrathin Zinc Oxide Films on Metals: Reconstruction versus Hydroxylation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(14), 7842–7847. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b01503>
- Liu, J. J., Yu, M. H., & Zhou, W. L. 2005. Well-aligned Mn-doped ZnO nanowires synthesized by a chemical vapor deposition method. *Applied Physics Letters*, 87(172505). <https://doi.org/10.1063/1.2084321>
- Liu, Q., & Zhang, Z. 2019. Platinum single-atom catalysts: A comparative review towards effective characterizations. *Catalysis Science & Technology*, 9, 4821–4834. <https://doi.org/10.1039/c9cy01028a>
- Liu, S., Tan, J. M., Gulec, A., Crosby, L. A., Drake, T. L., Schweitzer, N. M., Stair, P. C. 2017. Stabilizing Single-Atom and Small-Domain Platinum via Combining Organometallic Chemisorption and Atomic Layer Deposition. *Organometallics*, 36(4), 818–828. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.6b00869>
- Lou, Y., Zheng, Y., Li, X., Ta, N., Xu, J., Nie, Y., Liu, J. 2019. Pocketlike Active Site of Rh1/MoS<sub>2</sub> Single-Atom Catalyst for Selective Crotonaldehyde Hydrogenation. *Journal of the American Chemical Society*, 141(49), 19289–19295. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b06628>
- Luo, Z., Wang, Z., Li, J., Yang, K., & Zhou, G. 2020. N-promoted Ru1/TiO<sub>2</sub> single-atom catalysts for photocatalytic water splitting for hydrogen production: A density functional theory study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22, 11392–11399. <https://doi.org/10.1039/d0cp00929f>
- Ma, C., Jin, W., Duan, X., Ma, X., Han, H., Zhang, Z. & Wu, Y. 2019. From the absolute surface energy to the stabilization mechanism of high index polar surface in wurtzite structure: The case of ZnO. *Journal of Alloys and Compounds*, 772, 482–488. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.194>
- McCluskey, M. D., & Jokela, S. J. 2009. Defects in ZnO. *Journal of Applied Physics*, 106(071101). <https://doi.org/10.1063/1.3216464>

- Methfessel M. & Paxton A. T. 1989. High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals. *Physical Review*, B 40, 3616-3621. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.40.3616>.
- Meyer, B. 2004. First-principles study of the polar O-terminated ZnO surface in thermodynamic equilibrium with oxygen and hydrogen. *Physical Review B*, 69(4). <https://doi.org/10.1103/physrevb.69.045416>
- Meyer, B., & Marx, D. 2003. Density-functional study of the structure and stability of ZnO surfaces. *Physical Review B*, 67(3). <https://doi.org/10.1103/physrevb.67.035403>
- Monkhorst H. J. y Pack J. D. 1976. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 13, 5188-5192. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>.
- Mozetič, M., Vesel, A., Primc, G., Eisenmenger-Sittner, C., Bauer, J., Eder, A. & Barker, D. 2018. Recent developments in surface science and engineering, thin films, nanoscience, biomaterials, plasma science, and vacuum technology. *Thin Solid Films*, 660, 120–160. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.05.046>
- Nakaya, Y., Hirayama, J., Yamazoe, S., Shimizu, K., & Furukawa, S. 2020. Single-atom Pt in intermetallics as an ultrastable and selective catalyst for propane dehydrogenation. *Nature Communications*, 11(2838). <https://doi.org/10.1038/s41467-020-16693-9>.
- Narasimhan, S. Enero 2011. The "Self Consistent Field" SCF) Loop and Some Relevant Input Parameters for Quantum—ESPRESSO. *Consultado el 1 de junio de 2022, de* <https://indico.ictp.it/event/a10125/session/1/contribution/1/material/0/0.pdf>
- Nayak, S. K., Gruner, M. E., Sakong, S., Sil, S., Kratzer, P., Behera, S. N., & Entel, P. 2012. Anisotropic ferromagnetism in carbon-doped zinc oxide from first-principles studies. *Physical Review B*, 86(054441). <https://doi.org/10.1103/physrevb.86.054441>
- Ozawa, K., Oba, Y., Edamoto, K., Higashiguchi, M., Miura, Y., Tanaka, K. & Taniguchi, M. 2009. Valence-band structure of the polar ZnO surfaces studied by angle-resolved photoelectron spectroscopy. *Physical Review B*, 79(075314). <https://doi.org/10.1103/physrevb.79.075314>
- Paez-Ornelas, J. I., Ponce-Perez, R., Fernández-Escamilla, H. N., Murillo-Bracamontes, E., Borbón-Nuñez, H. A., Corbett, J. P. & Guerrero-Sánchez, J. 2021. Understanding the Role of Oxygen Vacancies in the Stability of ZnO (0001)-(1 × 3) Surface Reconstructions. *The Journal of Physical Chemistry C*, 125(14), 7980–7989. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c01097>
- Pal, S., Jasper-Tönnies, T., Hack, M., & Pehlke, E. 2013. Effect of surface reconstruction on the electronic structure of ZnO (0001). *Physical Review B*, 87(085445). <https://doi.org/10.1103/physrevb.87.085445>
- Pavithra, M., & Jessie Raj, M. B. 2021. Influence of ultrasonication time on solar light irradiated photocatalytic dye degradability and antibacterial activity of Pb doped ZnO nanocomposites. *Ceramics International*, 47(22), 32324–32331. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.08.128>
- Pei, G. X., Liu, X. Y., Wang, A., Lee, A. F., Isaacs, M. A., Li, L. & Zhang, T. 2015. Ag Alloyed Pd Single-Atom Catalysts for Efficient Selective Hydrogenation of Acetylene to Ethylene in Excess Ethylene. *ACS Catalysis*, 5(6), 3717–3725. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00700>

- Pei, G. X., Liu, X. Y., Yang, X., Zhang, L., Wang, A., Li, L. & Zhang, T. 2017. Performance of Cu-Alloyed Pd Single-Atom Catalyst for Semihydrogenation of Acetylene under Simulated Front-End Conditions. *ACS Catalysis*, 7(2), 1491–1500. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b03293>
- Perdew J. P., Burke K. & Ernzerhof M. 1996. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letter*, 77, 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- Piper, L. F. J., Preston, A. R. H., Fedorov, A., Cho, S. W., DeMasi, A., & Smith, K. E. 2010. Direct evidence of metallicity at ZnO (000 $\bar{1}$ )-(1 $\times$ 1) surfaces from angle-resolved photoemission spectroscopy. *Physical Review B*, 81(23). <https://doi.org/10.1103/physrevb.81.233305>
- Qu, W., Niu, S., Sun, D., Gao, H., Wu, Y., Yuan, Z. & Zhao, F. 2021. Pb Single Atoms Enable Unprecedented Catalytic Behavior for the Combustion of Energetic Materials. *Advanced Science*, 8(5). <https://doi.org/10.1002/advs.202002889>
- Roy, P. C., Khan, S. A., & Kim, C. M. 2020. Modification of the ZnO (0001) Surface by Adsorption of Hydrogen Atoms. *Chemistry Letters*, 50(2), 223–226. <https://doi.org/10.1246/cl.200682>
- Sallet, V., Sartel, C., Arnold, C., Hassani, S., Vilar, C., Amiri, G. & Masenelli, B. 2020. Evidence of O-polar (000 $\bar{1}$ ) ZnO Surfaces Induced by In Situ Ga Doping. *Physica Status Solidi (SRRL) - Rapid Research Letters*, 14(6). <https://doi.org/10.1002/pssr.202000037>
- Schmidt-Mende, L., & MacManus-Driscoll, J. L. 2007. ZnO – nanostructures, defects, and devices. *Materials Today*, 10(5), 40–48. [https://doi.org/10.1016/s1369-7021\(07\)70078-0](https://doi.org/10.1016/s1369-7021(07)70078-0)
- Shin, J., Lee, Y. J., Jan, A., Choi, S. M., Park, M. Y., Choi, S. & Yoon, K. J. 2020. Highly active and thermally stable single-atom catalysts for high-temperature electrochemical devices. *Energy & Environmental Science*, 13, 4903–4920. <https://doi.org/10.1039/d0ee01680b>
- Shin, S., Kim, J., Park, S., Kim, H.-E., Sung, Y.-E., & Lee, H. 2019. Changes in the oxidation state of Pt single-atom catalysts upon removal of chloride ligands and their effect for electrochemical reactions. *Chemical Communications*, 55(45), 6389–6392. <https://doi.org/10.1039/c9cc01593k>
- Sin, J. C., Lam, S.-M., Lee, K.-T., & Mohamed, A. R. 2013. Preparation and photocatalytic properties of visible light-driven samarium-doped ZnO nanorods. *Ceramics International*, 39(5), 5833–5843. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.01.00>
- Singh, P., Kumar, R., & Singh, R. K. 2019. Progress on transition metal-doped ZnO nanoparticles and its application. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(37), 17130–17163. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b01561>
- Singh, T., Mountziaris, T. J., & Maroudas, D. 2010. On the transition-metal doping efficiency of zinc oxide nanocrystals. *Applied Physics Letters*, 97(073120). <https://doi.org/10.1063/1.3478216>
- Staemmler, V., Fink, K., Meyer, B., Marx, D., Kunat, M., Gil Girol, S., Wöll, C. 2003. Stabilization of Polar ZnO Surfaces: Validating Microscopic Models by Using CO as a Probe Molecule. *Physical Review Letters*, 90(106102). <https://doi.org/10.1103/physrevlett.90.106102>
- Szabo, A., & Ostlund, N. S. 1996. Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory. Dover Publications, Mineola Nueva York.

- Tang, C., Spencer, M. J. S., & Barnard, A. S. 2014. Activity of ZnO polar surfaces: an insight from surface energies. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(40), 22139–22144. <https://doi.org/10.1039/c4cp03221g>
- Tang, C., Wilson, H. F., Spencer, M. J. S., & Barnard, A. S. 2015. Catalytic potential of highly defective (211) surfaces of zinc blende ZnO. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(41), 27683–27689. <https://doi.org/10.1039/c5cp04521e>
- Tasker, P. W., 1979. The stability of ionic crystal surfaces. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 12(22), 4977 – 4984. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/12/22/036>
- Tian, Z. R., Voigt, J. A., Liu, J., Mckenzie, B., Mcdermott, M. J., Rodriguez, M. A., Xu, H. 2003. Complex and oriented ZnO nanostructures. *Nature Materials*, 2(12), 821–826. <https://doi.org/10.1038/nmat1014>
- Torbrügge, S., Ostendorf, F., & Reichling, M. 2009. Stabilization of Zinc-Terminated ZnO (0001) by a Modified Surface Stoichiometry. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(12), 4909–4914. <https://doi.org/10.1021/jp804026v>
- Wahl, R., Lauritsen, J. V., Besenbacher, F., & Kresse, G. 2013. Stabilization mechanism for the polar ZnO (000 $\bar{1}$ )-O surface. *Physical Review B*, 87(8). <https://doi.org/10.1103/physrevb.87.085313>
- Wang, L., Zhang, W., Wang, S., Gao, Z., Luo, Z., Wang, X., Zeng, J. 2016. Atomic-level insights in optimizing reaction paths for hydroformylation reaction over Rh/CoO single-atom catalyst. *Nature Communications*, 7(14036). <https://doi.org/10.1038/ncomms14036>
- Wang, Q., Zhang, J., & Song, C. 2021. Stability and photoelectric nature of polar surfaces of ZnO: Effects of surface reconstruction. *Physics Letters A*, 398. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2021.127274>
- Wang, Y., Yang, X., Hu, C., & Wu, T. 2021. Rh-Doped ZnO Monolayer as a Potential Gas Sensor for Air Decomposed Species in a Ring Main Unit: A First-Principles Study. *ACS Omega*, 6(24), 15878-15884. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/acsomega.1c01439>
- Wang, Z. L. 2004. Nanostructures of zinc oxide. *Materials Today*, 7(6), 26–33. [https://doi.org/10.1016/s1369-7021\(04\)00286-x](https://doi.org/10.1016/s1369-7021(04)00286-x)
- Xiao, J., & Frauenheim, T. (2012). Activity and Synergy Effects on a Cu/ZnO (0001) Surface Studied Using First-Principle Thermodynamics. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3(18), 2638–2642. <https://doi.org/10.1021/jz301119k>
- Xiao, J., & Frauenheim, T. 2013. Theoretical Insights into CO<sub>2</sub> Activation and Reduction on the Ag(111) Monolayer Supported on a ZnO(0001) Substrate. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(4), 1804–1808. <https://doi.org/10.1021/jp3115868>
- Xie, F., Yang, P., Li, P., & Zhang, L. 2012. First-principle study of optical properties of (N, Ga) codoped ZnO. *Optics Communications*, 285(10-11), 2660–2664. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2012.01.087>
- Xing, F., Jeon, J., Toyao, T., Shimizu, K., & Furukawa, S. 2019. Cu–Pd Single-Atom Alloy Catalyst for Highly Efficient NO reduction. *Chemical Science*, 10, 8292-8298. <https://doi.org/10.1039/c9sc03172c>

- Xiong X. G., Yanai T. 2017. Projector Augmented Wave Method Incorporated into Gauss-Type Atomic Orbital Based Density Functional Theory. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 13(7), 3236-3249. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.7b00404>
- Xu, H., Dong, L., Shi, X. Q., Van Hove, M. A., Ho, W. K., Lin, N. & Tong, S. Y. 2014. Stabilizing forces acting on ZnO polar surfaces: STM, LEED, and DFT. *Physical Review B*, 89(23). <https://doi.org/10.1103/physrevb.89.235403>
- Yao, Y. F., Chou, K. P., Lin, H. H., Chen, C. C., Kiang, Y. W., & Yang, C.-C. 2018. Polarity Control in Growing Highly Ga-doped ZnO Nanowires with Vapor-liquid-solid Process. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(47), 40764-40772. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b13859>
- Yoo, M., Yu, Y.-S., Ha, H., Lee, S., Choi, J.-S., Oh, S., Kim, H. Y. 2020. A tailored oxide interface creates dense Pt single-atom catalysts with high catalytic activity. *Energy & Environmental Science*, 13, 1231-1239. <https://doi.org/10.1039/c9ee03492g>
- Yuan, S., Ren, H., Meng, G., Zhao, W., Zhu, H., & Guo, W. 2021. ZnO monolayer supported single atom catalysts for efficient nitrogen electroreduction to ammonia. *Applied Surface Science*, 555. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149682>
- Zhang, L., & Huang, H. 2007. Structural transformation of ZnO nanostructures. *Applied Physics Letters*, 90. <https://doi.org/10.1063/1.2431073>
- Zhang, L., Wang, A., Miller, J. T., Liu, X., Yang, X., Wang, W., Zhang, T. 2014. Efficient and Durable Au Alloyed Pd Single-Atom Catalyst for the Ullmann Reaction of Aryl Chlorides in Water. *ACS Catalysis*, 4(5), 1546–1553. <https://doi.org/10.1021/cs500071c>
- Zhang, L., Zhao, X., Yuan, Z., Wu, M., & Zhou, H. 2021. Oxygen defect-stabilized heterogeneous single atom catalysts: preparation, properties and catalytic application. *Journal of Materials Chemistry A*, 9(7), 3855–3879. <https://doi.org/10.1039/d0ta10541d>
- Zhang, M., & Qi, L. 2018. Tuning hydrogen adsorption on pure and doped ZnO (000 $\bar{1}$ ) surfaces by a simple electron counting model. *Journal of Applied Physics*, 124. <https://doi.org/10.1063/1.5050544>
- Zhang, Z., Liu, J., Wang, J., Wang, Q., Wang, Y., Wang, K., Ciucci, F. 2021. Single-atom catalyst for high-performance methanol oxidation. *Nature Communications*, 12(5235). <https://doi.org/10.1038/s41467-021-25562-y>
- Zhou, C., & Kang, J. 2008. Electronic structures of ZnO (0001)-Zn and (000 $\bar{1}$ )-O polar surfaces. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 19(S1), 229–233. <https://doi.org/10.1007/s10854-007-9561-5>