

Universitat de Barcelona
Facultat de Química
Departament de Química Física
Programa de doctorat del bienni 2002-2004
(Química Teòrica i Computacional)

Procesos químicos con oxígeno y nitrógeno
sobre β -cristobalita:
estudio teórico desde primeros principios

Memòria que per a optar al grau de Doctora per la Universitat de Barcelona,

presenta:

Carina Arasa Cid

Director:

Prof. Dr. Ramón Sayós Ortega
Departament de Química Física
Universitat de Barcelona

Barcelona, Octubre de 2007

AGRADECIMIENTOS

Después de terminar la Licenciatura de Física empecé una nueva etapa de mi vida, la Tesis en el departamento de Química Física, un mundo desconocido para mí, y poco a poco fuí aprendiendo muchas cosas e implicándome más en la investigación. Sin duda la realización de esta Tesis ha sido muy gratificante a nivel personal, tanto por la motivación como por la gente que he conocido, como la que ya conocía y que durante estos años han estado siempre a mi lado, y por eso a todos ellos les quiero dar las gracias.

En primer lugar, quiero agradecer a mi director de Tesis, Ramón, por todo su apoyo científico, la dedicación y la ayuda constante que me ha dado durante estos años.

También quiero agradecer el apoyo que siempre me ha dado Fabio Busnengo, tanto científico como personal durante mis estancias en Rosario. A parte, a todo el grupo de Colisiones Atómicas (Paula, Carol, Ale, Roberto, César, . . .) de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Rosario y a toda la gente que conocí. A mi "familia" argentina que me acogió y me hizo sentir como en mi propia casa. Y en especial, a Cristian, por lo que compartimos.

Quiero agradecer también a Antoine Salin todo el interés que ha mostrado en mi trabajo de Tesis, como todos los comentarios y reflexiones que ha aportado en este trabajo.

A mis amigas de la infancia, en especial a Carme y a Lluïsa, que aunque nos veamos poco estamos siempre juntas y sin saberlo me dan siempre la fuerza y el optimismo que necesito.

A mis amigos físicos, por la forma que me tratan, por el cariño que me dan, haciéndome sentir siempre muy especial. Sobre todo, a la hora de la comida, por las risas gratuitas que me proporcionan y en especial al núcleo duro del grupo. A Chumi, por su postura realista versus mi postura optimista, que me hace tocar de pies en el suelo, pero siempre con el sentido de humor que lo caracteriza. A Jordi por su paz interior y sus bromas fáciles, como decirme que soy mala amiga por no esperarles en depositar la Tesis. A Neus, por su gran amistad, por lo que siempre me ayuda y me escucha, por nuestras aventuras, por todo lo que hemos compartido durante estos años y compartiremos porque sé que siempre puedo contar con ella. Gracias a todos por ser tan especiales para mí.

A mis compañeros de Departamento, Pablo, Jordi, Víctor, Emiliana, Àlex y Mafe. Por los momentos del desayuno en el bar, que siempre son tan agradables. A Emiliana, por su amistad y cariño, y por lo que me escucha y ayuda cada día. A Fermín, por su experiencia. A Àlex, por todo lo que me ha ayudado siempre y por las visitas que me hace obligándome a descansar o a reír un rato juntos. Y en especial, a Mafe por su gran apoyo, reflexión, motivación y amistad que ha compartido conmigo.

A Amaia, sobre todo en la recta final de esta Tesis y etapa de mi vida, por ayudarme a subir a la cima y ver la vista juntas. A Marta, porque cuando he estado lejos me ha hecho sentir muy cerca y por los maravillosos años que compartimos en Travessera, junto con Neus.

A mi hermano Xavi y hermanas Eva y Montse, porque son mis pilares y mi fuente de energía. A Eva le doy las gracias por la convivencia y por ser una diseñadora brillante y a Montse, porque aunque estamos un poco lejos no importa, siempre está conmigo, es mi "brujita buena". Ellas son los dos soles que siempre van conmigo.

A mis padres, que aunque no sepan que hago en mi Tesis siempre me escuchan y tratan de entenderme a su manera pase lo que pase, decida lo que decida, dándome siempre su apoyo e inconfundible amor.

Y como cada uno da lo que recibe y luego recibe lo que da, yo os doy mis más sinceras gracias a los que de alguna forma u otra habéis interactuado conmigo, ya que:
"All things are made of atoms, little particles that move around in perpetual motion, attracting each other when they are a little distance apart, but repelling upon being squeezed into one another." (Atom history of human thought).

Índice general

1. Introducción	9
2. Fundamentos Teóricos	13
2.1. Introducción	13
2.2. Modelización de sistemas periódicos	14
2.2.1. Red de Bravais y red recíproca	14
2.2.2. Ecuación de Schrödinger de un cristal	16
2.2.3. Teorema de Bloch	18
2.2.4. Propiedades físicas de los sólidos. Ecuación de Murnaghan	19
2.3. Teoría del funcional de la densidad (DFT)	19
2.3.1. Función densidad	20
2.3.2. Teoremas de Hohenberg y Kohn	21
2.3.3. Ecuación fundamental del DFT	22
2.3.4. Método de Kohn-Sham	24
2.3.5. Aproximaciones a la energía de correlación-intercambio	27
2.3.6. Pseudopotenciales	28
2.4. Método de la banda elástica	30
2.5. Método de interpolación y construcción de superficies de energía potencial analíticas	31
2.6. Método de trayectorias clásicas	34
2.6.1. Ecuaciones de movimiento	34
2.6.2. Simulación de la temperatura de la superficie	36
2.6.3. Selección de condiciones iniciales	44
2.6.4. Propiedades dinámicas	45
2.7. Teoría estándar y variacional del estado de transición aplicada a reacciones sobre superficies	53
3. Estudio DFT de algunas estructuras polimórficas de la sílice	57
3.1. Introducción	57
3.2. Información experimental de las formas polimórficas de la sílice	57
3.3. Estudio teórico	62
3.3.1. Método de cálculo	62
3.3.2. Estudio del α -cuarzo, β -cuarzo y β -tridimita	63
3.3.3. Estudio de la β -cristobalita	65

4. Estudio de la interacción de O(³P) y N(⁴S) con β-cristobalita	71
4.1. Estudio DFT de la adsorción atómica	71
4.1.1. Detalles del método computacional	71
4.1.2. Modelos de slab para la adsorción sobre β -cristobalita(100)	73
4.1.3. Adsorción de O sobre β -cristobalita(100)-Si	76
4.1.4. Adsorción O sobre β -cristobalita (100)-O	85
4.1.5. Adsorción N sobre β -cristobalita(100)-Si	86
4.1.6. Adsorción N sobre β -cristobalita (100)-O	87
4.1.7. Adsorción de O y N sobre β -cristobalita(111)	89
4.1.8. Discusión	91
4.2. Construcción de SEPs para el sistema O + β -cristobalita	92
4.2.1. SEP1	92
4.2.2. SEP2	98
4.2.3. Comparación entre la SEP1 y SEP2	104
4.3. Dinámica del proceso de colisión de O con β -cristobalita	105
4.3.1. Condiciones iniciales del tratamiento clásico	105
4.3.2. Resultados de la dinámica usando la SEP1	105
4.3.3. Resultados de la dinámica usando la SEP2	116
4.3.4. Resumen y comparación de los estudios dinámicos	126
5. Estudio de la reacción Eley-Rideal de O(³P) sobre β-cristobalita	127
5.1. Estudio DFT de la interacción del O ₂ sobre β -cristobalita	127
5.2. Construcción de las superficies de energía potencial	136
5.3. Dinámica de la reacción Eley-Rideal	155
5.3.1. Dinámica con las superficies rígidas	155
5.3.2. Dinámica con las superficies no rígidas	161
5.3.3. Discusión	180
5.4. Estudio cinético de la reacción Eley-Rideal	181
6. Conclusiones	191
A. Modelos de Baule y del hard-cube	195
A.1. Modelo de Baule	195
A.2. Modelo del hard-cube	196
B. Resultados de la dinámica E-R con la SEPOO_1 no rígida	199
B.1. Condiciones térmicas	199
B.2. Condiciones estado específicas	201
C. Resultados de la dinámica E-R con la SEPOO_2 no rígida	203
C.1. Condiciones térmicas	203
C.2. Condiciones estado específicas	205
D. Resultados de la dinámica E-R con la SEPOO_3 no rígida	207
D.1. Condiciones térmicas	207
D.2. Condiciones estado específicas	209

E. No conservación del momento angular en colisiones gas/sólido	211
F. Publicaciones	213
F.1. Artículos y capítulos de libro	213
F.2. Comunicaciones a reuniones y congresos	213
Bibliografía	214

Capítulo 1

Introducción

El objetivo principal de esta tesis es el estudio de los procesos fisico-químicos que tienen lugar en las interfases gas-superficie sólida, partiendo desde primeros principios y haciendo un estudio de estructura electrónica, dinámico y cinético de los mismos. En particular, se pretende hacer un estudio teórico de algunas de las reacciones producidas en las superficies de los vehículos espaciales durante su reentrada en la atmósfera de la Tierra (78 % N₂, 21 % O₂, y 1 % Ar). Estos vehículos llegan a velocidades de entre 22 y 30 veces la velocidad del sonido, con temperaturas que oscilan entre 500 y 1600 K en diferentes partes del vehículo, siendo la parte delantera y las alas, las zonas que alcanzan las temperaturas más elevadas. Así, este trabajo se centrará principalmente en el estudio de las reacciones con las especies atómicas de O y N (ya que las especies moleculares se disocian al colisionar con los vehículos espaciales) sobre superficies sólidas del tipo óxido (SiO₂). Esta información tiene una gran trascendencia para el diseño de sistemas de protección térmica ¹ (*Thermal Protection System*, TPS) de los vehículos espaciales, ya que estos TPSs deben tener un coeficiente catalítico muy bajo para reducir el flujo de calor que se transfiere a la superficie debido en parte al mecanismo de recombinación atómica sobre la misma.

Con la finalidad de evitar estos calentamientos en la superficie se utilizan distintos tipos de materiales en forma de recubrimiento en los TPSs, sobre todo en la parte delantera del vehículo. El trasbordador espacial (Figura 1.1) presenta un sistema de TPS basado en el uso de materiales de revestimiento con una gran capacidad térmica en combinación con un gran aislamiento térmico para evitar la conducción de calor al interior del vehículo. El mejoramiento de estos materiales ha sido el tema de varias investigaciones para obtener más durabilidad, mayor resistencia al choque térmico, menor conductividad térmica, . . . etc. (Figura 1.2).

La importancia de estos sistemas de protección térmica se ha hecho más relevante, desde las misiones *Mercury*, *Gemini* y *Apollo* que usaban unos sistemas de protección ablativos, que dejaban la cápsula en condiciones inutilizables para futuras expediciones. Su importancia se acentuó con el grave accidente que sufrió el *Columbia* en el año 2003.



Figura 1.1: *Trasbordador espacial en su reentrada en la atmósfera terrestre.*



Figura 1.2: *Revisión y sustitución de las cerámicas dañadas en el sistema de protección térmica del trasbordador.*

En el trasbordador americano (*Shuttle*) se usa una mezcla de materiales *reaction-cured glass* (RCG) con composición: 92 % SiO₂, 5 % B₂O₃ y 3 % SiB₄ en algunas partes del fuselaje. Además de los mecanismos de recombinación atómica también pueden ser importantes los otros procesos elementales que intervienen en la catálisis heterogénea: la difusión, adsorción, las reacciones químicas, la desorción atómica y molecular y la difusión de los productos. Por tanto, nuestro objetivo se centra en el estudio teórico de las distintas etapas de la catálisis siendo nuestra superficie uno de los polimorfos de la sílice^{2,3}, en particular, la β -cristobalita, ya que es el polimorfo de la sílice estable a temperaturas elevadas y a presiones bajas.

Se deben mejorar los modelos cinéticos existentes, ya que tratan la superficie como si fuese totalmente catalítica. Los mecanismos y las constantes de los distintos procesos gas-superficie en condiciones de no-equilibrio⁴ no son bien conocidos. De hecho, muchos de estos procesos no se han caracterizado a bajas temperaturas. Por eso, se precisan datos experimentales y teóricos para simular (p. ej., mediante códigos de dinámica de fluidos) los vuelos de los trasbordadores con varios sistemas de protección térmica. Muchos de los modelos cinéticos experimentales para las reacciones en aire sobre varios tipos de sílices (p. ej., Pyrex, cuarzo, RCG, . . .) asumen un valor promedio de la energía de adsorción del O y N de $E_{ad}=3.5$ eV¹, aunque también en otros se usan valores comprendidos entre 2.5 - 5.5 eV^{5,6}. Estas energías de adsorción derivan de modelos cinéticos que ajustan datos experimentales de los procesos Eley-Rideal/Langmuir-Hinshelwood. También existen medidas experimentales⁷ sobre el coeficiente de recombinación de oxígeno atómico (γ_O) sobre sílice, indicando que este coeficiente es un factor de tres veces más bajo en β -cuarzo que en β -cristobalita, por tanto, muy dependiente de la estructura de sílice.

En primer lugar, en el Capítulo 2 se presentan los conceptos fundamentales teóricos empleados en esta tesis, desde la modelización de sistemas periódicos, la teoría del funcional de la densidad, pasando por la explicación del método empleado en la construcción de las superficies de energía potencial interpoladas, terminando con una explicación del método de trayectorias clásicas. Las dos últimas secciones son las más elaboradas en esta tesis, y las que más esfuerzo de programación han requerido.

El Capítulo 3 se centra en el estudio teórico de algunos polimorfos de la sílice, en particular α y β -cuarzo, β -tridimita y β -cristobalita. El objetivo de este estudio es testear la metodología utilizada, la teoría del funcional de la densidad con ondas planas, y con ella determinar los parámetros estructurales y calcular las energías de cohesión de dichos sólidos, antes del estudio de los procesos reactivos sobre β -cristobalita.

El Capítulo 4 se refiere a la segunda etapa de la catálisis heterogénea, la adsorción atómica de O y N sobre β -cristobalita; en primer lugar se presentan los cálculos de adsorción realizados a nivel DFT; en segundo lugar se construyen dos superficies de energía potencial multidimensionales (SEP1 y SEP2), las cuales son analizadas con mucho detalle y finalmente, se realiza el estudio dinámico sobre ambas superficies mediante trayectorias clásicas con el objetivo de obtener información detallada del proceso de *sticking*.

El Capítulo 5 tiene como objetivo principal el estudio de la dinámica y la cinética de la reacción Eley-Rideal. Se sigue la misma estructura que en el Capítulo 4; primero se calcula toda la información a nivel DFT necesaria para construir las superficies de energía potencial. En

particular, se construyen cuatro modelos de SEPs, teniendo en cuenta si la superficie analítica total es rígida (con dimensión 6) o no rígida (multidimensional). Así pues, se han construido 8 modelos de SEPs. En todas ellas se analiza la topología de las mismas y se comparan con la información DFT. La dinámica mediante trayectorias clásicas se lleva a cabo con todas las SEPs, tanto en condiciones de equilibrio térmico como en condiciones estado específicas. En condiciones de equilibrio térmico se calculan también el coeficiente de recombinación atómico ($\gamma_o(T)$) y el coeficiente de acomodación energético ($\beta_o(T)$), que da cuenta de la fracción de energía que se transfiere al sólido de la energía total accesible de la reacción. Aparte de los coeficientes térmicos, se realiza un estudio detallado de los niveles vibrorrotacionales con los que se forma la molécula de O₂ gas, en todas las condiciones iniciales estudiadas. Finalmente, se presenta un estudio cinético preliminar de la reacción E-R, primero a partir de las probabilidades calculadas en la dinámica, y después empleando métodos estadísticos (teoría del estado de transición, teoría variacional y *standard*, con inclusión de un efecto túnel semiclásico).

Finalmente, el Capítulo 6 recoge las conclusiones principales de esta tesis, dando un enfoque global de todo el trabajo realizado.

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos

2.1. Introducción

En las últimas décadas el campo de la Química y la Física Teórica se ha visto reforzado por el desarrollo de métodos de simulación, que constituyen un complemento importante en la investigación experimental, pues posibilitan el estudio de las propiedades de sistemas, materiales, reacciones, etc. a un coste inferior del que supondría realizarlos en el laboratorio. También permiten comprobar la validez de algunos modelos teóricos, mediante el desarrollo de programas que utilizan como base esos modelos, teniendo siempre en cuenta como referencia los resultados experimentales a los que se puede acceder. Además, muchas veces la simulación permite estudiar magnitudes y propiedades que son más difíciles de acceder a nivel experimental. Supone por tanto un método muy efectivo que se complementa y compara con la información experimental, ya que la simulación no podrá nunca sustituir a las medidas experimentales, pues son las que dan la última palabra en el momento de probar la validez de un estudio teórico.

Podríamos decir que todo el estudio teórico que se presenta está hecho desde primeros principios, tanto para el cálculo de las propiedades físicas de las estructuras polimórficas de la sílice, como para calcular energías de adsorción y energías de interacción atómica y molecular con la sílice. Para poder hacer un estudio dinámico completo, dado que no se pueden calcular infinitos puntos (p. ej., DFT), es necesario construir una superficie de energía potencial (SEP). Así, en este estudio interesa tener un buen conocimiento de:

1. La modelización de sistemas periódicos en estado sólido.
2. La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT).
3. Los métodos de interpolación y construcción de superficies de energía potencial (SEPs).
4. El método de trayectorias clásicas.

Estos puntos los pasaremos a desarrollar a continuación.

2.2. Modelización de sistemas periódicos

2.2.1. Red de Bravais y red recíproca

Los sólidos ideales se conocen como cristales y su principal característica es que el conjunto de átomos que los constituyen se distribuyen de forma ordenada. Además, esta distribución se va repitiendo periódicamente por todo el espacio sin dejar ningún vacío. Por tanto, los cristales se pueden modelizar a partir de una red de puntos (átomos), conocida como *red de Bravais*. Una red de Bravais se define como una disposición infinita de puntos discretos cuyas ordenación y orientación sean las mismas desde cualquier otro punto de la red. Es decir, es un conjunto de puntos matemáticos, tales que, desde cualquiera de ellos se "ve" el mismo entorno, y además, estos puntos contienen la simetría traslacional del cristal. Una red de Bravais tridimensional está formada por todos aquellos puntos cuyo vector de posición es de la forma:

$$\vec{R} = n_1 \cdot \vec{a}_1 + n_2 \cdot \vec{a}_2 + n_3 \cdot \vec{a}_3 \quad (2.1)$$

donde $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ son tres vectores no coplanares, que forman una base, y n_1, n_2, n_3 son números enteros.

En general, la mayor parte de las redes cristalinas no cumplen las restricciones de la red de Bravais; sin embargo, siempre se pueden reagrupar los átomos de manera que se obtenga una nueva redistribución que sí se ajusta a la definición.

A partir de traslaciones (no rotaciones) y de una base atómica, se puede reproducir el sólido infinitamente, tomando como patrón una estructura mínima que es la *celda primitiva*. Esta celda representa el volumen mínimo de la red de Bravais, tal que cuando se traslada en todas las direcciones posibles del vector \vec{R} es capaz de reproducir sin acoplamientos ni huecos la red de Bravais; por tanto, estos vectores son los que contienen la simetría traslacional del cristal $\vec{R} \equiv \vec{T}$. Los tres vectores directores: $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ definen un paralelepípedo de volumen V que determina la celda primitiva:

$$V = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \otimes \vec{a}_3) \quad (2.2)$$

En el estudio de algunas propiedades del cristal es más eficaz definir la celda primitiva de otra forma, que se conoce como *celda de Wigner-Seitz*. Esta celda se construye a partir de un punto de la red y toda la región del espacio más próxima a él que a otro punto. Por tanto, el volumen de esta celda está limitado por los planos perpendiculares que parten por la mitad los segmentos de unión entre el punto elegido y sus primeros vecinos. Existen siete sistemas cristalinos que cumplen la simetría de la red, cuatro tipos de celdas, y en consecuencia, catorce redes de Bravais (tridimensionales) ^{8,9}.

La *red recíproca* es una red de Bravais, con vectores primitivos $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$, tales que todo vector \vec{G} que pertenezca a la red se puede expresar como una combinación lineal (con coeficientes enteros) de los vectores primitivos:

$$\vec{G} = m_1 \cdot \vec{b}_1 + m_2 \cdot \vec{b}_2 + m_3 \cdot \vec{b}_3 \quad (2.3)$$

Estos vectores primitivos de la red recíproca se generan a partir de los vectores primitivos de la red directa, según las ecuaciones:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \otimes \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \otimes \vec{a}_3)}; \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \otimes \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \otimes \vec{a}_3)}; \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \otimes \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \otimes \vec{a}_3)} \quad (2.4)$$

El espacio recíproco es un concepto que facilita el estudio de estructuras periódicas y la descripción de fenómenos que suceden en las mismas, como por ejemplo la difracción de la radiación electromagnética sobre los cristales, que permite conocer cómo están distribuidos los átomos, sus estados electrónicos (construcción de las bandas energéticas), oscilaciones de la red, etc. Por tanto, el estudio de la mayoría de las propiedades del sólido es más fácil realizarlo en la red recíproca. Además, el paso de una red a la otra es muy sencillo, ya que los vectores primitivos de ambas redes cumplen la siguiente propiedad:

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (2.5)$$

La *primera zona de Brillouin* es el nombre que recibe la celda de Wigner-Seitz de una red recíproca, y su volumen (V^*) se calcula directamente a partir del volumen V de la red directa:

$$V^* = \vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \otimes \vec{b}_3) = \frac{(2\pi)^3}{V} \quad (2.6)$$

Las propiedades más relevantes de la red recíproca son:

- I Los vectores de la red \vec{G} constituyen un espacio discreto de vectores de onda \vec{k} , ya que según la expresión (ec. 2.5) tienen dimensiones de inversa de longitud; mientras que en la red directa hay los vectores de posición \vec{R} , en la red recíproca hay los vectores de onda \vec{G} .
- II Cualquier vector que pertenezca a la red recíproca es perpendicular a la red directa de acuerdo con la ecuación (ec. 2.5).
- III La red recíproca de una red recíproca es una red directa.
- IV La red recíproca es unívoca, es decir, no depende de la elección de los vectores primitivos de la red directa.

Los *índices de Miller* se utilizan para describir las direcciones cristalinas y los planos de un cristal. La orientación de un plano puede darse a partir de un vector perpendicular al mismo. Entonces, para describir un plano se elige el vector de la red recíproca más corto con coeficientes enteros, ya que todo vector de la red recíproca es perpendicular a una familia de planos de la red directa. Por tanto, cuando se dice que un plano tiene por índices (h k l) significa que este plano corta a los tres ejes x, y, z a las distancias del origen de coordenadas x_1 , y_1 y z_1 respectivamente, tales que:

$$h = \frac{a_1}{x_1}; k = \frac{a_2}{y_1}; h = \frac{a_3}{z_1} \quad (2.7)$$

siendo a_1 , a_2 y a_3 los parámetros de la celda unidad.

2.2.2. Ecuación de Schrödinger de un cristal

El hamiltoniano de un cristal viene dado por la expresión ¹⁰:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{\alpha=1}^{N_n} -\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + \\ & \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{\alpha=1}^{N_n} \sum_{\beta>\alpha}^{N_n} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{4\pi\epsilon_0 R_{\alpha\beta}} - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{e^2 Z_\alpha}{4\pi\epsilon_0 (\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha)} \end{aligned} \quad (2.8)$$

donde \vec{r}_i indica la posición del electrón i -ésimo, $r_{ij}=|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ la distancia entre el electrón i -ésimo y j -ésimo, \vec{R}_α la posición del núcleo α , $R_{\alpha\beta}$ es la distancia entre los núcleos α y β , m es la masa del electrón, M_α la masa del núcleo α , i, j varían entre 1 y N (número de electrones) y α, β entre 1 y N_n (número de núcleos).

Esta expresión contiene: la energía cinética de los electrones y los núcleos, y las interacciones entre ambos:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{e-n} \quad (2.9)$$

En un cristal el número de partículas por cm^3 es del orden de 10^{23} , por tanto, como la resolución de este hamiltoniano es difícil de calcular se hacen una serie de aproximaciones:

I Aproximación de Born-Oppenheimer:

Esta aproximación parte del hecho de que la masa de los núcleos es mucho más grande que la de los electrones. Esto significa que los electrones tienen una inercia mucho más pequeña y por tanto, su capacidad de respuesta ante las perturbaciones externas es más grande que la de los núcleos. En conclusión, los electrones se mueven mucho más rápido que los núcleos. Así pues, se pueden "congelar" los núcleos en sus posiciones \vec{R}_α y estudiar los estados energéticos que adoptan los electrones a su alrededor. Por tanto, según esta aproximación el hamiltoniano se puede separar como un hamiltoniano electrónico:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-n} \quad (2.10)$$

y se resuelve la ecuación de Schrödinger electrónica para cada configuración nuclear:

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (2.11)$$

II Aproximación de los electrones de valencia:

Se consideran sólo los electrones de valencia, que son los que tienen una energía de ligadura más pequeña, por tanto, son los que se pueden extraer más rápidamente del átomo y son los que participan en las interacciones entre átomos. Así pues, el hamiltoniano electrónico se expresa:

$$\hat{H}_e \simeq \hat{H}_e^v = \hat{T}_e^v + \hat{V}_{e-e}^v + \hat{V}_{e-n}^v \quad (2.12)$$

Por eso, en nuestro estudio teórico hemos trabajado con *pseudopotenciales* para trabajar sólo con los electrones de valencia. El pseudopotencial representa la presencia de los electrones del *core* que sienten los electrones de valencia, como también sienten al potencial externo. El primer paso para su construcción es calcular una *pseudofunción* en todo el espacio; luego por inversión de la ecuación de Schrödinger se obtiene el pseudopotencial, que es muy útil porque disminuye considerablemente el número de funciones de onda por átomo y en consecuencia reduce también el coste computacional.

III Aproximación monoeléctronica:

El hamiltoniano total se convierte en un hamiltoniano separable a partir del siguiente proceso:

- a) El campo creado por la nube de electrones se considera creado en un punto.
- b) Se hace la misma aproximación anterior para todas las posiciones electrónicas posibles.
- c) Se introduce un campo $\Omega(\vec{r}_i)$ tal que para cada punto \vec{r}_i tenga el valor que correspondería al haber considerado todas las interacciones electrónicas en este punto. Entonces:

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \Omega(\vec{r}_i) - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{e^2 Z_\alpha}{4\pi\epsilon_0(\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha)} \quad (2.13)$$

De esta forma se descompone el hamiltoniano en una suma de hamiltonianos monoeléctronicos que dependen únicamente de \vec{r}_i :

$$\hat{h}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \Omega(\vec{r}_i) + v(\vec{r}_i) \quad (2.14)$$

donde $v(\vec{r}_i)$ representa el potencial que sufre el electrón i -ésimo debido a la presencia de todos los núcleos. Por tanto, el hamiltoniano total es una suma de hamiltonianos monoeléctronicos:

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i \quad (2.15)$$

2.2.3. Teorema de Bloch

Una vez descompuesto el hamiltoniano en una suma de hamiltonianos monoeléctricos (ec. 2.15) debemos analizar las propiedades del potencial autoconsistente que lo constituye. Este potencial, como consecuencia de la simetría traslacional de la red de Bravais es una función periódica y además lo es con la misma periodicidad de la red:

$$v(\vec{r}) = v(\vec{r} + \vec{T}) \quad (2.16)$$

donde \vec{T} es un vector de la red de Bravais (ec. 2.1). Teniendo en cuenta la propiedad fundamental del potencial, la traslación, el teorema de Bloch afirma que las funciones de onda solución de la ecuación de valores propios de la ecuación (ec. 2.11) con el hamiltoniano monoeléctrico son de la forma:

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} U_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.17)$$

y se denominan *funciones de Bloch*. Cada función de onda se etiqueta con un vector de onda \vec{k} y está formada por la función de onda de una partícula libre y una función periódica con la misma periodicidad de la red:

$$U_{\vec{k}}(\vec{r}) = U_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T}) \quad (2.18)$$

A partir del teorema de Bloch se concluye que:

- Los valores propios de la ecuación (2.11) tendrán una dependencia en $E=E(\vec{k})$ ya que, tanto \hat{H}_e como Ψ están parametrizados por \vec{k} .
- En principio $E(\vec{k})$ es una función continua. La cuantización de sus valores está condicionada a las condiciones de contorno.
- $E=E(\vec{k})$ es una función par y $\vec{k}=(0,0,0)$ conocido como punto Γ es uno de sus extremos.
- Los vectores de onda \vec{k} siempre se pueden escoger dentro de la 1ª zona de Brillouin.

En el modelo de un sólido, un electrón se comporta como un electrón libre, por tanto, su función de onda se tiene que comportar como una *onda plana*. Pero además, la onda plana tiene que estar modulada por una función que contenga información sobre la periodicidad de la red. Esta función de onda es la función de Bloch (ec. 2.17). Aunque las ondas planas cumplen las condiciones periódicas de contorno (2.18), con \vec{T} , en la práctica no se trabaja con un número infinito de ondas planas, sino que sólo con aquellas que tengan una energía cinética más pequeña que una energía límite:

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{G} + \vec{k}|^2 < E_{lim} \quad (2.19)$$

2.2.4. Propiedades físicas de los sólidos. Ecuación de Murnaghan

La ecuación de estado de una sustancia pura se define como la relación entre la presión y el volumen de esa sustancia a temperatura constante. El estudio de las fuerzas que actúan entre los átomos y las moléculas y el de sus propiedades termodinámicas son esenciales para poder explicar una ecuación de estado en los sólidos. Pero analizar con exactitud estas fuerzas es muy difícil, por eso, existen distintos modelos que describen la ecuación de estado. En este trabajo nos hemos basado en la ecuación de estado de Murnaghan, que se expresa como una variación de la energía total en función del volumen ^{11, 12}:

$$E_{total}(V) = \frac{B_0 V}{B'_0} \cdot \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} + 1 \right] + C \quad (2.20)$$

donde B_0 es el *bulk modulus*, que es el inverso del factor de compresibilidad (κ):

$$B_0 = \frac{1}{\kappa} = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \left[-V \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right) \right]_{V=V_0} \quad (2.21)$$

por tanto, indica la variación de la presión que sufre el sólido en función de la variación de su volumen. B'_0 es la derivada del *bulk modulus* respecto la presión (adimensional), V_0 es el volumen que minimiza la energía y C es una constante. Esta ecuación de estado también se puede ajustar con la energía de cohesión del sólido, que es consecuencia de la interacción atractiva entre las cargas negativas de los electrones y las cargas positivas de los núcleos, es decir, tiene su origen en las fuerzas que mantienen a los átomos ligados, y se calcula como la diferencia de energías entre la energía total del sólido y la energía de cada átomo libre (o unidad) que lo constituye. Se tiene que tener en cuenta en el cálculo qué tipo de sólido se trata, es decir, si es iónico o covalente, porque en el caso que fuese iónico se tendrían que calcular la energía de los iones, en el grado de oxidación que se encuentran en el propio sólido. Como el volumen (V_0) es función de los parámetros de la celda unidad, la ecuación de estado se puede expresar también en función de los mismos.

2.3. Teoría del funcional de la densidad (DFT)

Los métodos *ab initio* de estructura electrónica son los más costosos pero también conducen a resultados más exactos. Utilizan únicamente como datos de entrada el tipo de átomos y el número de electrones del sistema, y a partir de ellos permiten deducir todas las propiedades del sistema, tanto electrónicas como estructurales y mecánicas. Sin embargo, el tiempo de cálculo aumenta normalmente como N^3 - N^5 , siendo N el número total de electrones.

La Teoría del Funcional de la Densidad se empezó a emplear en el campo de la química y la física cuántica hace unas décadas, a mediados de los años 1960 como fruto del trabajo realizado por Hohenberg, Kohn y Sham ^{13, 14}. Ellos demostraron que el estado fundamental de un sistema con muchos electrones está completamente determinado por su densidad electrónica. A principios de 1970, Slater empezó a aplicar el método DFT en algunos sistemas químicos, y se obtuvieron resultados satisfactorios, sobre todo en metales de transición y en moléculas organometálicas. Sin embargo, el método no era capaz de predecir con igualdad de precisión estructura y energía de las moléculas. La mayoría de los científicos no estaban interesados en

usar el método DFT, aunque un pequeño grupo continuó la investigación y la perfeccionó. En los 1980 se consiguieron mejoras tanto a nivel teórico como de *software*. Se lograban cálculos precisos en optimización de geometrías, se implementaron potenciales no locales y los paquetes de *software* se extendieron tanto a nivel académico como industrial. Ya en los años 1990, el *software* a nivel DFT alcanzó la mayoría de programas *ab initio* que se usan en la actualidad, y su aplicación creció en muchos campos de la química y de la física cuántica.

2.3.1. Función densidad

Dado un sistema polielectrónico $\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)$, donde N es el número de electrones y $\vec{x}=(\vec{r},s)$ contiene las coordenadas espaciales y de espín (para cada electrón del sistema), la *probabilidad* de encontrar un electrón dentro del elemento de volumen $d\vec{x}_1$ viene dada por la expresión ¹⁵:

$$d\vec{x}_1 \int \psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \psi^*(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \quad (2.22)$$

Por tanto, esta probabilidad no depende de donde se encuentren el resto de electrones. Además, como los electrones son partículas indistinguibles, la probabilidad de encontrar a cualquiera de ellos en el mismo elemento de volumen es igual a:

$$Nd\vec{x}_1 \int \psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \psi^*(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N = \rho(\vec{x}_1) d\vec{x}_1 \quad (2.23)$$

donde $\rho(\vec{x}_1)$ es la *función densidad*. Y si se integra esta función densidad respecto la coordenada de espín se obtiene la *densidad electrónica* del estado fundamental $\rho(\vec{r}_1) \equiv \rho(\vec{r})$:

$$\rho(\vec{r}_1) = N \int \psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \psi^*(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) d\vec{s}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \quad (2.24)$$

Las propiedades más importantes de esta densidad electrónica son:

- Se anula a distancia infinita:

$$\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \quad (2.25)$$

- El número total de electrones se obtiene de su integración:

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (2.26)$$

- Es un observable que puede determinarse experimentalmente.

Conocida una densidad electrónica ρ se conoce también la energía, ya que la energía es un *funcional de la densidad* ($E=E[\rho]$) y es un funcional exacto, si y sólo si ρ es exacta. Este funcional de la densidad se puede descomponer en otros funcionales de la densidad:

$$E[\rho] = T[\rho] + v_{ext}[\rho] + J[\rho] + W_{xc}[\rho] \quad (2.27)$$

donde se ha tenido en cuenta la aproximación de Born-Oppenheimer (ec. 2.11); $E[\rho]$ es la energía total, $T[\rho]$ es la energía cinética de los electrones, $v_{ext}[\rho]$ es el campo externo donde se mueven los electrones (la mayoría de veces es el potencial electrón-núcleo), $J[\rho]$ es la repulsión coulombica y $W_{xc}[\rho]$ es la energía de correlación-intercambio. En conclusión, según la filosofía del DFT, los electrones interactúan entre ellos mismos y con un "potencial externo" y cada operador se puede expresar como un funcional de la densidad.

2.3.2. Teoremas de Hohenberg y Kohn

La teoría del funcional de la densidad se basa formalmente en los dos teoremas formulados por Hohenberg y Kohn:

- PRIMER TEOREMA

Cualquier observable de un estado estacionario fundamental no-degenerado puede ser calculado, en principio de forma exacta, a partir de la densidad electrónica de este estado fundamental.

Las consecuencias de este teorema son:

- a) Cualquier observable puede escribirse como un funcional de la densidad electrónica del estado fundamental.
- b) De una densidad electrónica no pueden derivarse dos potenciales externos, ya que dada una densidad, el potencial externo ya queda determinado.
- c) La energía del estado fundamental es un funcional de la densidad electrónica:

$$E[\rho] = T[\rho] + v_{ext}[\rho] + V_{e-e}[\rho] \quad (2.28)$$

donde $T[\rho]$ y $V_{e-e}[\rho]$ son funcionales universales porque no dependen del potencial externo.

- SEGUNDO TEOREMA

La densidad electrónica de un estado fundamental no-degenerado puede ser calculada, en principio de forma exacta, determinando aquella densidad que minimiza la energía del estado fundamental.

A partir de este teorema se deduce que:

Dada una densidad electrónica de prueba $\bar{\rho}(\vec{r})$, que sea N-representable, es decir, que cumpla las propiedades:

$$\bar{\rho}(\vec{r}) \geq 0 \text{ y } \int \bar{\rho}(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (2.29)$$

se cumple que:

$$E_0 \leq E[\bar{\rho}] = T[\bar{\rho}] + v_{ext}[\bar{\rho}] + V_{e-e}[\bar{\rho}] \quad (2.30)$$

donde E_0 es la energía del estado fundamental. La expresión (ec. 2.30) nos asegura que dada una densidad de prueba se obtiene una energía mayor o igual que la energía exacta del estado fundamental. Por tanto, la densidad electrónica del estado fundamental no-degenerado se puede calcular de forma exacta, encontrando aquella densidad que minimice la energía del estado fundamental:

$$\left[\frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho} \right] = 0 \quad (2.31)$$

(de ahora en adelante escribiremos E_v , ya que la energía depende del potencial externo).

En conclusión, dada una densidad electrónica y aplicando los teoremas de Hohenberg y Kohn, se puede resolver la ecuación de Schrödinger electrónica en el estado fundamental mediante el método variacional, y calcular:

1. El número total de electrones según la expresión (ec. 2.26).
2. El potencial $v(\vec{r})$, (ver Sección 2.3.3.) queda fijado a partir del potencial externo:

$$\frac{\delta v_{ext}}{\delta \rho} = v(\vec{r}) \quad (2.32)$$

3. La función de onda del estado fundamental, la energía cinética de los electrones y la energía de repulsión coulombica, ya que la densidad electrónica determina el hamiltoniano.

2.3.3. Ecuación fundamental del DFT

La minimización del funcional de la energía respecto la densidad electrónica ($\delta E_v[\rho]=0$) se debe hacer asegurando la conservación de la N-representabilidad (ec. 2.29) durante el proceso de optimización. Por eso se introduce la restricción:

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N = 0 \quad (2.33)$$

Esta restricción se introduce mediante el método de los multiplicadores de Lagrange, construyendo la función:

$$E_v[\rho] - \mu \left(\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right) \quad (2.34)$$

siendo μ el coeficiente indeterminado de Lagrange que contiene la información de un potencial químico. Así, se minimiza la ecuación (ec. 2.34):

$$\delta \left[E_v[\rho] - \mu \left(\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right) \right] = 0 \quad (2.35)$$

Si se tiene en cuenta que el diferencial de un funcional F tiene la forma:

$$\delta F = F[\rho + \delta\rho] - F[\rho] = \int \frac{\delta F(\vec{r})}{\delta\rho(\vec{r})} \delta\rho d\vec{r} \quad (2.36)$$

se obtiene:

$$\int \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta\rho(\vec{r})} \delta\rho(\vec{r}) d\vec{r} - \mu \int \delta\rho(\vec{r}) d\vec{r} = 0 \quad (2.37)$$

y reagrupando:

$$\int \left\{ \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta\rho(\vec{r})} - \mu \right\} \delta\rho(\vec{r}) d\vec{r} = 0 \quad (2.38)$$

Finalmente hemos llegado pues a la condición de minimización restringida:

$$\mu = \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (2.39)$$

Además, como $T[\rho]$ y $V_{e-e}[\rho]$ no dependen del potencial externo, son funcionales universales y en consecuencia se pueden expresar como otro funcional (equivalente al Hartree-Fock):

$$F_{HF}[\rho] = T[\rho] + V_{e-e}[\rho] \quad (2.40)$$

Finalmente, substituyendo las ecuaciones (ec. 2.28), (ec. 2.32) y (ec. 2.40) en la ecuación (ec. 2.38) se expresa el potencial químico:

$$\mu = \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta\rho(\vec{r})} = v(\vec{r}) + \frac{\delta F_{HF}[\rho]}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (2.41)$$

donde esta ecuación recibe el nombre de ecuación fundamental de la teoría del funcional de la densidad.

2.3.4. Método de Kohn-Sham

El método de Kohn-Sham toma como sistema de referencia un caso particular: un sistema de N partículas que no interaccionan y que se mueven debido a la presencia de un potencial externo $v_s(\vec{r})$ (ec. 2.32), con subíndice s para indicar que no hay interacción. Así pues, se expresa el hamiltoniano del sistema (ec. 2.15) en unidades atómicas y con el mismo subíndice que el potencial:

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N v_s(\vec{r}_i) \quad (2.42)$$

siendo N el número de electrones.

El determinante de Slater es función propia de \hat{H}_s :

$$\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{N!}} | \chi_1 \cdot \alpha(1) \chi_1 \cdot \beta(2) \dots \chi_{N/2} \cdot \beta(N/2) | \quad (2.43)$$

Y los orbitales moleculares χ_i de este determinante se obtienen resolviendo las ecuaciones de HF:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s(\vec{r}) \right] \chi_i = \epsilon_i \chi_i \quad ; \quad \langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.44)$$

Este sistema de referencia permite calcular la densidad exacta, porque las partículas no están interaccionando entre ellas, sólo sienten la presencia de un potencial externo:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_{oc}} |\chi_i(\vec{r})|^2 \quad (= \rho^{exacta}(\vec{r})) \quad (2.45)$$

donde N^{oc} es el número de orbitales ocupados ($N/2$ para un sistema de capa cerrada).

La energía cinética exacta se calcula:

$$T_s[\rho] = \sum_{i=1}^{N_{oc}} \langle \chi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \chi_i \rangle \quad (2.46)$$

y la ecuación fundamental del DFT para este sistema se expresa:

$$\mu = \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = v_s(\vec{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.47)$$

donde

$$E_v[\rho] = \sum_{i=1}^{N_{oc}} \epsilon_i = T_s[\rho] + \int v_s(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.48)$$

En el caso real, es decir, en un sistema de N partículas que sí interaccionan entre ellas, la ecuación (ec. 2.48) se expresa:

$$E_v[\rho] = T[\rho] + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + V_{e-e}[\rho] \quad (2.49)$$

donde se añade el término V_{e-e} (los electrones están interactuando entre ellos). La energía cinética en este sistema real es distinta de la energía cinética en el sistema de referencia (ec. 2.46); sólo coinciden cuando la solución HF es exacta.

La ecuación (ec. 2.49) se puede expresar como:

$$E_v[\rho] = T_s[\rho] + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + J[\rho] + (T[\rho] - T_s[\rho]) + (V_{e-e}[\rho] - J[\rho]) \quad (2.50)$$

donde la energía de repulsión coulombica (energía de Hartree) viene dada por:

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.51)$$

y

$$W_{xc}[\rho] = V_{e-e}[\rho] - J[\rho] \quad (2.52)$$

$$T_c[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] \quad (2.53)$$

siendo $W_{xc}[\rho]$ y $T_c[\rho]$ la energía de correlación-intercambio electrónica y la energía cinética de correlación, respectivamente. Finalmente, la energía de correlación-intercambio total es igual a:

$$E_{xc}[\rho] = T_c[\rho] + W_{xc}[\rho] \quad (2.54)$$

y contiene la energía de intercambio, la energía de correlación, la energía necesaria para corregir $T_s[\rho]$ y la corrección de la auto-interacción introducida por el potencial de Coulomb. La energía de correlación-intercambio también se puede escribir mediante un potencial de correlación-intercambio $v_{xc}(\vec{r})$:

$$E_{xc}[\rho] = \int v_{xc}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.55)$$

Entonces, la ecuación (2.50) se puede expresar:

$$E_v[\rho] = T_s[\rho] + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho] \quad (2.56)$$

Aplicando la ecuación fundamental del DFT (ec. 2.39) sobre la ecuación (ec. 2.56):

$$\mu = \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r} - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.57)$$

Definiendo el potencial de Hartree de esta forma:

$$v_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r} - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 \quad (2.58)$$

y el potencial de correlación-intercambio:

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.59)$$

y substituyendo las expresiones (ec. 2.58) y (ec. 2.59) en la (ec. 2.57):

$$\mu = v_{eff}(\vec{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.60)$$

donde

$$v_{eff}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) \quad (2.61)$$

Si se comparan las ecuaciones (ec. 2.47) y (ec. 2.60) se observa que la única diferencia está en el potencial de correlación-intercambio; por tanto, el hamiltoniano monoparticular de Kohn-Sham y la ecuación de Schrödinger tendrán la misma forma que en el caso particular de un sistema en el que las partículas no interaccionan entre ellas. Esta ecuación es la ecuación de Kohn-Sham:

$$\hat{h}_{KS}\chi_i = \epsilon_i\chi_i ; \langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.62)$$

donde

$$\hat{h}_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\vec{r}) \quad (2.63)$$

La ecuación de Kohn-Sham es equivalente a la que se obtiene con el método Hartree-Fock; además, los orbitales moleculares χ_i se conocen como orbitales de Kohn-Sham, y a partir de ellos se puede calcular muy fácilmente la densidad electrónica según la ecuación (ec. 2.45).

El procedimiento a seguir para encontrar los valores propios es el mismo que se utiliza en el método de Hartree-Fock; se parte de un conjunto de orbitales moleculares de prueba $\{\chi_i(\vec{r})\}$ con los que se calcula la densidad electrónica (ec. 2.45). Entonces, mediante esta densidad se calcula el $v_{eff}(\vec{r})$ (ec. 2.61) y finalmente ya se puede resolver la ecuación de Kohn-Sham (ec. 2.62) obteniéndose los valores y funciones propias. Este proceso se va repitiendo hasta llegar al criterio de convergencia establecido.

La Teoría del Funcional de la Densidad es un método aproximado, pero la densidad electrónica ρ es exacta. Además, con esta metodología, a diferencia del método Hartree-Fock, se incorpora toda la energía de correlación, aunque no se conoce con exactitud $v_{eff}(\vec{r})$, siendo

pues la única fuente de error. Además, en el método Hartree-Fock, aunque el hamiltoniano sea exacto, se trabaja con un determinante de Slater, que es siempre una solución aproximada. Para solucionar la fuente de error (el potencial de correlación-intercambio) se hacen aproximaciones, pero en primer lugar se debe conocer la relación entre la energía de correlación-intercambio y este potencial:

$$E_{xc}[\rho] = \int \epsilon_{xc}[\rho]\rho(\vec{r})d\vec{r} = \int e_{xc}[\rho]d\vec{r} \quad (2.64)$$

donde ϵ_{xc} es la energía de correlación-intercambio por partícula, en un punto \vec{r} , pero depende de $\rho(\vec{r})$ y e_{xc} es la energía de correlación-intercambio por unidad de volumen. Así pues, teniendo en cuenta las ecuaciones (ec. 2.64) y (ec. 2.59) se puede expresar el potencial de correlación-intercambio como:

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta e_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.65)$$

La energía total del estado fundamental puede ahora expresarse como:

$$E_0 = \sum_{i=1}^N \epsilon_i + E_{xc}[\rho] - \int v_{xc}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} - J(\rho) + V_{n-n} \quad (2.66)$$

donde se ha añadido la energía de repulsión nuclear (V_{n-n}).

2.3.5. Aproximaciones a la energía de correlación-intercambio

A pesar de que el desarrollo matemático de los métodos DFT y HF son muy parecidos, existe una gran diferencia entre ambas teorías ¹⁶. El método DFT no contiene aproximaciones, es *exacto*; todo lo que se necesita conocer es la energía de correlación e intercambio en función de la densidad electrónica. Por otro lado, el método HF es una teoría *aproximada* que parte de la resolución de las ecuaciones a nivel *exacto*, mientras que el método DFT es una teoría *exacta*, pero las ecuaciones se resuelven de forma *aproximada* porque el operador tiene una forma desconocida.

A . APROXIMACIÓN DE LA DENSIDAD LOCAL (LDA)

Como es una aproximación "local", se expresa la energía de correlación-intercambio por partícula (para cada posición r) en función de la densidad electrónica, ya que depende únicamente de ésta:

$$\epsilon_{xc}[\rho] = f[\rho] \quad (2.67)$$

$$\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho] = \epsilon_x^{LDA}[\rho] + \epsilon_c^{LDA}[\rho] \quad (2.68)$$

Esta aproximación también se puede extender a sistemas con polarización de espín (sistemas *open-shell*); entonces se trabaja con la aproximación que tiene en cuenta la polarización de espín y se conoce como Aproximación Local de Espín (LSDA) ¹⁶. Es una buena aproximación para sistemas en los que la densidad se mantiene aproximadamente constante. Los efectos de correlación-intercambio son locales y sólo dependen del valor de la densidad electrónica en cada punto. Así pues, se obtienen buenas geometrías y frecuencias de vibración, y densidades de carga aceptables, excepto en las regiones cercanas al núcleo. No es una aproximación adecuada para sistemas con enlaces débiles.

B . APROXIMACIÓN DEL GRADIENTE GENERALIZADO (GGA)

En esta aproximación se expresa la energía de correlación-intercambio por partícula en función de la densidad electrónica y de su gradiente $\epsilon_{xc}(\rho, \nabla\rho)$, por tanto, es una aproximación "no local", porque implica conocer la densidad en más de una posición y se podría considerar como una corrección añadiendo un término a la aproximación local.

Se redefine el potencial incluyendo valores locales de las derivadas de la densidad:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = \int \epsilon_{xc}[\rho, \nabla\rho]\rho(\vec{r})d\vec{r} = E_x^{GGA}[\rho, \nabla\rho] + E_c^{GGA}[\rho, \nabla\rho] \quad (2.69)$$

Se debe conocer la densidad y su derivada en cada punto. Esta aproximación da mejores geometrías (aunque subestima las distancias), frecuencias y densidades de carga respecto a la aproximación local de la densidad.

2.3.6. Pseudopotenciales

El formalismo del DFT nos proporciona un marco teórico adecuado para el cálculo de la energía total electrónica. Sin embargo, el número de grados de libertad asociados a este problema de minimización se incrementa enormemente con el número de electrones.

Al estudiar el enlace químico habitualmente se distinguen dos tipos de electrones; aquellos cuyos orbitales están próximos al núcleo atómico reciben el nombre de *electrones de core* o internos, y junto con él constituyen el llamado *core*, mientras que los *electrones de valencia* corresponden a los electrones más extendidos. Esta distinción se debe a que es posible obtener con una aproximación muy buena las propiedades de los enlaces, considerando que en ellos sólo intervienen los electrones de valencia.

La aproximación de pseudopotencial se fundamenta en esta experiencia, y en la aproximación de ión rígido (*frozen core*), que consiste en suponer que los orbitales del *core* permanecen invariables al modificar el potencial externo, siendo sólo los orbitales de valencia los que se adaptan al entorno. Para ello en esta aproximación se sustituye el potencial de interacción núcleo-electrón por un nuevo potencial denominado *pseudopotencial* que actúa en dos niveles distintos:

- Primero agrupa los electrones del *core* y el núcleo en una sola entidad, el *core*, de forma que se elimina el tratamiento explícito de estos electrones, y sólo hay que considerar la interacción del *core* con los electrones de valencia.

- Por otra parte, los orbitales de valencia presentan grandes oscilaciones en las proximidades al núcleo, debido a la ortogonalidad que han de mantener con los orbitales del *core*, y al eliminar estos últimos, las oscilaciones ya no son necesarias, por lo que se sustituyen los orbitales de valencia por unas *pseudofunciones* que se comportan igual que ellos a partir de una cierta distancia del núcleo denominada *radio de core* (r_c), lo que permite reproducir el enlace; en el interior (para $r < r_c$) se comportan de manera suave, sin oscilaciones.

Este tipo de *pseudopotencial* se genera para cada tipo de átomo de forma que reproduce los autovalores de Kohn-Sham para los electrones de valencia en el átomo aislado. Por tanto, una de las propiedades que han de cumplir es que las *pseudofunciones* de onda de Kohn-Sham resultantes han de reproducir a los orbitales que se obtendrían para los electrones de valencia en el caso de no usar la aproximación, (cálculo que se conoce como *all electron*) a partir de un cierto radio de *core* definido arbitrariamente. Esto garantiza que la densidad electrónica esté bien descrita. Así pues, el *pseudopotencial* debe describir de forma precisa los electrones de valencia, y reproducir la densidad electrónica con exactitud a partir de r_c .

La elección de estos radios de *core* es un factor importante en la generación del *pseudopotencial*, pues constituye el resultado de un compromiso entre la transferibilidad y el coste computacional. El *pseudopotencial* ha de ser transferible, ha de poder usarse en diferentes entornos: sólidos, líquidos, moléculas de diferentes compuestos, etc. También debe reproducir las propiedades de *scattering* del átomo, para lo cual se tiene que dar la conservación de la norma, es decir, la carga encerrada en r_c ha de ser la misma para los orbitales (*all electron*):

$$\int_0^{r_c} |R_l^{ps}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_l^{ae}(r)|^2 r^2 dr \quad (2.70)$$

donde el subíndice *ps* indica la *pseudofunción* de onda y *ae* es la abreviatura de *all electron*, siendo R la parte radial de la función.

Las *pseudofunciones* deben ser poco oscilantes o suaves, con el fin de que su desarrollo en una base adecuada sea rápidamente convergente, y para ello una característica esencial del *pseudopotencial* es que las funciones que genere no presenten nodos, es decir, que no presenten puntos en que la parte radial sea cero. También el *pseudopotencial* se tiende a construir de forma que resulte una función suave para que los elementos de matriz asociados sean fáciles de calcular en el espacio de Fourier.

Existen diversas maneras de construir un *pseudopotencial*¹⁷; en nuestro caso hemos trabajado con el código VASP^{18, 19, 20, 21} en el que los *pseudopotenciales* de cada átomo ya están implementados. En particular, nosotros hemos trabajado con los PAW (*Projector Augmented Wave Method*)^{22, 23}, que dan una buena descripción del *core* para metales de transición y óxidos.

El uso de la aproximación del *pseudopotencial* permite reducir el problema de autovalores de Kohn-Sham a un sistema de *pseudofunciones* de onda que oscilan de forma suave, con lo que resulta apropiado desarrollarlas en serie de Fourier aprovechando así las propiedades de periodicidad para trabajar en el espacio recíproco. Este desarrollo converge con un número relativamente pequeño de términos, y las funciones que constituyen la base por excelencia de este desarrollo son exponenciales del tipo $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$, conocidas como ondas planas (ec. 2.17).

2.4. Método de la banda elástica

El método de la banda elástica conocido del inglés como NEB (*Nudged Elastic Band Method*)^{24, 25, 26} es un método que permite encontrar el camino de mínima energía (*Minimum Energy Path*, MEP) en una reacción y su estado de transición, partiendo del estado inicial y el final; por eso es necesario que ambos estados se conozcan. A partir de este estado inicial y final se generan por interpolación una serie de imágenes intermedias entre los mismos, de manera que se realizará una minimización global para obtener el camino de mínima energía.

La minimización global se hace a partir de una función que equivale a una fuerza armónica acoplada entre las imágenes que forman el camino, es decir, las imágenes están unidas mediante unos resortes. Cuanto mayor sea el número de imágenes, mejor se podrá ajustar el estado de transición. En cada momento se calcula la tangente al camino, en cada imagen y para cada interacción durante el proceso de minimización para descomponer la fuerza total en las dos componentes que la constituyen:

- Por un lado existe la "fuerza real" que proviene del cálculo de los gradientes de la energía potencial. Esta fuerza sería la perpendicular al camino.
- La fuerza armónica que contribuye en el movimiento paralelo y es la responsable de que exista continuidad a lo largo del camino de reacción.

Las ventajas del método NEB son las siguientes:

- Converge al camino de mínima energía.
- Sólo necesita la energía de interacción y la primera derivada de la energía respecto las coordenadas (los gradientes).
- El método garantiza la continuidad del camino, incluso cuando existen varios caminos.
- Si existen pocas imágenes iniciales, el estado de transición es sobreestimado. Se puede minimizar y verificar que los gradientes son nulos y finalmente complementar con un cálculo de frecuencias vibracionales (o de segundas derivadas).

El principal inconveniente es que el método implica cálculos en paralelo, de hecho, cada imagen se calcula en un procesador, por tanto, es necesario disponer de un gran *clúster* de ordenadores y mucho tiempo computacional.

2.5. Método de interpolación y construcción de superficies de energía potencial analíticas

Una Superficie de Energía Potencial (SEP) es una función que permite conocer la energía potencial y sus derivadas primeras y segundas de un sistema para cualquier configuración nuclear, para su estado electrónico fundamental ó alguno de sus estados electrónicos excitados. Puede ser una expresión completamente analítica o bien estar basada en un método de interpolación. En esta tesis se ha estudiado la interacción de uno o dos átomos con una superficie sólida. La expresión de la SEP multidimensional puede ser expresada para el caso de un átomo como:

$$V(\vec{R}_A, \{\vec{R}_{ij}\}) = V^{A-slab}(\vec{R}_A, \{\vec{R}_{ij}\}) + V^{slab}(\{\vec{R}_{ij}\}) \quad (2.71)$$

donde \vec{R}_A indica el vector de posición del átomo A respecto a la superficie sólida (ejes fijos en el laboratorio) y $\{\vec{R}_{ij}\}$ indica las posiciones de todos los átomos (N_S) del sólido:

$$\{\vec{R}_{ij}\} = \{\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N_S}\} \quad (2.72)$$

El primer término describe la interacción del átomo A con los átomos del sólido, y el segundo la interacción entre los átomos del sólido en ausencia de A.

Para el caso general de dos átomos A y B, la expresión será igual a:

$$V(\vec{R}_A, \vec{R}_B, \{\vec{R}_{ij}\}) = V^{A-slab}(\vec{R}_A, \{\vec{R}_{ij}\}) + V^{B-slab}(\vec{R}_B, \{\vec{R}_{ij}\}) + V^{A-B}(\vec{R}_A, \vec{R}_B) + V^{slab}(\{\vec{R}_{ij}\}) \quad (2.73)$$

En el caso habitual de aproximar el sólido como un *slab* rígido en su posición más estable o de equilibrio ($\{\vec{R}_{slab}^{eq}\}$), el potencial para el sistema A + *slab* tendrá dimensión 3 mientras que para el sistema A, B + *slab* será de dimensión 6. Así, se podrán por ejemplo emplear las coordenadas cartesianas atómicas como variables, tal que:

$$V(\vec{R}_A, \{\vec{R}_{ij}^{eq}\}) = V^{3D}(X_A, Y_A, Z_A) \quad (2.74)$$

$$V(\vec{R}_A, \vec{R}_B, \{\vec{R}_{ij}^{eq}\}) = V^{6D}(X_A, Y_A, Z_A, X_B, Y_B, Z_B) \quad (2.75)$$

En la Figura 2.1 se representa el sistema de coordenadas empleado para el caso de 2 átomos sobre una superficie rígida, y en la que se muestran tanto las coordenadas cartesianas como las internas.

El potencial V^{slab} tendrá en esos casos un valor constante (p. ej., se puede tomar nulo). En el caso de querer introducir el movimiento del *slab*, se puede considerar un V^{slab} basado en cálculos DFT o bien en datos empíricos, como aproximación a la SEP multidimensional. Estos potenciales son aproximaciones simples y de bajo coste computacional (el coste crece

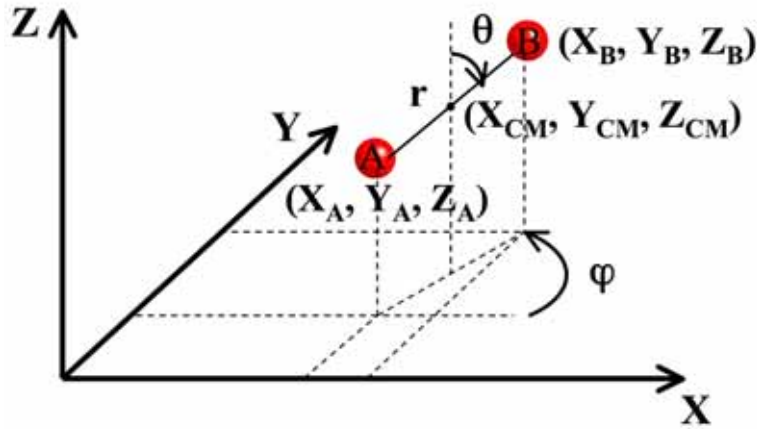


Figura 2.1: Sistema de ejes para el estudio de la interacción de dos átomos (A y B) con una superficie rígida situada a $Z \leq 0$.

linealmente con el número de átomos), y un ejemplo son los llamados potenciales de pares, donde se elimina la estructura electrónica mediante la introducción de un potencial con coeficientes variables que se ajustan de forma que el modelo reproduce determinadas propiedades estructurales conocidas experimentalmente. Este potencial sustituye a la interacción de iones y electrones, calculándose la energía como una función de las coordenadas de los iones. Resultan de gran utilidad en el estudio de sistemas grandes como sólidos, siempre y cuando los parámetros estén bien ajustados. Su principal limitación radica en que no permiten obtener propiedades electrónicas.

En general este tipo de SEPs suelen estar basadas en datos *ab initio* previamente calculados, en datos experimentales o en ambos. En esta tesis se ha usado el método *Corrugation Reducing Procedure* (CRP)²⁷ para construir SEPs interpoladas. Este método ha sido usado ampliamente en sistemas metálicos^{28, 29, 30, 31}, pero no en sistemas aislantes (p. ej., óxidos) como los propuestos en esta tesis.

En superficies sólidas muy corrugadas, es decir donde el potencial de interacción con la superficie cambia mucho según la posición del átomo o molécula sobre la misma, una interpolación directa de los datos *ab initio* (p. ej., DFT) no es muy satisfactoria. Así la filosofía del método CRP consiste en suavizar previamente los datos DFT para realizar posteriormente la interpolación. En el caso de la interacción de un átomo con el *slab*, se sustrae del potencial atómico V^{3D} calculado a nivel DFT para varios valores Z_A sobre muchas posiciones (X_A, Y_A) , un potencial de referencia que contiene la mayor parte de la interacción átomo-superficie, con el fin de obtener una función resultante mucho más suave, conocida como función de interpolación:

$$I^{3D}(X_A, Y_A, Z_A) = V^{3D}(X_A, Y_A, Z_A) - R^{3D}(X_A, Y_A, Z_A) \quad (2.76)$$

donde (X_A, Y_A, Z_A) indica las posición del átomo A que interacciona con la superficie y $R^{3D}(X_A, Y_A, Z_A)$ se suele expresar como la suma de potenciales de pares monodimensionales (1D):

$$R^{3D}(X_A, Y_A, Z_A) = \sum_{i=1}^N V^{1D}(R_{Ai}) \quad (2.77)$$

donde R_{Ai} es la distancia entre el átomo en fase gas y un átomo (i) de la superficie, y la suma se extiende sobre los N átomos vecinos más cercanos en el sólido ($N \leq N_S$). La elección de estas funciones de referencia es fundamental, ya que una buena elección permite reducir la corrugación, como también tener mucha información *ab initio* de la interacción atómica sobre una red de puntos muy densa y que además esta red debe contener la simetría de la celda. Normalmente se toma como V^{1D} la interacción atómica *ab initio* entre el átomo (gas) y un átomo de la superficie (con configuración *on top*) donde la interacción sea importante (correspondiente a cada tipo de átomo del *slab*). Se interpola mediante *splines* cúbicos 1D^{32,33}.

Finalmente, será la función $I^{3D}(X_A, Y_A, Z_A)$ la que se interpolará porque su comportamiento en (X_A, Y_A) será mucho más suave. La interpolación 3D se hace sobre la coordenada Z_A mediante *splines* cúbicos y sobre la red (X_A, Y_A) se puede hacer mediante una interpolación con series de Fourier³³, que contiene la simetría de la celda unidad o también por *splines* cúbicos en 2 dimensiones³³; estos garantizan la continuidad en las derivadas, ya que la función *spline* se define en cada intervalo como un polinomio de tercer orden y las primeras derivadas son calculadas analíticamente en cada intervalo, lo que asegura una total coherencia entre la interpolación de la SEP y las fuerzas entre átomos que se pueden llegar a calcular por ejemplo en una trayectoria clásica.

Una vez realizada la interpolación (I^{3D}), el potencial V^{3D} se puede determinar para cualquier posición (X_A, Y_A, Z_A) del átomo incidente sobre la superficie:

$$V^{3D}(X_A, Y_A, Z_A) = I^{3D}(X_A, Y_A, Z_A) + \sum_{i=1}^N V^{1D}(R_{Ai}) \quad (2.78)$$

En el caso A + B + *slab* se utiliza el mismo criterio que en el caso de la interacción con un único átomo, así, la función de interpolación 6D que se interpolará se calcula a partir de:

$$I^{6D}(X_A, Y_A, Z_A, X_B, Y_B, Z_B) = V^{6D}(X_A, Y_A, Z_A, X_B, Y_B, Z_B) - R^{3D}(X_A, Y_A, Z_A) - R^{3D}(X_B, Y_B, Z_B) \quad (2.79)$$

El error medio que se comete en la interpolación de N valores se puede calcular a partir de la expresión:

$$\overline{\delta\epsilon} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |V_{interpolado}^i - V_{ab\,initio}^i| \quad (2.80)$$

En la mayoría de los trabajos en los que se ha aplicado el método CRP el error medio cometido es de ~ 100 meV, por tanto, suele existir un buen acuerdo entre la interpolación y los resultados *ab initio*.

2.6. Método de trayectorias clásicas

2.6.1. Ecuaciones de movimiento

Consideraremos una dinámica clásica, que permite que átomos y moléculas interactúen sobre una superficie durante un período de tiempo bajo las leyes de la física clásica y posteriormente se calcularán las magnitudes físicas del sistema que interesan (como la energía total, las fuerzas, etc.). Dichas ecuaciones serán discretizadas para así generar una trayectoria en el espacio de fases, donde se puedan calcular las propiedades requeridas. En este método la trayectoria en el espacio de fases se va generando "paso a paso", a través de un proceso iterativo, en el que en cada paso se simula una cantidad de tiempo Δt , que típicamente se encuentra en torno a 1×10^{-15} s hasta un tiempo máximo en el que se considera que acaba la dinámica.

Conocidas las posiciones y momentos iniciales de los N átomos que participan en la dinámica, se puede conocer cómo evolucionan en el tiempo resolviendo las $3N$ ecuaciones canónicas del movimiento de Hamilton ³⁴:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, i = 1, 2, \dots, 3N \quad (2.81)$$

siendo q_i las coordenadas generalizadas y p_i las cantidades de movimiento conjugadas o generalizadas, y H la función hamiltoniana.

Las ecuaciones se integran a paso fijo Δt mediante un integrador que resuelve el conjunto de ecuaciones diferenciales del movimiento. Para ello, los integradores resuelven las ecuaciones del movimiento de la trayectoria "presente" en función de las fuerzas y los momentos de la trayectoria "pasada". Existen varios tipos de integradores como el algoritmo de Beeman ³⁵ y el de Verlet ³⁶ que son bastante sencillos a la vez que rápidos y suficientemente precisos. Para conocer la trayectoria a $t + \Delta t$ precisan conocer la trayectoria a t y a $t - \Delta t$; son métodos de dos pasos. En particular, en este trabajo se ha empleado el algoritmo de Beeman.

Resumimos en cinco etapas cómo se integra la trayectoria:

1. Se leen las condiciones iniciales como la temperatura inicial del sistema, el número de átomos, el paso de integración (Δt) y el tiempo máximo en el que se considera que va a transcurrir la dinámica.
2. Se inicializa el sistema, es decir, se asignan las posiciones y velocidades iniciales de cada átomo.
3. Se calculan las fuerzas sobre todas las partículas a partir de los gradientes de la energía potencial. Este es un punto muy importante, ya que los gradientes deben estar bien calculados y las fuerzas bien asignadas para que la energía total se conserve (en ausencia del baño termostático). En cambio, a diferencia de otros sistemas (p. ej., en fase gas) el momento angular total no se conserva, tal y como se explica en el Apéndice E, debido a la periodicidad del sistema.
4. Se calculan las posiciones y las fuerzas a $t - \Delta t$.
5. Se integran las ecuaciones de movimiento (2.81). Este paso y el anterior constituyen el bucle central de la simulación y se repiten hasta llegar al tiempo máximo de integración. Para cada Δt se conocen las posiciones, velocidades, fuerzas y energía total del sistema.

Sistema de coordenadas

El sistema de coordenadas usado en cualquiera de los estudios hechos ha sido un sistema de ejes fijos en el espacio tomando como origen un átomo de la primera capa de la superficie. Para concretar mejor las coordenadas usadas, mostramos unas figuras en las que se esquematiza cada estudio; en la Figura 2.2 se muestra el sistema de ejes (origen en un átomo de Si) empleado en el estudio de la interacción átomo de O con la superficie (β -cristobalita(100)), en la que los átomos de Si y O se pueden mover respecto sus posiciones de equilibrio.

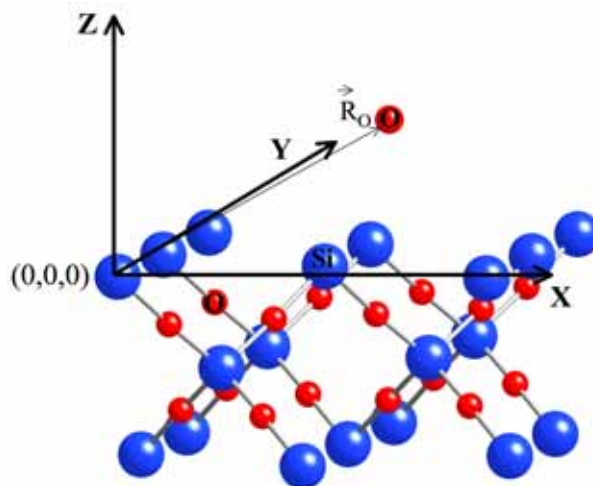


Figura 2.2: Sistema de ejes para el estudio de la interacción de un átomo de O con β -cristobalita(100).

En la Figura 2.3 se ha representado el sistema empleado para el estudio de la reacción Eley-Rideal, en la que todos los átomos se pueden mover respecto sus posiciones de equilibrio y en el caso particular en el que la superficie sea rígida es el mismo sistema de coordenadas, pero más simple, ya que los átomos de la superficie sólida se mantienen fijos en sus posiciones de equilibrio.

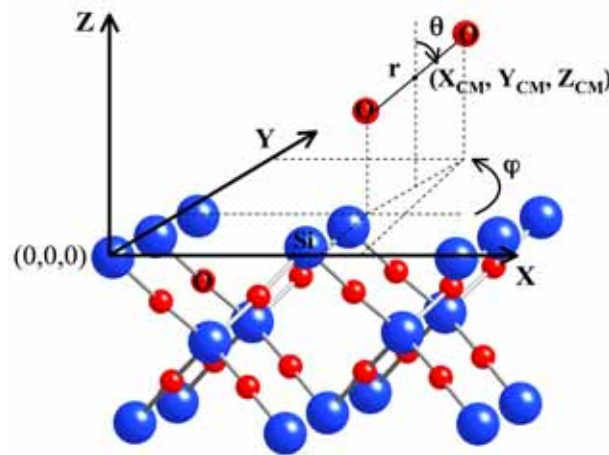


Figura 2.3: Sistema de ejes para el estudio de la reacción Eley-Rideal con dos átomos de O sobre β -cristobalita(100).

2.6.2. Simulación de la temperatura de la superficie

Superficie rígida

La aproximación de superficie rígida es una aproximación sencilla que se hace a veces como un estudio preliminar en el campo de la dinámica de procesos gas/superficie. Consiste en mantener los átomos de la superficie fijos o "congelados" en sus posiciones de equilibrio. Por tanto, las ecuaciones del movimiento (ec. 2.81) sólo se integran para el átomo o átomos en fase gas que sí se mueven con el tiempo. En este caso no se puede estudiar el efecto de la temperatura en la superficie, porque al fijar los átomos, éstos no pueden describir ninguna fluctuación térmica, ni intercambiar energía con los átomos en fase gas.

Dentro de la aproximación de superficie rígida y para el caso de un átomo pre-adsorbido sobre un átomo de la superficie se puede intentar incluir el efecto de la temperatura a través de la vibración del átomo pre-adsorbido. Como un átomo adsorbido tiene tres modos normales de vibración es posible realizar un muestreo canónico de los mismos, asumiendo osciladores armónicos independientes clásicos. La energía total de cada modo normal se expresa ³⁷:

$$E_i = T_i + V_i = \frac{\dot{Q}_i^2}{2} + \frac{\lambda_i Q_i^2}{2}, i = 1, 2, 3 \quad (2.82)$$

donde Q_i representa la coordenada normal y \dot{Q}_i su velocidad.

La energía total promedio será igual a:

$$\langle E \rangle = \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty (E_1 + E_2 + E_3) P(E_1) P(E_2) P(E_3) dE_1 dE_2 dE_3 \quad (2.83)$$

siendo $P(E_i)$ la función de distribución canónica de cada modo normal:

$$P(E_i) = \frac{1}{k_B T} e^{-\frac{E_i}{k_B T}}, i = 1, 2, 3 \quad (2.84)$$

donde T representa la temperatura asignada al átomo adsorbido. Como se consideran modos independientes, la energía total promedio se puede considerar como la suma de la energía promedio de cada modo:

$$\langle E \rangle = \langle E_1 \rangle + \langle E_2 \rangle + \langle E_3 \rangle \quad (2.85)$$

La energía promedio de cada modo es la suma de la energía cinética promedio y la energía potencial promedio, tales que siempre que el hamiltoniano sea clásico y de grado dos en el momento lineal y en la coordenada posición, se les puede aplicar el principio de equipartición de la energía³⁷ que asigna $\frac{1}{2}k_B T$ a cada grado de libertad de dichos promedios de la energía:

$$\langle E_i \rangle = \langle T_i \rangle + \langle V_i \rangle = \frac{1}{2}k_B T + \frac{1}{2}k_B T, i = 1, 2, 3 \quad (2.86)$$

Por tanto, la energía total promedio de un átomo adsorbido será:

$$\langle E \rangle = 3k_B T \quad (2.87)$$

Para los tres modos normales de vibración del átomo adsorbido se puede realizar un muestreo canónico de los mismos asumiendo osciladores armónicos independientes clásicos. La probabilidad de que un oscilador i tenga una energía E_i vendrá dada por (ec. 2.84). El muestreo de la misma para cada modo i puede realizarse usando la función de distribución acumulativa:

$$C(E_i) = \int_0^{E_i} dE_i = \xi_i \quad (2.88)$$

donde ξ_i es un número pseudoaleatorio entre 0 y 1. Integrando (ec. 2.88) se obtiene:

$$E_i = -k_B T \ln(1 - \xi_i) \quad (2.89)$$

La energía total será:

$$E = E_1 + E_2 + E_3 \quad (2.90)$$

y sigue la distribución de Boltzmann:

$$P(E) = P(E_1)P(E_2)P(E_3) = \frac{1}{(k_B T)^3} \cdot e^{-\frac{E}{k_B T}} \quad (2.91)$$

de manera que el valor medio $\langle E \rangle$ es igual a $3k_B T$ (ec. 2.87).

Un método alternativo consistiría en realizar un muestreo microcanónico³⁸ de los tres modos para valores de la E obtenidos previamente de un muestreo canónico a la T. No obstante el primer método es más fácil de implementar para la realización del cálculo de trayectorias, y ha sido el usado en este trabajo.

Una vez seleccionados los tres valores de E_i se determinan las coordenadas (Q_i) y velocidades (\dot{Q}_i) de los modos normales:

$$Q_i = A_i \cos 2\pi \xi_i \quad ; \quad \dot{Q}_i = -2\pi \nu_i A_i \sin 2\pi \xi_i \quad , i = 1, 2, 3 \quad (2.92)$$

siendo la amplitud $A_i = (2E_i)^{1/2} \pi \nu_i$ y ν_i es la frecuencia de vibración del modo normal i . Luego se obtienen las coordenadas cartesianas y momentos lineales del átomo en el sistema de ejes fijos en el laboratorio:

$$[X] = [M^{-1/2}][L][Q] + [X^0] \quad ; \quad [P_x] = [M][L_x][\dot{Q}] \quad (2.93)$$

donde $[M]$ es la matriz diagonal con la masa del átomo, $[L]$ es la matriz de vectores propios asociados a los modos normales de vibración y $[X^0]$ es la matriz con la posición inicial de equilibrio (mínimo) del átomo.

En el caso de que la energía finalmente introducida E' difiera de la seleccionada E , se escalan un poco los valores de las posiciones y momentos según el factor $(E'/E)^{1/2}$ hasta obtener un buen acuerdo (p. ej., $<0.1\%$).

Para verificar el método empleado hemos fijado la temperatura del átomo adsorbido $T_{O_{ad}} = 500$ K, y para 1000 trayectorias iniciales mostramos en la Figura 2.4 la distribución de energía y la comparamos con la calculada a partir de una distribución de Boltzmann a la misma temperatura. Se observa que el comportamiento se ajusta bien y se cumple la (ec. 2.87).

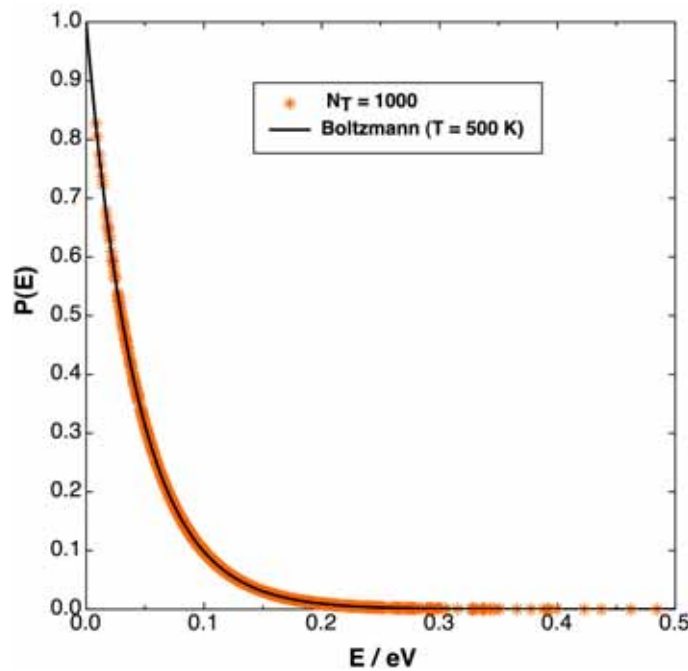


Figura 2.4: Muestreo de la $T_{O_{ad}} = 500$ K para 1000 trayectorias comparado con la distribución de Boltzmann a la misma temperatura.

De cada modo se obtiene la posición y el momento, de manera que se ha representado la función de probabilidad de posiciones (Figura 2.5) y momentos lineales (Figura 2.6). Se parte

del átomo en su posición de equilibrio, en la configuración *on top* sobre el Si del centro de la primera capa (T1) y con las coordenadas óptimas ($X_{eq}=3.674 \text{ \AA}$, $Y_{eq}=3.674 \text{ \AA}$ y $Z_{eq}=1.543 \text{ \AA}$). Así pues, se observa en la Figura 2.5 como la distribución de posiciones es simétrica alrededor de estas posiciones óptimas.

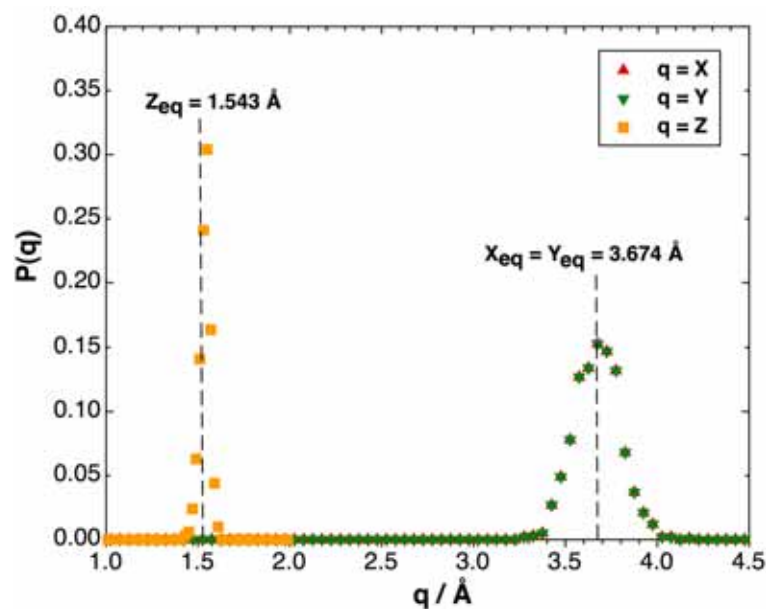


Figura 2.5: Distribución de posiciones del átomo de O adsorbido para $T_{O_{ad}}=500 \text{ K}$ y $N_T=1000$.

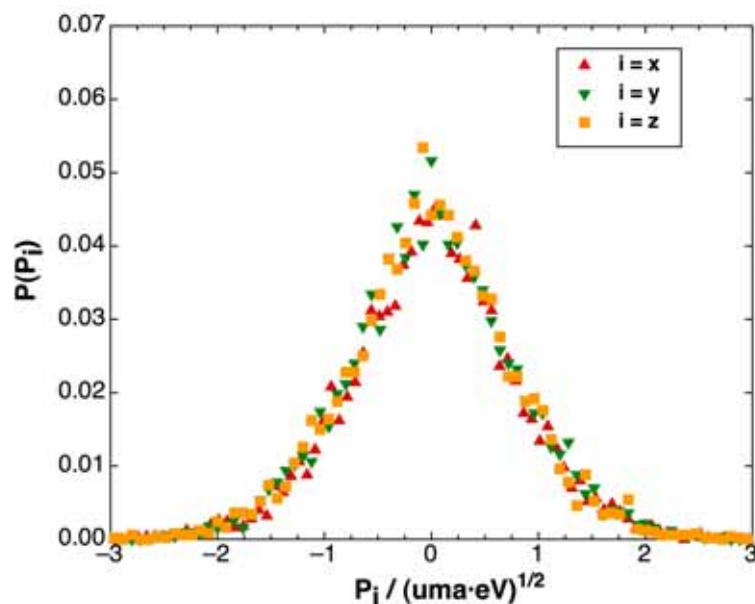


Figura 2.6: Distribución de momentos lineales del átomo de O adsorbido para $T_{O_{ad}}=500 \text{ K}$ y $N_T=1000$.

Superficie no rígida

Modelizar el efecto de la temperatura en una superficie equivale a interpretar que la superficie está en contacto con un baño térmico. En el campo de la dinámica gas/superficie el efecto de la temperatura se controla a menudo mediante el modelo de los osciladores de Langevin (*Generalized Langevin Oscillators*, GLO)^{39, 40}.

Las velocidades iniciales de todos los átomos del sólido se especifican generalmente asignándole a cada uno una velocidad escogida al azar (mediante un generador de números aleatorios) de una distribución de Maxwell-Boltzmann³⁷, ya que estamos ante una colectividad canónica que se rige por las leyes clásicas del movimiento, para poder así simular la temperatura de la superficie deseada. La energía total promedio se calcula aplicando el principio de equipartición de la energía, como en (2.86). En el caso de la reacción Eley-Rideal, el átomo pre-adsorbido se termaliza (partiendo de la posición inicial de equilibrio del mínimo T1) junto con el sólido antes de que llegue el átomo incidente cerca de la superficie.

La idea del método consiste en tratar el movimiento del sistema como si hubiese una zona de la superficie (*primary zone*) que es la que interacciona directamente con los átomos en fase gas (normalmente son los átomos de las primeras capas de la superficie) y los de las últimas capas (*secondary zone*) son los que están en contacto con el termostato. En particular, en este trabajo se ha considerado un número grande de átomos; en total la superficie consta de nueve capas con una celda 2x2 (104 átomos) y sólo a los átomos de la última capa (átomos de Si) se les añaden dos fuerzas adicionales: una fuerza de fricción y una fuerza aleatoria^{39, 41}:

- La fuerza de fricción ($\sim -\gamma \cdot v(t)$) describe la disipación de energía desde los átomos que interaccionan con el átomo en fase gas (*primary zone*) hacia los de la última capa (*secondary zone*).
- La fuerza aleatoria ($f_{aleatoria}(t)$) es la fuerza que sienten los átomos de la *primary zone* debido a las fluctuaciones térmicas de los átomos de la última capa.

Según el teorema de fluctuación-disipación de la energía^{39, 42} existe un balance energético entre ambas fuerzas, de manera que la temperatura de la superficie se mantiene constante a lo largo del tiempo de integración (a pesar de las fluctuaciones). Así, para un átomo de la última capa (de masa m) la fuerza total será:

$$\vec{F} - \gamma \cdot \vec{v}(t) \cdot m + \vec{f}_{aleatoria}(t) \quad (2.94)$$

siendo \vec{F} la fuerza debida al propio potencial de la superficie (V^{slab}) y $\vec{v}(t)$ la velocidad del átomo que vibra. Por otra parte, a los átomos de la última capa, se les añadió un potencial cuadrático externo para asegurar que los átomos del sólido no puedan alejarse mucho de sus posiciones de equilibrio y evitar así posibles deformaciones y traslaciones globales del sólido.

El parámetro γ tiene el sentido físico de un coeficiente de fricción y los átomos dentro de la superficie se mueven aleatoriamente e "independientemente" (aquí se mueven mediante el V^{slab}) unos de otros. Para entender el teorema de fluctuación-disipación de la energía podríamos decir que su movimiento es comparable al movimiento de las partículas dentro un fluido (movimiento browniano). Estas partículas experimentan una fuerza tal que, a medida que se desplazan por el fluido, disipan su energía a través de la fuerza de fricción, el fluido la absorbe y el medio

se calienta y para compensar esta disipación, según el teorema de fluctuación-disipación de la energía, existen las fluctuaciones térmicas, que en el caso de una superficie están asociadas a los átomos que están en contacto con el baño térmico. Así pues, la superficie actúa como una fuente capaz de recibir y transmitir energía, por tanto, habrá intercambio de energía entre el átomo y o átomos en fase gas con los átomos de la superficie. Pero como existe disipación de la energía, la energía total del sistema no se conservará, pero sí la temperatura (T_S).

Como test inicial se ha tenido en cuenta el caso conservativo, es decir, el caso en que la fuerza de fricción y la fuerza aleatoria son nulas. Tal como se observa en la Figura 2.7, para unas posiciones y velocidades iniciales de los átomos del *slab* (p. ej., a 500 K), a tiempo cero, toda la energía de los átomos del *slab* es la cinética (T), porque la energía potencial (V) es cero (posición de equilibrio), y a medida que transcurre el tiempo, la energía total se va conservando. Así, la energía total se conserva dentro un error comprendido entre 10^{-4} - 10^{-5} eV. Este test inicial sirve para chequear que todos los gradientes están bien calculados, por tanto, las fuerzas ejercidas entre todos los átomos están bien asignadas.

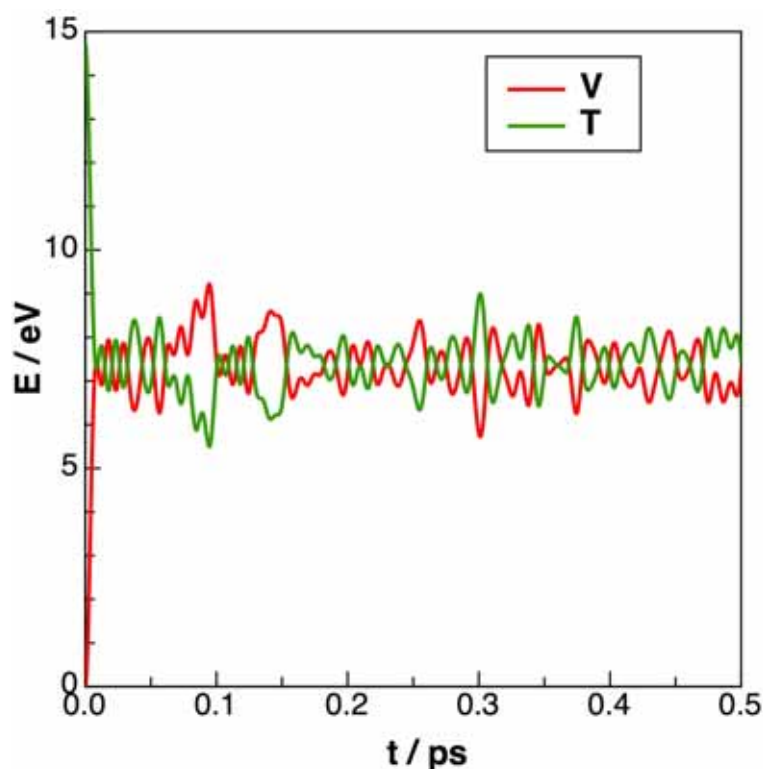


Figura 2.7: Conservación de la energía total del slab de β -cristobalita para una selección inicial de las velocidades y posiciones del slab correspondientes a 500 K.

Un parámetro importante a determinar es el γ ; para ello se ha ido variando una T_S fija, y se ha representado la evolución temporal de la energía total en función del tiempo para cada valor de γ . En la Figura 2.8 ($T_S=500$ K) se observa que cuando el γ es más grande, mayor es la disipación de la energía por unidad de tiempo y en consecuencia lo es la amplitud de la fluctuación térmica, por eso se observan grandes oscilaciones para $\gamma=10^{-3}$. Así que, después de comprobar este comportamiento para varias temperaturas de la superficie, se ha considerado que $\gamma=10^{-4}$ es un coeficiente de fricción óptimo para el *slab* de β -cristobalita en el intervalo de T_S estudiado.

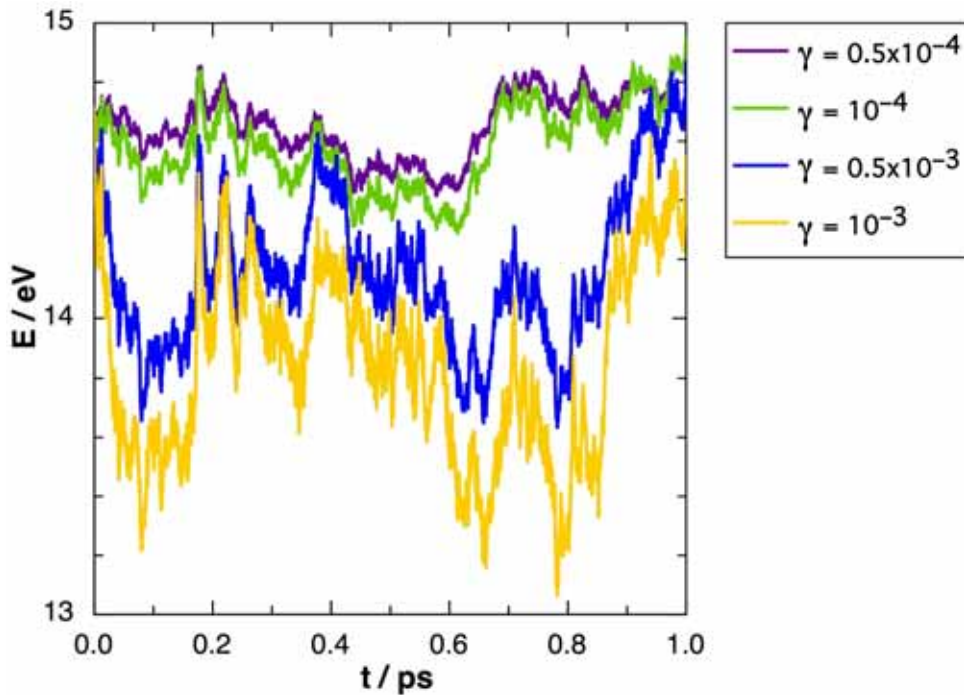


Figura 2.8: Evolución temporal de la energía total del slab de β -cristobalita a $T_S=500$ K, en función del coeficiente de fricción γ .

En la Figura 2.9 hemos representado la evolución temporal de la energía total de la superficie, para varias T_S , observando un buen mantenimiento de la T_S en función del tiempo. También hemos determinado el valor medio de la energía de los átomos del *slab*. Aplicando la (ec. 2.87) para N átomos ($\langle E \rangle = 3Nk_B T_S$) se puede extraer la T_S derivada de esa expresión y compararla con la temperatura inicialmente asignada. En la Tabla 2.1 se comparan los resultados.

Por tanto, el error cometido en simular la temperatura de la superficie es de un 8.5 %, no superando los 50 K; la termalización de la superficie se consigue muy rápidamente, en menos de 0.05 ps.

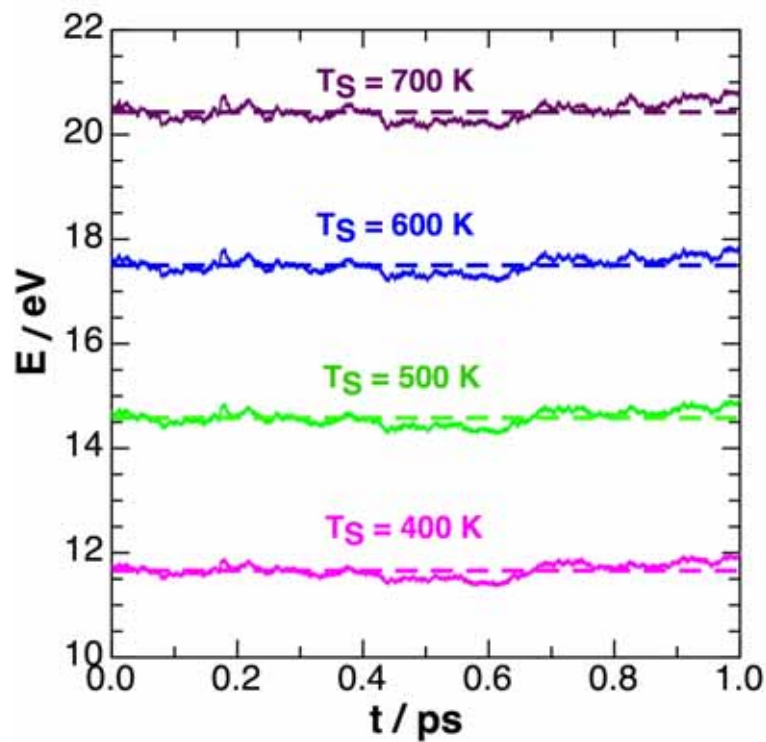


Figura 2.9: Evolución temporal de la energía total del slab de β -cristobalita para varias T_S y $\gamma=10^{-4}$. La línea a trazos es la energía total promedio para cada T_S .

T_S (inicial) / K	$\langle E \rangle$ / eV	T_S (final) / K
400	11.66	433.7
500	14.58	542.3
600	17.50	650.8
700	20.43	759.6

Tabla 2.1: Comparación de la T_S inicial y final del slab de β -cristobalita después de 1 ps con $\gamma=10^{-4}$.

2.6.3. Selección de condiciones iniciales

En el estudio de la colisión atómica sobre una superficie, ya sea limpia o con un átomo preadsorbido, se ha muestreado la posición inicial del átomo incidente sobre toda la celda unidad 1×1 mediante el uso de números pseudoaleatorios ⁴³.

Así pues, generado un número pseudoaleatorio (ξ_i) se multiplica por el parámetro de red (a), porque en este muestreo se quieren conseguir posiciones aleatorias dentro la celda unidad 1×1 de la superficie, y se van generando las coordenadas (X_O , Y_O) del átomo incidente:

$$\begin{aligned} X_O &= a \cdot \xi_1 \\ Y_O &= a \cdot \xi_2 \end{aligned} \quad (2.95)$$

En la Figura 2.10 podemos ver las posiciones iniciales muestreadas sobre la celda unidad en función del número de trayectorias iniciales (N_T). Al incrementar N_T el muestreo es mucho más uniforme dentro la celda.

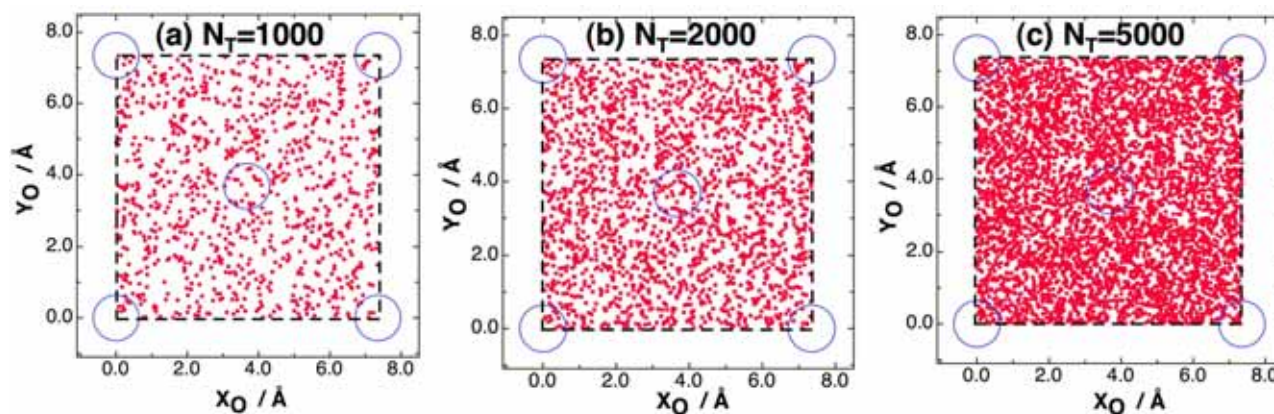


Figura 2.10: Muestreo de la posición inicial del átomo sobre la celda unidad variando el número de trayectorias iniciales

En los cálculos realizados con la superficie rígida se ha trabajado con una celda 1×1 y el muestreo se ha realizado sobre esta celda unidad. En cambio, en el caso de la superficie no rígida se ha trabajado con una superficie 2×2 para reproducir mejor el efecto de la temperatura de la superficie, ya que habrán más átomos acoplados al baño térmico y las fluctuaciones serán más uniformes, si bien el muestreo de la posición inicial de los átomos incidentes sólo se hace sobre una cuarta parte de la supercelda 2×2 , ya que se ha verificado que el resultado es el mismo que si se hubiese muestreado toda la celda entera, y de este modo se puede trabajar con menos trayectorias; en particular, el número de trayectorias con el que se estudia la dinámica es para la colisión atómica entre 1000-5000 y para la reacción Eley-Rideal de 20000 trayectorias, para obtener un error estadístico en las probabilidades de los canales reactivos inferior al 1 %.

En todos los estudios hechos hemos tenido en cuenta la energía del átomo incidente (E_i), la temperatura de la superficie (T_S) o del átomo adsorbido ($T_{O_{ad}}$) y el ángulo de incidencia θ_i . Este

corresponde al mínimo ángulo entre el vector velocidad del átomo incidente con el eje Z (p. ej., 0° corresponde a incidencia normal). Así, las condiciones iniciales con las que se ha trabajado son las siguientes:

- La energía de colisión entre: $0.05 \leq E_i \leq 2$ eV.
- La temperatura de la superficie (o del átomo pre-adsorbido) entre: $300 \leq T_S/T_{O_{ad}} \leq 1100$ K.
- Se han considerado dos ángulos de incidencia: $\theta_i = 0^\circ$ y 45° .
- La distancia perpendicular inicial a la superficie del átomo incidente tomada ha sido una distancia suficientemente grande (4 \AA en el caso atómico y 6.5 \AA en el estudio de la reacción Eley-Rideal) para que no haya interacción con la superficie o el átomo pre-adsorbido.
- En el caso del estudio de la reacción Eley-Rideal, la posición inicial del átomo pre-adsorbido es la posición de equilibrio del O adsorbido en el sitio T1 (como se hizo en el caso de $T_{O_{ad}}$).
- La posición inicial del átomo incidente ha sido muestreada sobre la celda unidad, tal como se ha explicado anteriormente.

En algunos estudios también se han considerado condiciones térmicas fijando $\theta_i=0^\circ$ ($T_S=T_O$) o ($T_{O_{ad}}=T_O$).

El tiempo máximo de integración convergido es de 5 ps, con un paso de integración de $\Delta t=0.1$ fs.

2.6.4. Propiedades dinámicas

Uno de los objetivos de esta tesis ha sido el estudio de las reacciones que tienen lugar entre los átomos o moléculas en fase gas sobre una superficie, en particular las reacciones Eley-Rideal (o Langmuir-Hinshelwood). Cualquier reacción que tome lugar en una superficie comprende 5 pasos consecutivos (catálisis heterogénea):

1. Difusión de reactivos a la superficie.
2. Adsorción de los reactivos.
3. Reacción en la superficie.
4. Desorción de los productos.
5. Difusión de los productos.

Usualmente los pasos 1 y 5 son rápidos, por lo tanto, cualquiera de los pasos 2, 3 o 4 puede ser el paso limitante (el más lento) en cualquier reacción heterogénea. En nuestro sistema, los reactivos son los átomos de oxígeno y la superficie es la β -cristobalita. Después de estudiar la adsorción atómica (etapa 2) estamos en condiciones de analizar las reacciones que tienen lugar sobre la superficie (etapa 3):

1. Un átomo adsorbido sobre la superficie reacciona con otro que proviene de la fase gas. Este tipo de reacción se conoce como Eley-Rideal:



2. Dos átomos adsorbidos pueden reaccionar según el mecanismo Langmuir-Hinshelwood:



La determinación de parámetros cinéticos en una reacción catalizada es importante desde muchos puntos de vista. Por ejemplo, la determinación de los órdenes de reacción respecto a reactivos y productos es esencial para el establecimiento del mecanismo de la reacción cuyo conocimiento es indispensable para optimizar el catalizador. Otro parámetro cinético de gran importancia es la energía de activación que da información acerca de cómo la temperatura afectará la velocidad de la reacción.

Cálculo de probabilidades

Tanto en el estudio dinámico de la colisión atómica como en la reacción Eley-Rideal, se ha hecho un cálculo de probabilidades de los canales de salida más interesantes, como son la probabilidad de adsorción o coeficiente de *sticking* -en el caso atómico-, la formación de la molécula después de la colisión -en el caso de la reacción Eley-Rideal- y también, la colisión inelástica y la desorción atómica.

La probabilidad de un canal (i) se define como:

$$P_i = \frac{N_i}{N_T} \quad ; \quad \Delta P_i = \sqrt{\frac{N_T - N_i}{N_T \cdot N_i}} \quad (2.98)$$

siendo N_T el número total de trayectorias iniciales y N_i el número total de trayectorias que dan lugar al canal (i). y ΔP_i indica un error *standard* de la probabilidad P_i .

Se han asignado los canales de salida para la colisión de un átomo en fase gas (O_g) con otro átomo pre-adsorbido (O_{ad}): $O_g + O_{ad}$ según el siguiente criterio:

1. Adsorción atómica: $O_{ad} + O_{ad}$.
Si el átomo inicialmente adsorbido tiene una Z_O menor que 2 \AA durante un tiempo máximo de 2 ps, se considera adsorbido, y lo mismo ocurre para el átomo incidente.
2. Formación de la molécula O_2 adsorbida: O_{2ad}
Si la coordenada Z del centro de masas es menor que 2 \AA durante un tiempo y la distancia interatómica (r) es menor que 1.6 \AA consideramos la formación de O_{2ad} .
3. Formación de la molécula O_2 en fase gas: O_{2g} .
Si la coordenada Z del centro de masas es mayor que una distancia a partir de la cual no hay interacción (definida a 4.5 \AA), la tercera componente del vector velocidad del centro de masas es positiva (apunta hacia el vacío) y la distancia interatómica es menor que la distancia (1.6 \AA) a partir de la cual consideramos la molécula formada, aseguramos que el producto final es O_{2g} .

4. Reflexión atómica: $O_g + O_{ad}$.

Si el átomo incidente se encuentra en una coordenada Z_O mayor que una distancia a partir de la cual no hay interacción (definida a 4.5 Å), y su tercera componente del vector velocidad es positiva (apunta hacia el vacío), se considera que se encuentra en fase gas. Si el átomo inicialmente adsorbido tiene una Z_O menor que 2 Å durante un tiempo máximo de 2 ps se quedará adsorbido.

5. Adsorción atómica (del átomo inicial en fase gas) más desorción atómica (del átomo inicialmente adsorbido). $O_{ad} + O_g$.

Si el átomo inicialmente adsorbido se encuentra en una coordenada Z_O mayor que una distancia a partir de la cual no hay interacción (definida a 4.5 Å), y su tercera componente del vector velocidad es positiva (apunta hacia el vacío), se encuentra en fase gas (desorción atómica). Si el átomo incidente tiene una Z_O menor que $Z_{O_{ad}}$ (definida a 2 Å) durante un tiempo máximo de 2 ps, se quedará adsorbido.

6. Reflexión del átomo inicial en fase gas más desorción del átomo inicialmente adsorbido: $O_g + O_g$.

Si los dos átomos se encuentran en una coordenada Z_O mayor que una distancia a partir de la cual no hay interacción (definida a 4.5 Å), y su tercera componente del vector velocidad es positiva (apunta hacia el vacío), ambos se encuentran en fase gas y si la distancia entre ellos es mayor que una r definida a 4 Å, aseguramos que no hay interacción.

La integración de cada trayectoria se para si alguno de los átomos llega a una $Z_O < -0.9$ Å (limitación de la SEP).

Además, en el estudio de la colisión atómica sobre la superficie limpia se diferencia dentro del mecanismo de *sticking* la adsorción sobre la superficie de la absorción o penetración. La probabilidad de no reflexión es la probabilidad de *sticking* (S), que definimos como adsorción más absorción ($S=1-R$).

1. Si el átomo incidente tiene $Z_O < 0$ Å durante un tiempo máximo de 0.5 ps y su tercera componente del vector velocidad es negativa, se clasifica este canal como absorción o penetración.
2. Si el átomo incidente tiene una Z_O menor que 2 Å pero siempre positiva se clasifica como adsorción (sobre la superficie). Estas trayectorias se las deja integrar durante todo el tiempo de integración considerado.

Coefficiente de recombinación atómica y de acomodación energética

La recombinación atómica es la formación de una molécula a partir de dos o más átomos sobre una superficie sólida, actuando ésta como un catalizador; usualmente esta reacción es exotérmica⁴⁴. La superficie se llama "no-catalítica", cuando todas las especies atómicas que llegan sobre la superficie no se recombinan; en cambio, la superficie se llama "totalmente catalítica" cuando todas las especies atómicas que llegan a la superficie reaccionan y forman una molécula. En realidad, la mayoría de los materiales tienen una actividad catalítica comprendida entre ambos casos extremos, y se conocen como "parcialmente catalíticos". La recombinación se describe a partir del coeficiente de recombinación (γ), que representa la fracción del flujo de átomos que han reaccionado ($Z_{O_{rec}}$) respecto del flujo total incidente ($Z_{O_{inc}}$):

$$\gamma_O = \frac{Z_{Orec}}{Z_{Oinc}} \quad (2.99)$$

Este coeficiente experimental puede ser comparado con las probabilidades de los procesos E-R (P_2 , P_3), junto con la probabilidad del proceso L-H, no considerado en este trabajo por ser muy endotérmico.

Otro coeficiente relacionado con el γ es el coeficiente de acomodación energética (β), que representa la fracción entre la energía que va a parar a la superficie (*slab*) (E_{slab}) de la energía total accesible en el proceso de recombinación ($E_{accesible}$), mientras que la energía restante se convierte en energía interna y traslacional de la molécula formada en fase gas.

$$\beta = \frac{E_{slab}}{E_{accesible}} \quad (2.100)$$

En un proceso de colisión atómica con una superficie sólida con un átomo inicialmente adsorbido se puede definir la fracción de la energía accesible que irá a vibración (V), traslación (T) y rotación (R) de la molécula y la que va al *slab* ($f_{slab} \equiv \beta$):

$$f_i = \frac{E_i}{E_{accesible}} \quad i = V, R, T, slab \quad (2.101)$$

donde $E_{accesible}$ se aproxima como:

$$E_{accesible} \simeq E_i - \Delta E_r + \frac{3}{2}k_B T_S \quad (2.102)$$

siendo E_i la energía de colisión del átomo, ΔE_r la exotermicidad ($\Delta E_r < 0$) o endotermicidad ($\Delta E_r > 0$) de la reacción y el último término da la energía media térmica del átomo adsorbido a la temperatura de la superficie T_S .

El coeficiente de recombinación total γ'_O es el producto de γ_O y β , y representa la transferencia global de energía:

$$\gamma'_O = \gamma_O \cdot \beta \quad (2.103)$$

Los tres coeficientes, γ'_O , γ_O y β , están comprendidos entre 0 (superficie "no-catalítica") y 1 (superficie "totalmente catalítica").

En condiciones de equilibrio térmico, es decir, el flujo incidente y la superficie están a la misma temperatura, se puede calcular directamente el coeficiente de recombinación térmico, como un cálculo de probabilidades de todos los átomos que han reaccionado respecto el flujo incidente (el número total de trayectorias, N_T) asociadas a una distribución Maxwell-Boltzmann con la temperatura de la superficie:

$$\gamma_O(T) = \frac{N_{reac}(T)}{N_T(T)} \quad (2.104)$$

En cambio, si lo que se tiene es la probabilidad de recombinación asociada a una temperatura de la superficie (T_S) y para una energía de colisión del átomo incidente (E_i), se puede calcular

la probabilidad de recombinación asociada a dicha E_i ($\gamma_O(E_i)$), y promediando después sobre una distribución de Boltzmann de E_i asociada a T_S ³⁷:

$$\gamma_O(T) = \frac{2}{(k_B T_S)^{3/2} \sqrt{\pi}} \int_0^\infty \gamma_O(E_i) E_i^{1/2} e^{-\frac{E_i}{k_B T_S}} dE_i \quad (2.105)$$

Análisis de la molécula diatómica en fase gas

Parte de la energía accesible en el proceso de recombinación atómica la adquiere la molécula que se forma en grados de libertad vibracional, rotacional y traslacional. Así pues, se puede hacer un análisis de dichos grados de libertad mediante un estudio cuasiclásico. El estudio cuasiclásico se usa para asignar a la molécula AB formada un estado vibrorrotacional (v , j) correspondiente a un estado cuántico.

La energía total del sistema, es decir, la energía de la molécula diatómica es la suma de su energía interna y la traslacional ⁴⁵; ya que el movimiento de dos partículas, se puede separar en el movimiento traslacional del centro de masas de la molécula y en el movimiento relativo interno de los dos átomos, cada uno con respecto al otro, su energía total será:

$$E = E_{tr} + E_{int} \quad (2.106)$$

Después de haber clasificado la trayectoria como reactiva, se conocen las posiciones (\vec{R}_i) y momentos (\vec{P}_i) de ambos átomos (A, B), y se calcula el vector posición del centro de masas:

$$\vec{R}_{CM} = \frac{m_A \cdot \vec{R}_A + m_B \cdot \vec{R}_B}{M_{TOTAL}} \quad (2.107)$$

siendo $\vec{R}_A=(x_1, y_1, z_1)$ y $\vec{R}_B=(x_2, y_2, z_2)$ los vectores posición de los átomos A y B y M_{TOTAL} la suma de las masas de ambos átomos. De la misma forma que se ha calculado el vector posición del centro de masas se calcula el vector velocidad del centro de masas:

$$\vec{V}_{CM} = \frac{m_A \cdot \vec{V}_A + m_B \cdot \vec{V}_B}{M_{TOTAL}} \quad (2.108)$$

y el vector velocidad relativa del átomo B respecto el A:

$$\vec{v}_R = \vec{V}_B - \vec{V}_A \quad (2.109)$$

y el vector posición relativa:

$$\vec{r} = \vec{R}_B - \vec{R}_A \quad (2.110)$$

donde la masa reducida de ambos átomos es igual a:

$$\mu = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B} \quad (2.111)$$

La energía traslacional de la molécula AB se calcula como la energía cinética de la molécula (AB) en su centro de masas (CM):

$$E_{tr} = \frac{1}{2} \cdot \left(V_{CM}(x)^2 + V_{CM}(y)^2 + V_{CM}(z)^2 \right) \quad (2.112)$$

Por otro lado, la energía cinética interna de la molécula se calcula a partir del vector velocidad relativa y de la masa reducida:

$$E_T = \frac{1}{2} \mu \cdot \left(v_R(x)^2 + v_R(y)^2 + v_R(z)^2 \right) \quad (2.113)$$

La energía total interna de la molécula AB es la suma de su energía cinética (ec. 2.112) y la energía potencial que se puede calcular asumiendo un potencial Morse (ec. 2.115) para la molécula diatómica:

$$E_{int} = E_T + V(r) \quad (2.114)$$

El movimiento interno de la molécula dependerá de la forma que tome la función $V(r)$. Para las moléculas diatómicas Morse propuso la siguiente ecuación ⁴⁵:

$$V(r) = D_e \cdot \left[1 - e^{-\beta(r-r_e)} \right]^2 \quad (2.115)$$

donde D_e representa la energía de disociación de la molécula referida al mínimo, β está relacionada con la curvatura de la curva y r_e es la distancia de equilibrio de la molécula diatómica. El potencial de Morse presenta un número finito de niveles vibracionales y la partícula no describe un movimiento armónico simple.

En los estados nucleares ligados, la distancia internuclear oscilará alrededor del valor correspondiente al mínimo r_e de la función $V(r)$. Estas oscilaciones suelen tener una amplitud pequeña, de manera que $V(r)$ se puede sustituir por los primeros términos de su desarrollo en serie alrededor de r_e :

$$V(r) \approx V(r_e) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 V(r)}{dr^2} \right)_{r=r_e} \cdot (r - r_e)^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{d^3 V(r)}{dr^3} \right)_{r=r_e} \cdot (r - r_e)^3 + \dots \quad (2.116)$$

donde se ha tenido en cuenta el hecho de que por la condición de mínimo la primera derivada de $V(r)$ en r_e es igual a cero. Se pueden desprestigiar los términos superiores al segundo orden de manera que se permite separar el movimiento relativo de los núcleos en una componente vibracional equivalente a la del movimiento de un oscilador armónico:

$$V(r) \approx V(r_e) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 V(r)}{dr^2} \right)_{r=r_e} \cdot (r - r_e)^2 \quad (2.117)$$

Así pues, dentro de esta aproximación y considerando también a éste como un rotor rígido, la energía interna se expresa como ⁴⁶:

$$E_{int}(v', j') = V(r_e) + \left(v' + \frac{1}{2} \right) h\nu_e + j'(j' + 1) hB_e \quad v' = 0, 1, 2, \dots \quad j' = 0, 1, 2, \dots \quad (2.118)$$

El último término de $E_{int}(v', j')$ depende del número cuántico que determina el módulo del momento angular rotacional y representa la energía asociada al movimiento rotacional de la molécula, que tiene la misma expresión que la energía asociada a un rotor rígido de dos partículas:

$$E_{rot} = j'(j' + 1)hB_e \quad j' = 0, 1, 2, \dots \quad (2.119)$$

siendo B_e la constante rotacional de un rotor rígido en equilibrio, que se calcula a partir del momento de inercia I_e de la molécula:

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 I_e} = \frac{h}{8\pi^2 \mu r_e^2} \quad (2.120)$$

y la energía vibracional es la correspondiente a la del movimiento de un oscilador armónico:

$$E_{vib} = \left(v' + \frac{1}{2}\right)h\nu_e \quad v' = 0, 1, 2, \dots \quad (2.121)$$

La frecuencia de vibración de la molécula es igual a:

$$\nu_e = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k_e}{\mu}\right)^{1/2} = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{V''(r_e)}{\mu}\right)^{1/2} \quad (2.122)$$

y si además tenemos en cuenta que $V(r)$ es un potencial de Morse (ec. 2.115):

$$\nu_e = \frac{1}{2\pi} \beta \left(\frac{2D_e}{\mu}\right)^{1/2} \quad (2.123)$$

La aproximación de rotor rígido-oscilador armónico (ec. 2.118) dará buenos resultados cuando las oscilaciones de la distancia internuclear tienen una amplitud pequeña y la distorsión molecular por efecto centrífugo es también pequeña. Cuando no se dan estas circunstancias o se necesita una más precisión en la expresión de la energía interna (ec. 2.118) se deben incluir más términos, mediante la teoría de perturbaciones ⁴⁶:

$$E_{int}(v', j') = V(r_e) + \left(v' + \frac{1}{2}\right)h\nu_e - \left(v' + \frac{1}{2}\right)^2 h\nu_e x_e + j'(j' + 1)hB_e - \quad (2.124) \\ - j'(j' + 1)\left(v' + \frac{1}{2}\right)h\alpha_e - j'^2(j' + 1)^2 h\hat{D}_e + Y_{00}$$

donde:

- x_e es la constante de anarmonicidad (adimensional).
- α_e es la constante de interacción vibración-rotación. Es una medida del acoplamiento entre el movimiento vibracional y el rotacional, en unidades de frecuencia.
- \hat{D}_e es la constante de distorsión centrífuga y determina la corrección a la energía rotacional (en unidades de frecuencia), ya que la molécula no es rígida y se puede distorsionar por efecto centrífugo cuando gira.

- Y_{00} está relacionada con la anarmonicidad y tiene unidades de frecuencia.

Todas estas constantes se calculan a partir de las derivadas de la función energía potencial $V(r)$ y de B_e ⁴⁶.

El momento angular interno de la molécula AB se calcula a partir del producto vectorial del vector posición (ec. 2.110) y del vector velocidad relativa (ec. 2.109) de la molécula:

$$\vec{J}_{AB} = \vec{r} \otimes \vec{p}_R = \mu \cdot (\vec{r} \otimes \vec{v}_R) \quad (2.125)$$

de manera que cada componente se obtiene resolviendo el producto vectorial:

$$J_{AB}(x) = \mu[(y_2 - y_1) \cdot v_R(z) - (z_2 - z_1) \cdot v_R(y)] \quad (2.126)$$

$$J_{AB}(y) = \mu[(z_2 - z_1) \cdot v_R(x) - (x_2 - x_1) \cdot v_R(z)] \quad (2.127)$$

$$J_{AB}(z) = \mu[(x_2 - x_1) \cdot v_R(y) - (y_2 - y_1) \cdot v_R(x)] \quad (2.128)$$

y el módulo del momento angular interno:

$$J_{AB} = \sqrt{J_{AB}(x)^2 + J_{AB}(y)^2 + J_{AB}(z)^2} \quad (2.129)$$

Calculado el módulo del momento angular interno podemos obtener el nivel rotacional cuántico j' en el que se encuentra la molécula, asignando al número cuántico rotacional j' el entero más cercano a ⁴⁷:

$$j' = \left(-1 + \sqrt{1 + 4 \cdot J_{AB}^2 / \hbar^2}\right) \cdot \frac{1}{2} \quad (2.130)$$

La energía interna de la molécula AB se define mediante la ecuación implícita ⁴⁷:

$$\frac{1}{2} J_{v'} - \pi \hbar \left(v' + \frac{1}{2}\right) = 0 \quad (2.131)$$

donde:

$$J_{v'} = 2 \int_{r_-}^{r_+} \left[2\mu(E_{int} - V(r) - \frac{J_{AB}^2}{2\mu r^2}) \right]^{1/2} dr \quad (2.132)$$

integrando la acción vibracional para un periodo completo. Finalmente, a partir de (ec. 2.131) y (ec. 2.132) se obtiene:

$$v' = -\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi \hbar} \int_{r_-}^{r_+} \left[2\mu(E_{int} - V(r) - \frac{J_{AB}^2}{2\mu r^2}) \right]^{1/2} dr \quad (2.133)$$

donde r_+ y r_- son los puntos de retorno del potencial efectivo a la energía interna (E_{int}) y se resuelve la integral numéricamente mediante el método iterativo de Newton-Raphson. Finalmente, v' se redondea al número entero más próximo.

2.7. Teoría estándar y variacional del estado de transición aplicada a reacciones sobre superficies

Para una reacción general elemental bimolecular en fase gas: $A + B \rightarrow C + D$ (donde A, B, C y D son átomos y/o moléculas) la velocidad de la reacción se expresa como:

$$v = k(T)[A][B] \quad (2.134)$$

siendo [A] y [B] las concentraciones de los átomos y/o moléculas en fase gas expresadas en unidades de molécula·m⁻³, k(T) es la constante de velocidad que depende de la temperatura y v es la velocidad de la reacción que viene expresada en unidades de molécula·s⁻¹·m⁻³.

La cuantificación explícita de los factores que modifican el valor de la constante de la velocidad requiere un tratamiento microscópico de las colisiones de las especies reactivas. El cálculo de las constantes de velocidad ha sido estudiado en el ámbito de la dinámica molecular dando lugar al desarrollo de diferentes metodologías. Estas metodologías se pueden clasificar en métodos clásicos (Sección 2.6), cuánticos o estadísticos. Por ejemplo, el método de trayectorias clásicas permite su cálculo a partir de la determinación de la sección eficaz de reacción σ_r a cada energía traslacional relativa de colisión (E_r), integrando posteriormente según la distribución de Maxwell-Boltzmann de E_r a la T dada:

$$k(T) = \left(\frac{2}{k_B T}\right)^{3/2} \frac{1}{(\pi\mu_{A,B})^{1/2}} \int_0^\infty \sigma_r(E_r) e^{-E_r/k_B T} dE_r \quad (2.135)$$

donde se ha asumido para simplificar la expresión que en los reactivos se han muestreado los estados (vibrorrotacionales) internos según una distribución térmica ($\sigma_r \equiv \sigma_r(E_r; T_{interna}=T)$), y donde $\mu_{A,B}$ es la masa reducida de los colisionantes ($m_A \cdot m_B / (m_A + m_B)$). Dentro de los tratamientos estadísticos la teoría del estado de transición (*Transition State Theory*, TST) ^{48, 49, 50} ha dado lugar a importantes avances en el ámbito de la cinética y dinámica molecular de reacciones. Según esta teoría, la constante de velocidad para la reacción $A + B \rightarrow C + D$ se calcula mediante la siguiente expresión:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \frac{Z^\ddagger}{Z_A Z_B} e^{-\Delta E_0^\ddagger/k_B T} \quad (2.136)$$

expresada en unidades de molécula⁻¹·m³·s⁻¹, siendo Z_A y Z_B las funciones de partición de ambos reactivos en fase gas, Z^\ddagger es la función de partición del estado de transición, que permite pasar de reactivos a productos, y ΔE_0^\ddagger es la diferencia de energía entre el estado de transición y los reactivos, incluyendo la energía de punto cero vibracional.

Dado que es un tratamiento estadístico, el cálculo de constantes de velocidad TST implica el conocimiento de las funciones de partición de los reactivos y del estado de transición ⁵⁰, así como de la barrera energética entre ambos.

Uno de los mecanismos que se quiere estudiar en este trabajo de tesis es el de la adsorción del átomo A sobre un sitio (s) de un sólido cristalino: $A_g + s \rightarrow A_{ad}$, donde se debe considerar el recubrimiento inicial, es decir la concentración inicial de sitios adsorbidos por unidad de superficie. La velocidad del proceso de adsorción ⁵⁰ viene dada por:

$$v^{ad} = k^{ad}(T)[A_g][s] = k^{ad}(T)[A_g](1 - \Theta_A) \frac{1}{\beta} \quad (2.137)$$

expresada en $\text{átomo}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, donde Θ_A es el recubrimiento debido al átomo A y $(1/\beta)$ es el número de sitios posibles para la adsorción por unidad de área. Así, la correspondiente constante de velocidad TST para este proceso se expresa como:

$$k^{ad}(T) = \frac{k_B T}{h} \frac{Z^\ddagger(T)}{Z_{A_g}(T)} e^{-\Delta E_0^\ddagger/k_B T} \quad (2.138)$$

en $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$.

En el caso de las reacciones de recombinación atómica, dos mecanismos son posibles: el de Eley-Rideal y el de Langmuir-Hinshelwood. Para el primer mecanismo $A_g + B_{ad} \rightarrow \text{Productos}$, la velocidad de la reacción se expresa ⁴⁰:

$$v^{E-R} = k^{E-R}(T)[A_g][B_{ad}] = k^{E-R}(T)[A_g] \left(\frac{\Theta_B}{\beta} \right) \quad (2.139)$$

donde Θ_B es el recubrimiento del átomo B. La velocidad Eley-Rideal (v^{E-R}) se expresa en unidades de $\text{átomo}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. La constante de velocidad TST para la reacción E-R viene dada por:

$$k^{E-R}(T) = \frac{k_B T}{h} \frac{Z^\ddagger(T)}{Z_{A_g}(T)Z_{B_{ad}}(T)} e^{-\Delta E_0^\ddagger/k_B T} \quad (2.140)$$

siendo Z_{A_g} , $Z_{B_{ad}}$ y Z^\ddagger las correspondientes funciones de partición canónicas del átomo incidente en fase gas, del átomo adsorbido sobre la superficie y del estado de transición, respectivamente, donde la constante de velocidad se expresa en unidades de $\text{átomo}^{-1}\cdot\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$. En este caso $Z_{B_{ad}}$ dependerá de tres frecuencias (ν_i) de vibración, mientras que Z^\ddagger sólo dependerá de todas las frecuencias reales (N_{Re} es 2 en el mecanismo de adsorción o 5 en la reacción E-R), una vez eliminada la imaginaria:

$$Z_{B_{ad}} = \prod_{i=1}^3 \frac{1}{1 - e^{-h\nu_i/k_B T}}; Z^\ddagger = \prod_{i=1}^{N_{Re}} \frac{1}{1 - e^{-h\nu_i/k_B T}} \quad (2.141)$$

y Z_{A_g} se calculará a partir del modelo de una partícula libre en una caja de potencial:

$$Z_{A_g} = \left(\frac{2\pi m_A k_B T}{h^2} \right)^{1/2} \quad (2.142)$$

Para el segundo mecanismo, el de Langmuir-Hinshelwood, los dos átomos A y B están adsorbidos y reaccionan entre ellos: $A_{ad} + B_{ad} \rightarrow \text{Productos}$. Así, la velocidad en este caso ⁴⁰ se expresa de forma análoga a la E-R en unidades de $\text{átomo}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$:

$$v^{L-H} = k^{L-H}(T)[A_{ad}][B_{ad}] = k^{L-H}(T) \left(\frac{\Theta_A}{\beta} \right) \left(\frac{\Theta_B}{\beta} \right) \quad (2.143)$$

Así, la constante de velocidad TST se calcula según:

$$k^{L-H}(T) = \frac{k_B T}{h} \frac{Z^\ddagger(T)}{Z_{A_{ad}}(T)Z_{B_{ad}}(T)} e^{-\Delta E_0^\ddagger/k_B T} \quad (2.144)$$

de manera que la k^{L-H} tendrá como unidades $\text{átomo}^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Si la energía de adsorción es muy fuerte, el mecanismo Eley-Rideal suele predominar sobre el mecanismo Langmuir-Hinshelwood⁵¹. Por ejemplo, para la reacción $\text{CO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2$ sobre una superficie de Rh⁵², la fracción entre las velocidades de ambos mecanismos de recombinación es a $T_S=400$ K: $v^{L-H}/v^{E-R} \sim 7.6 \times 10^{-6}$, donde se ha asumido que no hay barrera para el mecanismo E-R.

La teoría del estado de transición se puede mejorar mediante la teoría variacional canónica del estado de transición (VTST). En la TST se calcula la constante de velocidad sólo considerando el punto de silla de la SEP, pero en la teoría variacional^{53,54} se define una superficie divisoria sobre el camino de mínima energía (coordinada s) y perpendicular a éste. La constante de velocidad según la teoría canónica generalizada del estado de transición (GTS) se calcula en cada punto del camino de reacción (cerca de $s=0$), según la expresión:

$$k^{GTS}(T, s) = \sigma \frac{k_B T}{h} \frac{Z^{GTS}(T, s)}{Z_A(T)Z_B(T)} e^{-\Delta E(s)/k_B T} \quad (2.145)$$

donde $\Delta E(s)$ es la diferencia de energía clásica en el punto s , y no incluye la energía de punto cero. Luego se minimiza el flujo de especies que atraviesan la superficie divisoria y se obtiene la constante de velocidad a cada T:

$$k^{VTST}(T) = \min_s k^{GT}(T, s) = k^{GT}(T, s^{VTST}(T)) \quad (2.146)$$

siendo $s^{VTST}(T)$ el estado de transición calculado a nivel VTST. La teoría variacional del estado de transición representa una cota inferior a la del estado de transición, ya que en la primera sí se tiene en cuenta el efecto del recruzamiento, es decir, se eliminan los efectos que sobrevaloran la constante de velocidad. Las teorías TST o VTST no permiten incluir el efecto túnel, que puede ser crucial en algunos sistemas ligeros, especialmente a bajas temperaturas. Para ello se puede determinar un coeficiente de transmisión $\kappa(T)$ semiclásico según diferentes niveles de aproximación (C):

$$k^{VTST/C}(T) = \kappa^C(T) k^{VTST}(T) \quad (2.147)$$

Una de las correcciones más simples es la de Wigner en la que el coeficiente de transmisión se calcula según la siguiente expresión:

$$\kappa^{Wigner} = 1 + \frac{1}{24} \left(\frac{\hbar |v^\ddagger|}{k_B T} \right)^2 \left(1 + \frac{k_B T}{\Delta E_0^\ddagger} \right) \quad (2.148)$$

donde v^\ddagger es la frecuencia imaginaria del estado de transición. Existen otras correcciones donde se tiene en cuenta la curvatura del camino, si es pequeña o grande. Así pues, se puede hacer un primer tratamiento considerando que la curvatura es nula con la corrección *Zero Curvature Tunneling* (ZCT)^{55,56}. Cuando sí se quiere incluir el efecto de la curvatura, pero considerando que la curvatura es pequeña se trabaja con la corrección *Small Curvature Tunneling* (SCT)⁵⁷. Finalmente, hay reacciones en las que es necesario considerar el efecto túnel de gran curvatura con la corrección *Large Curvature Tunneling* (LCT)⁵⁸.

En este trabajo se han empleado varias de estas metodologías con el objetivo de obtener las constantes y las velocidades de los tres mecanismos mencionados: la adsorción, la reacción Eley-Rideal y la Langmuir-Hinshelwood mediante la implementación de las superficies de energías potencial construidas en el programa POLYRATE^{59,60}.

Capítulo 3

Estudio DFT de algunas estructuras polimórficas de la sílice

3.1. Introducción

Como ya se explicó en el Capítulo 1, uno de los objetivos de esta tesis consiste en estudiar la cinética y la dinámica de las reacciones que tienen lugar sobre los sistemas de protección térmica (*Thermal Protection System*, TPS) de algunos vehículos espaciales durante su reentrada en la atmósfera terrestre. La información de estos procesos tiene una gran importancia para diseñar los TPSs de los vehículos espaciales. Nosotros nos centraremos básicamente en las reacciones que tienen lugar sobre la sílice (SiO_2), ya que es un material usado en muchos TPSs (p. ej. en el *shuttle* americano) por su carácter poco catalítico.

El SiO_2 tiene varias formas polimórficas, algunas de ellas se pueden encontrar en la naturaleza, pero otras sólo en condiciones de laboratorio. De todas ellas, la que más nos interesa es la que es estable a elevadas temperaturas y baja presión; esta fase se conoce como β -cristobalita, ya que es estable desde 1470°C hasta 1713°C (que es la temperatura de fusión). Pero antes de estudiar la cinética y la dinámica de las reacciones que tienen lugar sobre la sílice, hemos querido hacer un estudio teórico de algunas de sus formas polimórficas, calculando sus propiedades físicas óptimas, como los parámetros de celda, distancias interatómicas, . . . , pero sin llevar a cabo un estudio de los cambios de fase.

Los cálculos han sido realizados con el código VASP^{18, 19, 20, 21}, que trabaja con la Teoría del Funcional de la Densidad, con pseudopotenciales atómicos, tanto con la aproximación local (LDA) como con la del gradiente generalizado (GGA), con ondas planas y con polarización de espín.

3.2. Información experimental de las formas polimórficas de la sílice

Existen nueve formas polimórficas de la sílice, con composición SiO_2 , y con coordinación tetraédrica, donde cada átomo se enlaza con sus vecinos mediante un enlace covalente, de manera que todo el cristal puede ser considerado como una molécula SiO_2 que se va repitiendo infinitamente por el espacio. A continuación pasamos a ver cuales son las condiciones de (P,T)

en las que se encuentran:

- *α-cuarzo*: es la forma polimórfica estable desde temperaturas muy bajas hasta 573 °C.
- *β-cuarzo*: es estable entre 573-870 °C.
- *α-tridimita*: se encuentra como una fase metaestable para temperaturas inferiores 867 °C y a presión atmosférica.
- *β-tridimita*: es estable a presión atmosférica y desde 870 hasta 1470 °C.
- *α-cristobalita*: puede existir como una fase metaestable entre 200-275 °C y presión atmosférica.
- *β-cristobalita*: puede existir como una fase metaestable desde 200-275 °C hasta 1470 °C, pero es la fase estable de la sílice desde 1470 °C hasta la temperatura de fusión de 1713 °C, y a presión atmosférica.
- *coesita*: es estable entre presiones comprendidas entre 20 y 70 kbar y a temperaturas entre 300 y 1700 °C. Por tanto, es la forma polimórfica más estable a altas presiones y temperaturas.
- *stishovita*: se encuentra en condiciones todavía no definidas con exactitud: presiones entre 70 y 100 kbar, y temperaturas entre 400 y 1200 °C.
- *keatita*: es estable entre 880 y 1300 kbar, y desde 380 hasta 540 °C.

En la siguiente figura mostramos el diagrama de fases (P-T) experimental de la sílice^{3, 61}:

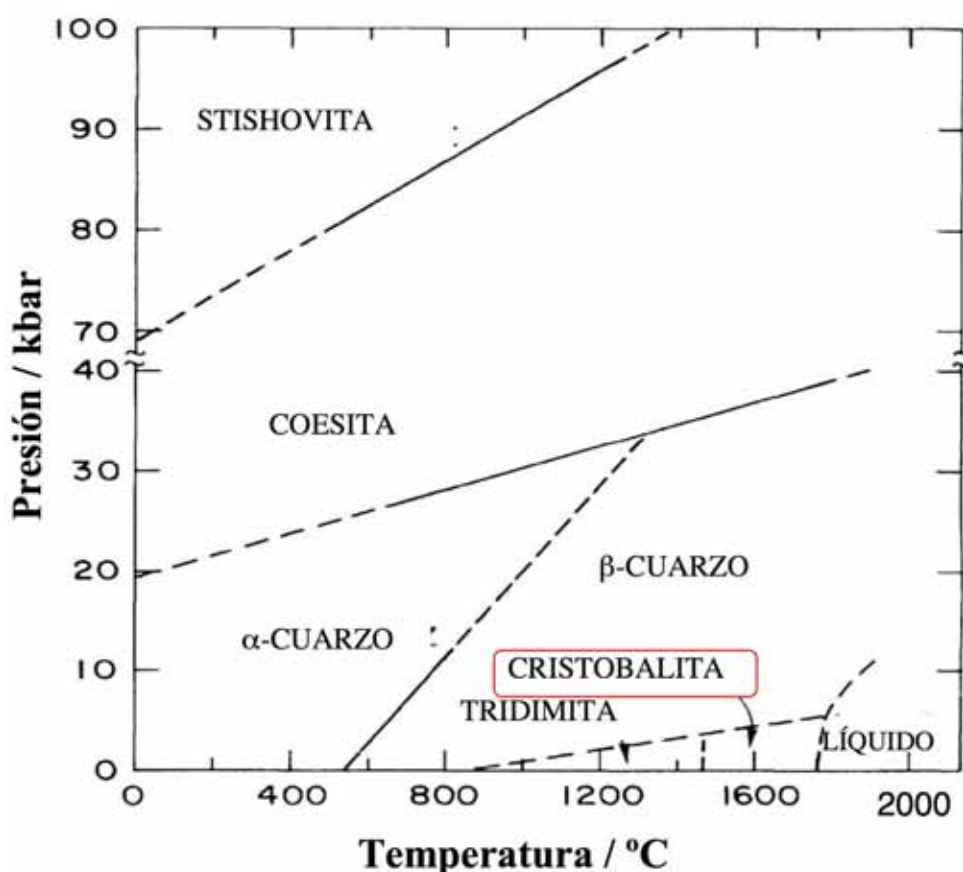


Figura 3.1: Diagrama de fases (P-T) experimental de la sílice ^{3, 61}.

Por otro lado también es interesante conocer cuál es la naturaleza de las transformaciones que hacen posible el cambio de una fase a otra. Se pueden distinguir dos tipos de transformaciones:

- I La responsable del cambio de fase $\alpha \leftrightarrow \beta$ de cada variante (cuarzo, tridimita, cristobalita). Este tipo de transformación se llama desplazante (*Displacive Transformation*) e implica pequeñas reordenaciones en las posiciones de los átomos que constituyen la estructura cristalina, sin romper ningún enlace entre ellos. Es una transformación rápida y sin relajación, es decir, la estructura interna del cristal apenas cambia.
- II Por otro lado, existen las transformaciones que tienen lugar entre las distintas fases: cuarzo, tridimita y cristobalita. Son transformaciones reconstructivas, es decir, el movimiento de los átomos sí es significativo, y además implican rotura en los enlaces.

Cada forma cristalina cristaliza en una estructura cristalina diferente:

- β -cuarzo cristaliza en una red hexagonal, pero por enfriamiento se invierte a α -cuarzo, que es trigonal.
- β -tridimita es hexagonal, pero se invierte en α -tridimita que es ortorrómbica, por enfriamiento.

- *crystalita* forma parte de las rocas ígneas, que son las que se forman después de la solidificación del magma. Predomina mayoritariamente la β -*crystalita* que cristaliza en una celda cúbica, pero al bajar la temperatura se invierte en α -*crystalita*, que es tetragonal.

Se han hecho muchos estudios experimentales sobre los parámetros estructurales de las distintas formas polimórficas de la sílice, entre ellos destacamos los realizados por Wyckoff². En la Tabla 3.1 se muestra un resumen de los mismos.

FASE	Grupo espacial de simetría	Parámetros de red / Å	d_{SiO} / Å	d_{OO} / Å	$\langle SiOSi \rangle / ^\circ$
α -cuarzo	P3 ₁ 2 (trigonal)	a=b=4.913 c=5.405	1.610	2.600-2.670	143.6
β -cuarzo	P6 ₂ 2 (hexagonal)	a=b=5.010 c=5.470	1.630	2.600	144.0
α -tridimita	C222 ₁ (ortorrómbico)	a=b=9.900 c=8.150	1.564-1.648	2.665	149.0
β -tridimita	P4 ₂ /mnm (hexagonal)	a=b=5.030 c=8.220	1.520	2.570	180.0
α -crystalita	P4 ₁ 2 ₁ (tetragonal)	a=b=4.973 c=6.926	1.590	2.580-2.630	147.0
β -crystalita	Fd3m (cúbica)	a=b=7.159 c=7.159	1.550	2.530	180.0
Keatita	P4 ₁ 2 (tetragonal)	a=b=7.456 c=8.604	1.570-1.610	2.506-2.805	155.3
Coesita	B2/b (hexagonal)	a=b=7.170 c=12.380	1.600-1.630	2.600-2.670	120.0
Stishovita	P4 ₂ /mnm (tetragonal)	a=b=4.179 c=2.666	1.810	2.523	130.7

Tabla 3.1: Datos experimentales de la sílice².

La estructura de la β -crystalita es la más compleja de todos los polimorfos de la sílice. Está formada por varias capas que contienen Si con coordinación tetraédrica, con 4 oxígenos que a la vez están doblemente coordinados entre ellos en las esquinas. Existen muchas discusiones sobre cuál es la estructura más estable; así pues, experimentalmente se han propuesto dos estructuras cúbicas ordenadas² que contienen 8 unidades de SiO₂ por celda unidad, con grupos de simetría espacial Fd3m y P2₁3; la primera es perfectamente simétrica ("estructura ideal"). Se ha propuesto también una estructura desordenada ("estructura no ideal") con pequeños dominios de simetría $\bar{I}42d$ (tetragonal, o Fdd2, que es ortorrómbica) distribuidos en seis orientaciones^{62, 63}.

La Tabla 3.2 resume los datos experimentales de los distintos grupos espaciales propuestos para la β -crystalita, y en la Figura 3.2 se muestran sus celdas unidad.

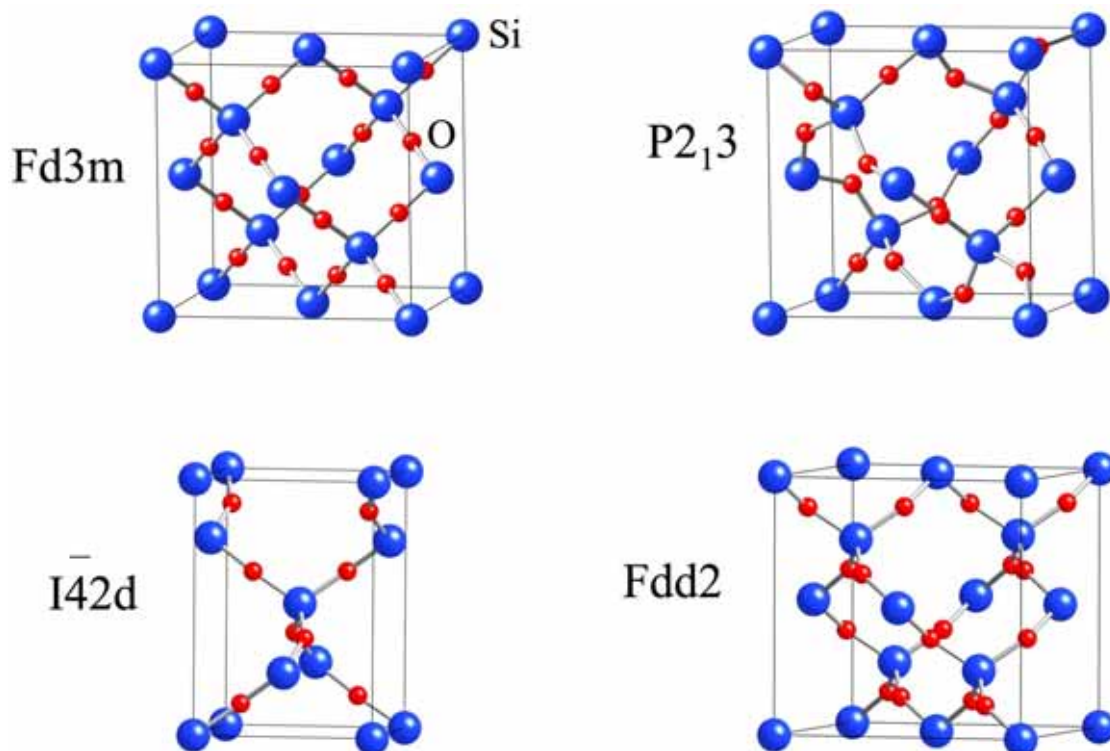


Figura 3.2: Grupos espaciales propuestos para la β -cristobalita.

Grupo espacial de simetría	Parámetros de red / Å	d_{SiO} / Å	$\angle SiOSi$ / °	$\angle OSiO$ / °
Fd3m (cúbica)	a=b=7.159 c=7.159	1.550	180.0	109.5
$I\bar{4}2d$ (tetragonal)	a=b=5.042 c=7.131	1.611	146.7	107.8 112.8
Fdd2 (ortorrómbica)	a=b=7.131 c=7.131	1.611	146.7	107.8 112.8
P2 ₁ 3 (cúbica)	a=b=7.159 c=7.159	1.612 1.609	137.2 180.0	101.3 116.7
		1.649 1.664		119.2 95.1

Tabla 3.2: Datos experimentales para la β -cristobalita ^{2, 62, 63}.

3.3. Estudio teórico

3.3.1. Método de cálculo

En este apartado vamos a realizar un estudio teórico de algunas formas polimórficas de la sílice, en concreto de la β -cristobalita y de las formas polimórficas estables que le son más cercanas en condiciones de temperatura o presión, en concreto, el α - y β -cuarzo y la β -tridimita, tal como podemos ver en el diagrama de fases experimental (Figura 3.1) de la sílice. Para este tipo de estudio hemos trabajado con el modelo de *bulk*, es decir, hemos trabajado con toda la celda unidad, por eso necesitamos conocer de cada estructura el grupo espacial, el parámetro o parámetros de red, los vectores de celda y la base de átomos que constituyen la celda unidad.

Los cálculos DFT periódicos han sido realizados con el programa VASP^{18, 19, 20, 21}, con ondas planas. De la expansión de ondas planas se han incluido solamente las que tienen una energía cinética más pequeña que una cierta energía límite E_{lim} (ec. 2.19). Así, se ha determinado que 400 eV era un valor que daba valores convergidos de la energía total en función del volumen de la celda a un coste computacional razonable. Los cálculos han sido realizados tanto en la aproximación del gradiente generalizado (GGA), con el funcional Perdew-Wang 91 (PW91)⁶⁴, como en la aproximación local (LDA), con el funcional Ceperley-Alder (CA)⁶⁵. La interacción electrón-ión es descrita mediante los pseudopotenciales PAW^{22, 23}. La integración sobre la 1ª zona de Brillouin se realiza sobre una red de puntos-k empleando el método de Monkhorst-Pack⁶⁶. Los cálculos realizados con diferentes elecciones, muestran que 9x9x9 puntos-k producen resultados convergidos. Se ha considerado que la optimización geométrica ha finalizado cuando la diferencia de energías entre dos iteraciones sucesivas es más pequeña que 10^{-6} eV y la diferencia de energías entre cada paso iónico es también más pequeña que 10^{-6} eV.

Con el fin de calcular las propiedades óptimas de las distintas formas polimórficas necesitamos conocer cuál es su energía de cohesión, que es una propiedad física mediante la cual se tiene información sobre la fuerza entre los enlaces del *bulk*, y cuanto mayor sea, más difícil será romper estos enlaces. Para un sólido covalente se puede calcular a partir de la energía total de la celda unidad y de las energías de las especies atómicas gaseosas que se formen al romper la celda, y se expresa por molécula de SiO₂:

$$E_0 = \frac{\left[E_{TOTAL} - \left(N_{Si} \cdot E_{Si} + N_O \cdot E_O \right) \right]}{N_{SiO_2}} \quad (3.1)$$

siendo N_{SiO_2} el número de unidades de SiO₂ que contiene cada celda unidad. Finalmente, se ajusta la energía de cohesión en función del volumen mediante la ecuación de estado de Mur-naghan (ec. 2.20), y del ajuste se obtienen las propiedades físicas óptimas por celda unidad:

- El parámetro o parámetros de celda unidad óptimos.
- El volumen V_0 que minimiza la energía de cohesión (E_0).
- El *bulk modulus* (B_0) que es el inverso del factor de compresibilidad (ec. 2.21).
- La derivada del *bulk modulus* respecto la presión (B'_0).

3.3.2. Estudio del α -cuarzo, β -cuarzo y β -tridimita

Resumimos en las siguientes tablas (Tabla 3.3, Tabla 3.4 y Tabla 3.5) los resultados obtenidos para tres formas polimórficas de la sílice estudiadas: α -cuarzo, β -cuarzo y β -tridimita. Para cada una, hemos realizado el cálculo con la aproximación local (LDA) con el funcional CA y con la aproximación del gradiente generalizado (GGA) y con el funcional PW91. También se comparan los resultados con otros cálculos teóricos previos y con los datos experimentales.

α -cuarzo	GGA	LDA	GGA ⁶⁷	LDA ⁶⁷	Experimento ^{2, 68, 69}
a / Å	4.991	4.973	5.207	4.899	4.913
c / Å	5.498	5.170	5.509	5.383	5.405
c/a	1.102	1.109	1.096	1.100	1.100
Si (u) / Å	0.465	0.465	0.481	0.470	0.470
O (x) / Å	0.419	0.415	0.417	0.414	0.413
O (y) / Å	0.272	0.272	0.246	0.267	0.267
O (z) / Å	0.120	0.120	0.136	0.120	0.1118
V / Å ³ (SiO ₂)	39.537	39.383	40.190	37.300	37.670
d _{SiO} / Å	1.651	1.635	1.617	1.605	1.610
<SiOSi / °	146.1	144.0	149.5	144.1	143.6
<OSiO / °	109.6	110.4	108.8	109.2	109.3
<OSiO / °	110.3	110.9	110.1	110.4	110.6
<OSiO / °	108.2	108.4	109.5	108.8	108.7
<OSiO / °	109.2	108.4	108.4	109.3	109.1
E ₀ / eV (SiO ₂)	19.66	26.35	23.83	25.96	-
B ₀ / GPa	56.61	59.34	31.30	35.4	37.00
B' ₀	2.39	2.37	3.10	4.90	5.99

Tabla 3.3: Resultados DFT del α -cuarzo.

β -cuarzo	GGA	LDA	GGA ⁶⁷	LDA ⁶⁷	Experimento ^{2, 69}
a / Å	5.080	5.067	5.085	5.026	5.010
c / Å	5.622	5.592	5.565	5.512	5.470
c/a	1.107	1.104	1.094	1.097	1.091
O (x) / Å	0.402	0.398	0.209	0.209	0.415
V / Å ³ (SiO ₂)	41.880	41.450	41.530	40.200	39.310
d _{SiO} / Å	1.665	1.600	1.614	1.597	1.630
<SiOSi / °	149.3	148.0	154.2	154.2	144.0
<OSiO / °	116.0	116.3	109.9	109.8	110.1
<OSiO / °	113.4	111.3	110.4	110.5	111.0
<OSiO / °	110.1	111.1	108.1	108.2	107.3
E ₀ / eV (SiO ₂)	19.21	26.33	23.82	25.94	-
B ₀ / GPa	162.35	181.32	121.60	132.60	-
B' ₀	2.89	3.98	2.90	2.90	-

Tabla 3.4: Resultados del β -cuarzo.

β -tridimita	GGA	LDA	GGA ⁶⁷	LDA ⁶⁷	Experimento ^{2, 70}
a / Å	5.272	5.225	5.248	5.191	5.030
c / Å	8.615	8.548	8.568	8.470	8.220
c/a	1.634	1.636	1.632	1.632	1.634
Si (u) / Å	0.060	0.060	0.062	0.062	0.062
V / Å ³ (SiO ₂)	51.840	50.530	51.100	49.410	45.11
d _{SiO} / Å	1.613	1.607	1.607	1.589	1.520
<SiOSi / °	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0
<OSiO / °	109.3	109.4	109.5	109.5	109.4
<OSiO / °	109.6	109.6	109.4	109.5	109.7
E ₀ / eV (SiO ₂)	19.66	22.34	23.84	25.92	-
B ₀ / GPa	154.18	159.04	130.50	139.59	-
B' ₀	3.75	4.11	3.14	4.70	-

Tabla 3.5: Resultados de la β -tridimita.

De los distintos resultados indicados en las Tablas 3.3, 3.4 y 3.5 se observa que la aproximación del gradiente generalizado tiende a sobreestimar los parámetros de red, las distancias internucleares y los factores internos (p. ej., Si(u), O(x), que dan en coordenadas fraccionarias la separación del átomo respecto el origen de coordenadas) más que los cálculos con la aproximación local, la cual se acerca mejor a los datos experimentales, ya que como su nombre indica es una aproximación local y hace un buen tratamiento de las geometrías. Por otro lado, la energía total del sólido y en consecuencia la energía de cohesión son siempre mayores en la aproximación LDA que en la GGA, ya que no es una propiedad local y por tanto, la aproximación GGA da mejores resultados en las energías y también en el *bulk modulus*. La energía de cohesión calculada para los diferentes polimorfos, tanto a nivel DFT como a partir de los datos experimentales es muy parecida (o igual) entre ellos. Finalmente, podemos decir que los resultados obtenidos se parecen mucho a los obtenidos en otros estudios teóricos, y sobre todo que concuerdan muy bien con los datos experimentales.

3.3.3. Estudio de la β -cristobalita

La β -cristobalita es la fase de la sílice que es estable a temperaturas elevadas, hasta la temperatura de fusión, y a presión atmosférica. Además, tal como ya hemos comentado en la información experimental, se han propuesto varios grupos espaciales de simetría. Hemos calculado las propiedades físicas para cada grupo espacial, y lo hemos comparado con otros estudios teóricos y con los datos experimentales accesibles.

La primera estructura que hemos estudiado es la Fd3m (Figura 3.2), cúbica con 8 unidades de SiO₂ con los ángulos \langle SiOSi de 180° y los resultados se resumen en la Tabla 3.6.

β -cristobalita (Fd3m)	GGA	LDA	GGA ⁶⁷	LDA ⁶⁷	Experimento ²
a / Å	7.453	7.387	7.417	7.352	7.159
Si (u) / Å	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250
V / Å ³ (SiO ₂)	51.749	50.380	51.010	49.670	45.863
d _{SiO} / Å	1.614	1.599	1.606	1.592	1.550
\langle SiOSi / °	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0
\langle OSiO / °	109.5	109.5	109.5	109.5	109.5
E ₀ / eV (SiO ₂)	19.66	22.39	23.84	25.90	19.22 ⁷¹
B ₀ / GPa	140.25	154.54	119.50	128.60	-
B' ₀	4.51	3.84	4.30	4.90	-

Tabla 3.6: Resultados de la β -cristobalita (Fd3m).

El dato experimental de E₀ no diferencia los distintos grupos espaciales de la β -cristobalita, por eso lo hemos considerado igual para los tres grupos de simetría (cúbica centrada en las caras, tetragonal o cúbica simple), ya que no se dispone de los datos experimentales más específicos. E₀ ha sido calculado a partir de la ΔH° a 25 °C según el proceso: SiO₂ (β -cristobalita) \rightarrow Si (g. ideal) + 2O(g. ideal)⁷¹. Hemos realizado también la optimización de la β -cristobalita (Fd3m) con otro funcional, el PBE⁷², y hemos obtenido que los parámetros estructurales: a=7.461 Å, d_{SiO}=1.615 Å son muy parecidos a los obtenidos con el funcional PW91. La diferencia más significativa la encontramos en la energía de cohesión, que para este funcional es de 19.11 eV

(SiO₂), unos ~ 0.5 eV inferior a la obtenida con el PW91, pero más próxima al dato experimental. Este comportamiento ya se predice en un estudio previo ⁷³ donde calculan energías de adsorción de átomos y moléculas (O, CO y NO) sobre Ni, Rh y Pd (en varios sitios y planos de las superficies) con distintos funcionales dentro la aproximación GGA (PW91, PBE, revPBE y RPBE). De este estudio se deduce que las diferencias obtenidas al usar un funcional u otro en el cálculo de energías de adsorción es ~ 0.5 eV, y el error máximo promedio entre el dato experimental y el calculado es de ~ 0.6 eV.

Para esta estructura hemos calculado el salto energético (E_{gap}) entre los estados ocupados y los virtuales. Este valor se calcula como una diferencia de energías entre la energía del primer estado virtual y la energía del primer estado ocupado en el punto Γ . En principio, cabe esperar un valor grande porque la sílice se comporta como un aislante. Los resultados se resumen en la Tabla 3.7.

β -cristobalita (<i>Fd3m</i>)	E_{gap} / eV
GGA	5.38
LDA	5.52
LDA ⁷⁴	5.37
Experimento ⁶¹	8.90

Tabla 3.7: E_{gap} para la β -cristobalita (*Fd3m*).

Tal como era de esperar el resultado que hemos obtenido (E_{gap}) es mucho más pequeño que el experimental, ya que el programa y las aproximaciones que hemos empleado funcionan muy bien para sistemas metálicos, pero no tanto para sistemas semiconductores y aislantes. Además, en el estudio teórico previo ⁷⁴ comparan sus resultados teóricos, tanto para el SiO₂ como para al ZrO₂ y observan que existe un factor empírico (~ 1.66) con el que se podría pasar del valor obtenido teóricamente (subestimado) al experimental. Para este grupo espacial hemos calculado la densidad de estados (*Density of States*, DOS), que da información del número de estados que tienen la misma energía (en unidades arbitrarias), en función de la energía total (Figura 3.3). Los valores negativos representan la banda de valencia y los positivos la banda de conducción. La diferencia de energías entre estas bandas es la banda prohibida (E_{gap}) y tiene un valor de 5.38 eV (con GGA). La energía de Fermi, que es la energía que a T=0 K tiene el último estado ocupado, calculada a nivel GGA es igual a $E_F = -1.067$ eV.

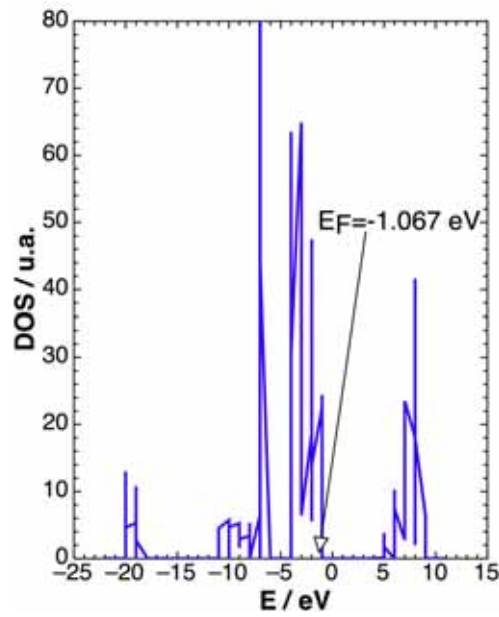


Figura 3.3: Densidad de estados de la β -cristobalita ($Fd3m$) calculada a nivel DFT/GGA.

La segunda estructura de la β -cristobalita es la que tiene por grupo de simetría espacial $P2_13$ (Figura 3.2), que también cristaliza en una red cúbica, pero es una estructura totalmente asimétrica, con ángulos $\langle \text{SiOSi} \rangle$ de 180° y 137.2° (Tabla 3.2). Resumimos en la Tabla 3.8 los resultados obtenidos.

β -cristobalita ($P2_13$)	GGA	LDA	GGA ⁶⁷	LDA ⁶⁷	Experimento ^{2, 61}
$a / \text{Å}$	7.198	7.112	7.268	7.130	7.159
$\text{Si}_1 (u) / \text{Å}$	0.250	0.250	0.272	0.276	0.255
$\text{Si}_2 (u) / \text{Å}$	0.992	0.992	0.017	0.018	-0.010
$\text{O}_1 (x) / \text{Å}$	0.125	0.125	0.144	0.147	0.125
$\text{O}_2 (x) / \text{Å}$	0.660	0.660	0.639	0.639	0.660
$\text{O}_2 (y) / \text{Å}$	0.660	0.660	0.650	0.660	0.660
$\text{O}_2 (z) / \text{Å}$	0.061	0.061	0.065	0.056	0.060
$V / \text{Å}^3 (\text{SiO}_2)$	46.621	44.964	47.990	45.310	45.863
$d_{\text{SiO}} / \text{Å}$	1.621	1.610	1.610	1.591	1.612
$\langle \text{SiOSi} \rangle / ^\circ$	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0
$\langle \text{SiOSi} \rangle / ^\circ$	137.2	137.2	154.2	150.6	137.2
$\langle \text{OSiO} \rangle / ^\circ$	101.3	101.3	109.2	108.9	101.3
$\langle \text{OSiO} \rangle / ^\circ$	116.7	116.7	109.7	110.0	116.7
$\langle \text{OSiO} \rangle / ^\circ$	119.2	119.2	109.8	109.8	119.2
$\langle \text{OSiO} \rangle / ^\circ$	101.3	101.3	109.2	109.1	95.1
$E_0 / \text{eV} (\text{SiO}_2)$	17.77	20.47	23.86	25.93	19.22 ⁷¹
B_0 / GPa	136.91	149.40	12.50	14.00	16.00
B'_0	4.10	4.26	4.20	7.10	-

Tabla 3.8: Resultados de la β -cristobalita ($P2_13$).

La tercera estructura de la β -cristobalita que hemos estudiado es la que tiene por grupo de simetría espacial el Fdd2, que cristaliza en una red ortorrómbica, con ocho unidades de SiO₂, aunque por simplicidad se trabaja también con el grupo espacial $\bar{I}42d$, que cristaliza en una red tetragonal y contiene sólo cuatro unidades de SiO₂, tal como podemos observar en la Figura 3.2. Esta estructura se conoce como "estructura real" porque es muy similar a la "ideal", pero los ángulos de $\langle\text{SiOSi}\rangle$ dejan de ser de 180° y son más próximos a los valores que se encuentran en los otros silicatos. Los resultados se presentan en la Tabla 3.9.

β -cristobalita ($\bar{I}42d$)	GGA	LDA	GGA ⁶⁷	LDA ⁶⁷	Experimento ^{62, 63}
a / Å	5.022	4.976	7.226	7.115	5.042
c / Å	7.250	7.18	7.334	7.250	7.131
c/a	1.444	1.442	1.015	1.019	1.414
O (x) / Å	-0.090	-0.090	0.090	0.090	0.090
V / Å ³ (SiO ₂)	45.710	44.520	47.850	45.860	44.690
d _{SiO} / Å	1.613	1.604	1.613	1.598	1.611
$\langle\text{SiOSi}\rangle / ^\circ$	147.5	147.5	154.1	151.8	146.7
$\langle\text{OSiO}\rangle / ^\circ$	108.4	108.4	108.8	108.7	107.8
$\langle\text{OSiO}\rangle / ^\circ$	111.6	111.7	110.8	110.9	112.8
E ₀ / eV (SiO ₂)	19.25	21.75	23.86	25.93	19.22 ⁷¹
B ₀ / GPa	35.65	59.00	21.70	27.77	-
B' ₀	2.20	2.90	3.80	5.10	-

Tabla 3.9: Resultados de la β -cristobalita ($\bar{I}42d$).

Finalmente, hemos comparado las tres estructuras de la β -cristobalita representando en un mismo gráfico (Figura 3.4), los datos calculados a nivel DFT con el ajuste hecho de la energía de cohesión en función del volumen mediante la ecuación de estado de Murnaghan. Al comparar los resultados DFT con otros cálculos estructurales teóricos y experimentales se observa que la mayor discrepancia se encuentra en la d_{SiO} de la estructura Fd3m, ya que se observa que el valor (GGA/PW91) es mucho más grande que el dato experimental (en 0.064 Å). Respeto a la estabilidad energética, se encuentra que la estructura P2₁3 es la menos estable, en concordancia con otros estudios⁷⁵, y como se observa en la Figura 3.4, la estructura Fd3m y la $\bar{I}42d$ (o Fdd2) son las más estables, pero la diferencia energética estaría dentro el error cometido en los cálculos DFT (~ 0.5 eV). En otro estudio teórico a nivel DFT⁷⁵ se concluyó que el orden de estabilidad en los tres grupos espaciales de simetría era el siguiente: $\bar{I}42d$ (o Fdd2) < Fd3m < P2₁3, aunque en las dos primeras estructuras la diferencia de energías era muy pequeña (tan sólo ~ 0.05 eV), como se observa en nuestros cálculos en la Figura 3.4. Los resultados para los tres grupos espaciales de la β -cristobalita muestran como en los otros polimorfos de la sílice, que la aproximación GGA tiende a sobrestimar las distancias más que los cálculos con la aproximación local, la cual se acerca mejor a los datos experimentales, pero la aproximación del gradiente generalizado predice energías más cercanas a las calculadas a partir de datos experimentales. Además, dichos resultados concuerdan con otros estudios teóricos y con los datos experimentales. Los valores parecidos en las energías de cohesión reflejan la dificultad de la metodología DFT para obtener conclusiones precisas sobre la estabilidad de los polimorfos de la sílice.

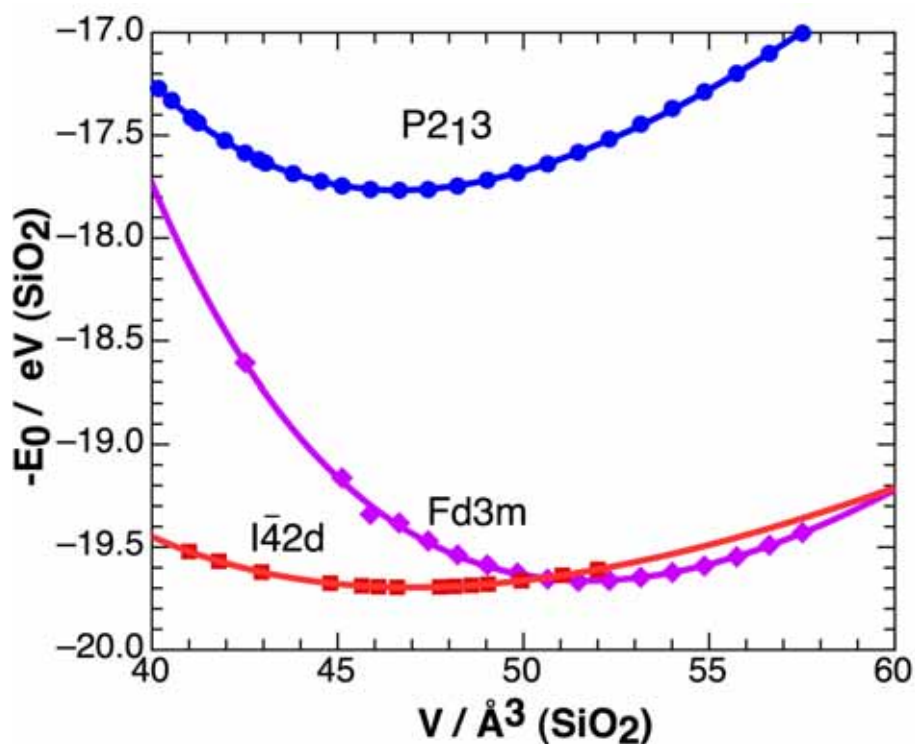


Figura 3.4: Ajuste de la ecuación de estado de Murnaghan de los datos DFT/GGA obtenidos con los tres grupos espaciales de la β -cristobalita.

Los resultados sobre SiO₂ en cálculos de *bulk* permiten concluir que la metodología DFT utilizada con ondas planas es una buena herramienta para el estudio de la sílice y posiblemente también para los procesos químicos que puedan ocurrir en su superficie.

Capítulo 4

Estudio de la interacción de O(³P) y N(⁴S) con β -cristobalita

4.1. Estudio DFT de la adsorción atómica

4.1.1. Detalles del método computacional

El estudio teórico a nivel DFT de la adsorción atómica se basa en utilizar un modelo de capas para el sólido (modelo de *slab*). Así, se usan dos parámetros de red en las direcciones X e Y, previamente optimizados en los cálculos con un modelo de *bulk*, mientras que en la dirección Z se introduce un vacío (que se debe optimizar) para evitar la interacción entre el adsorbato y la superficie superior que se crea por traslación; por tanto, si el vacío es suficientemente grande se puede considerar que tenemos un modelo de cristal con periodicidad 2D. Los parámetros de red óptimos a nivel DFT son para el grupo espacial Fd3m: $a=b=7.453 \text{ \AA}$ y para el grupo espacial Fdd2: $a=b=7.348 \text{ \AA}$.

Como se puede observar en la Figura 4.1 el *slab* es una celda 1x2 que contiene una primera capa de Si, la segunda con átomos de oxígenos y así sucesivamente, hasta la última capa que contiene hidrógenos. Se usa esta capa de átomos de H para saturar los electrones que quedan libres al cortar la última capa de oxígenos, es decir, para saturar los *dangling bonds* que se han creado al romper el enlace covalente SiO.

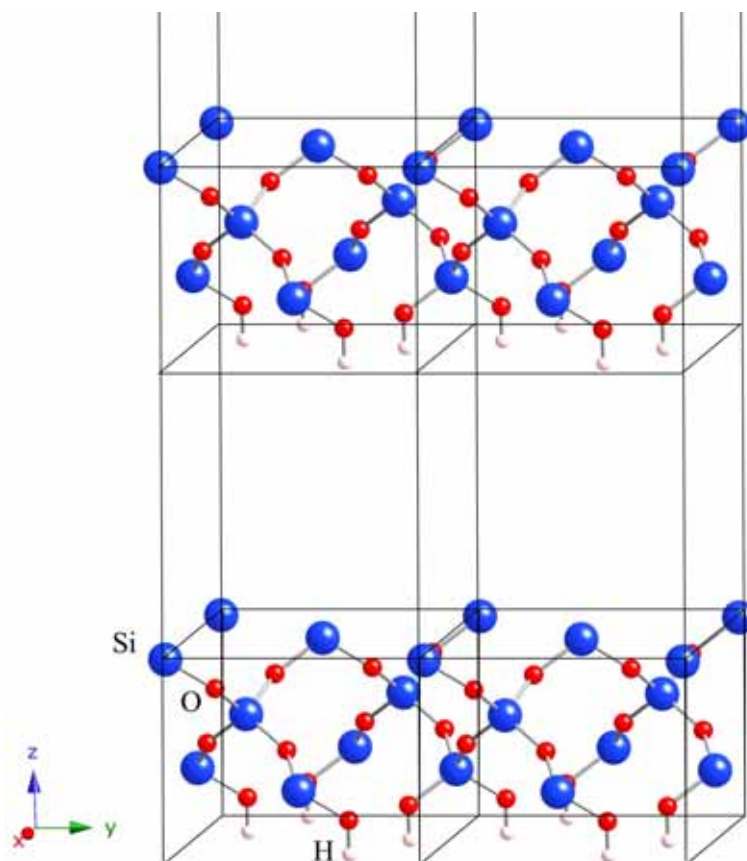


Figura 4.1: Modelo de 6 capas de la β -cristobalita.

Debido a la simetría de la β -cristobalita ideal (Figura 3.2), el plano (010) será equivalente a los otros planos (100) y (001). Por eso sólo estudiaremos la adsorción de oxígeno y nitrógeno atómicos en los planos (100) y en (111), sobre una superficie terminada con silicios o bien acabada con oxígenos.

En estos cálculos hemos tenido en cuenta la polarización de espín, ya que los átomos de oxígeno y nitrógeno son estables en dos estados de máxima multiplicidad de espín; entonces como la superficie sobre la que adsorbemos la hemos saturado con hidrógenos, el espín total del sistema es el que correspondería al número de electrones que hay desapareados en total; así, para el oxígeno tenemos que considerar el singulete (todos los electrones están apareados) y el triplete (quedan dos electrones desapareados), y para el nitrógeno el doblete (hay un electrón desapareado) y el cuadruplete (tres electrones que no se aparean); por tanto, lo que realmente estamos considerando es el número total de electrones desapareados en el sistema total (sólido más adsorbato) y lo expresamos en función del número cuántico total de espín S , siendo $2S+1$ la multiplicidad del estado electrónico. En los cálculos se ha analizado la DOSs α y β y se han proyectado en el átomo de O o N adsorbido para verificar su multiplicidad.

Los cálculos han sido realizados con el programa VASP, con una E_{lim} de 400 eV (ec. 2.19), porque en los cálculos de *bulk* ya verificamos que los resultados convergían bien. Los cálculos han sido realizados en la aproximación del gradiente generalizado (GGA), con el funcional Perdew-Wang 91 (PW91) porque ajusta mejor la energía respecto a la aproximación local (tal como se vió en los cálculos de *bulk*). La interacción electrón-ión es descrita mediante los pseu-

dopotenciales PAW y la integración sobre la 1ª zona de Brillouin se realiza sobre una red de puntos-k con el método de Monkhorst-Pack con una red de 3x3x1.

La energía de adsorción E_{ad} se define como:

$$E_{ad} = E_{slab} + E_{at} - E_{total} \quad (4.1)$$

siendo E_{slab} la energía de la superficie del *slab* relajado y limpia en su estado singulete, E_{total} la energía del sistema total (átomo + *slab*) y E_{at} es la energía del átomo libre. La energía del átomo se calcula considerando el átomo dentro de una caja (trabajamos en condiciones periódicas) pero rompiendo la simetría; es decir, la celda tendrá un parámetro de red diferente en cada dirección. Este criterio es muy útil en sistemas periódicos y con polarización de espín, ya que de este modo los electrones de valencia de cada átomo se pueden repartir adecuadamente en los niveles energéticos. Se ha trabajado con una primera celda de 8 x 7.5 x 7.6 Å³, que después se ha ampliado a 16 x 16.5 x 16.6 Å³ para verificar la convergencia energética. Las energías obtenidas para el átomo de O (³P) y para el átomo de N (⁴S) en las mismas condiciones que el cálculo global ($E_{lim}=400$ eV) con el funcional PW91 y con los PAW son: $E_O=-1.8373$ eV y $E_N=-3.1575$ eV, respectivamente.

4.1.2. Modelos de slab para la adsorción sobre β -cristobalita(100)

En primer lugar, se ha estudiado la adsorción de oxígeno atómico sobre la superficie ideal de la β -cristobalita (100) a partir de la geometría de *bulk* con simetría espacial Fd3m, con una primera capa de átomos de Si y después sobre una superficie de átomos de O. El primer paso para estudiar la adsorción es determinar el tamaño de la superficie sobre la cual tenemos que adsorber. Es decir, hay que estudiar la convergencia del sistema respecto al número de capas con que trabajamos. Empleamos distintos modelos, empezando con un modelo de cuatro capas más una última capa de hidrógenos (para saturar los *dangling bonds* en los oxígenos de la última capa cuando adsorbemos sobre la superficie de silicio y en los silicios de la última capa cuando adsorbemos sobre oxígeno). Hemos considerado un modelo con hasta ocho capas y con adsorción del oxígeno atómico en una posición sobre un átomo de Si de la primera capa (*on top*, sitio T1), con un vacío de 15.82 Å. Por otro lado, es conveniente llegar a un acuerdo en el número de capas que relajamos en nuestro modelo. Por eso, también hemos relajado en este caso todas las capas posibles para poder realizar una comparación y poder seleccionar el modelo de *slab* más idóneo.

Los cálculos hechos con los distintos modelos de *slab* usando 4, 6 o 8 capas (relajadas a partir de la estructura inicial del *bulk* con grupo espacial de simetría Fd3m) se pueden comparar con los resultados obtenidos con el modelo de *bulk* validando así el método empleado. Dichos resultados (Tabla 4.1) muestran esencialmente los mismos parámetros internos óptimos del *slab* para los tres modelos: $d_{SiO}=1.612-1.650$ Å, $\langle SiOSi \rangle=176.3-179.1^\circ$ y $\langle OSiO \rangle=108.1-111.2^\circ$. Estos parámetros son parecidos a los calculados con el modelo de *bulk* para una estructura entre la Fd3m y la Fdd2. La relajación entre las dos primeras capas (Δd_{12}) muestra una tendencia a crecer hacia fuera ($\sim 9.3\%$), mientras que el resto de capas se ven poco afectadas; las más internas tienden a juntarse ($\sim -1.2\%$).

En la Tabla 4.1 presentamos además de la energía de adsorción, la energía de excitación E_{exc} definida como la diferencia de energías entre los estados de espín de más baja energía

Número de capas	S	Número de capas relajadas	E_{exc} / eV	E_{ad} / eV	$d_{O_{ad}Si}$ / Å
4	0	4	0	6.00	1.528
		2	0	6.01	1.524
	1	4	2.80	3.20	1.525
		2	2.79	3.23	1.528
6	0	6	0	6.03	1.528
		4	0	5.97	1.527
	1	6	2.81	3.22	1.527
		4	2.81	3.22	1.525
8	0	8	0	6.04	1.529
		4	0	6.05	1.523
	1	8	2.81	3.23	1.526
		4	2.82	3.23	1.527

Tabla 4.1: Energías DFT/GGA de excitación, de adsorción y geometrías para la adsorción de O sobre Si en β -cristobalita $Fd3m(100)$ acabada en Si, variando el número de capas del slab.

del sistema, que lo expresamos en función del número cuántico total de espín S (S=0, para el singlete y S=1, para el triplete). Se observa como los resultados son prácticamente idénticos variando el número de capas en el modelo de *slab*. Además, con un modelo de seis capas, con el que tendríamos seis unidades de SiO₂, y relajando las cuatro primeras, el sistema converge, ya que las diferencias que hay con el modelo más extenso (ocho capas) son del orden del 0.01 eV en la energía de adsorción, 0.03 eV en las energías de excitación y 0.001 Å en distancias; por tanto, el error cometido debido al tamaño finito del modelo será poco relevante y aseguramos que con nuestro modelo estamos reproduciendo una buena superficie y ahorramos también tiempo de cálculo, que es un parámetro importante en este tipo de cálculos.

Por tanto, a partir de este momento todo el estudio de adsorción se hará con un modelo de *slab* que contiene 6 capas, de las que se relajarán las cuatro primeras en los cálculos de minimización.

Los cálculos de adsorción han sido realizados tanto para una superficie acabada en Si como en O. Con el objetivo de determinar cuál de ambas superficies es la más estable se ha calculado la energía superficial, que es la energía de formación de una superficie definida a partir de la siguiente expresión:

$$\gamma = \frac{1}{2A} (E_{slab} - N \cdot E_0) \quad (4.2)$$

donde E_{slab} es la energía total del *slab* usado, E_0 es la energía de cohesión por unidad (SiO₂ para β -cristobalita), N es el número de unidades de SiO₂ del *slab* y A es el área de la superficie de la celda considerada⁷⁶. Los resultados de γ obtenidos para ambas superficies son de 1.27 J/m² en el caso de la superficie (100) acabada en Si y 3.45 J/m² para la superficie (100) acabada en O. Como la energía superficial es mayor en la (100) acabada en O, se puede decir que es más estable la (100) acabada en Si, por eso se le ha dado mucha más importancia (en concordancia con la mayoría de los trabajos experimentales) y todo el estudio de la dinámica solamente se

realizará sobre la superficie (100) acabada en Si.

En las Figuras 4.2 y 4.3 se muestra un esquema del modelo de superficies de trabajo para la cara (100) acabada en Si y O, respectivamente, donde los números indican la capa donde se encuentran los átomos. También se indican los posibles lugares de adsorción considerados.

Para la superficie de (100) acabada en Si hemos estudiado los siguientes sitios:

1. Sobre un átomo de Si, perpendicularmente a la superficie (T1).
2. En un hueco (*hollow*) entre dos silicios de un lado de la celda (H1).
3. En medio de dos Si (*bridge*), situados en la diagonal de la celda donde no hay átomos de O en la segunda capa (B1).
4. En medio de dos O de la segunda capa en la otra diagonal (B2).

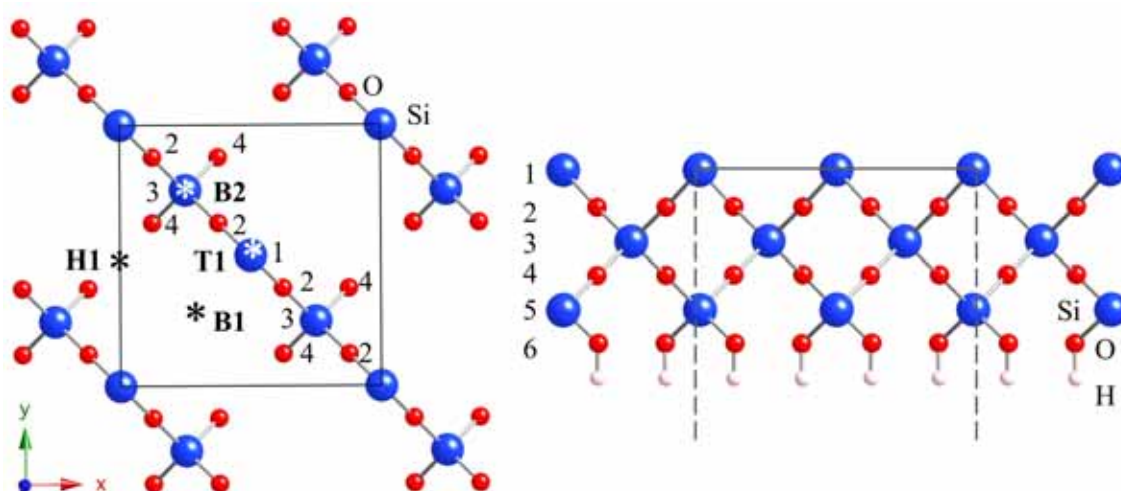


Figura 4.2: Vista acimutal y lateral del modelo de slab con 6 capas de la β -cristobalita $Fd3m(100)$ acabada en una primera capa de Si. Se indican las diferentes posiciones de adsorción T1, H1, B1 y B2 con el símbolo *.

Para la superficie de O hemos estudiado las siguientes posiciones de adsorción:

1. Sobre un O, perpendicularmente a la superficie (T2).
2. En medio de 2 oxígenos, sobre un Si de la segunda capa (B3).
3. En medio de 2 oxígenos de la primera capa, sin Si debajo (B4).

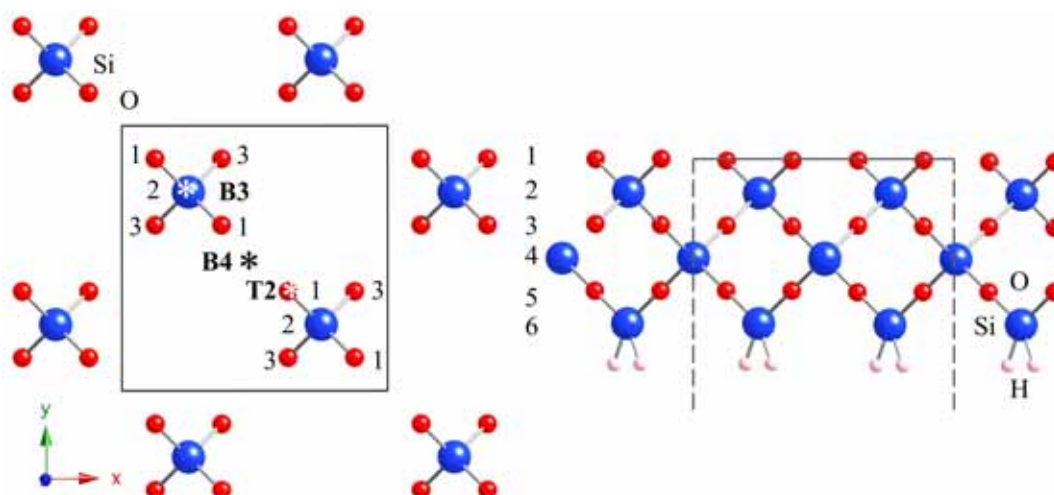


Figura 4.3: Vista acimutal y lateral del modelo de slab con 6 capas de la β -cristobalita $Fd3m(100)$ acabada en O. Se indican las diferentes posiciones de adsorción: T2, B3, B4 con el símbolo *.

4.1.3. Adsorción de O sobre β -cristobalita(100)-Si

En la Tabla 4.2 presentamos los resultados para la adsorción de oxígeno atómico en las diferentes posiciones estudiadas. Hemos calculado la energía de adsorción, la energía de excitación entre los dos estados de espín de más baja energía, las distancias entre el oxígeno adsorbido respecto a los átomos más cercanos, en concreto con el átomo de Si de la primera capa, tanto si forma enlace o no, y con el O de la segunda capa. También se calcula la distancia Z perpendicular a la superficie entre el O y la primera capa ($Z=0$), el ángulo que forma el O con los dos Si de la primera capa y las frecuencias armónicas de vibración ν_i (la primera perpendicular ν_{\perp} y las dos siguientes paralelas ν_{\parallel} a la superficie) del adsorbato con respecto a la superficie rígida.

sitio	S	E_{exc} / eV	E_{ad} / eV	$d_{O_{ad}Si}$ / Å	$d_{O_{ad}O}$ / Å	$Z_{O_{ad}}$ / Å	$\angle SiO_{ad}Si$ / °	ν_i / cm^{-1}		
T1	0	0	5.97	1.527	2.791	1.423	74.9	947.6	216.2	120.0
	1	2.79	3.18	1.526	2.802	1.526	73.7	951.6	231.3	145.7
H1	1	0	0.16	3.531	3.298	0.406	167.6	221.3	98.1	157.1i
	0	0.60	-0.44	3.505	3.297	0.375	168.4	139.7	53.2	91.7i
B1	1	0	6.56	1.679	2.762	-0.541	142.4	374.5	816.6	270.1
	0	0.76	5.80	1.719	2.889	0.200	166.6	246.6	516.4	288.6
B2	1	0	0.44	2.815	2.682	1.145	132.5	178.3	131.2	166.0i
	0	0.46	-0.02	2.741	2.646	1.074	133.8	273.8	91.7	230.2i

Tabla 4.2: Adsorción de O sobre β -cristobalita $Fd3m(100)$ acabada en Si, con un modelo de 6 capas, relajando 4.

La primera conclusión que podemos obtener a partir de la energía de adsorción es que los sitios más estables son encima del Si de la primera capa (T1) y en medio de dos Si (B1).

En T1, el silicio de la primera capa llega a formar un enlace con el oxígeno adsorbido del mismo orden de magnitud que la molécula en fase gas (1.509 \AA ⁷⁷) y con una distancia algo menor que d_{SiO} en el *bulk* (Tabla 3.6), de manera que es una situación muy estable y hablaríamos de una quimisorción, en la que se observa una despreciable relajación del *slab*. Además, en este lugar, a diferencia de los demás, la energía de excitación es muy grande y el estado de espín más estable es el singulete, es decir, cuando en el sistema total (átomo más superficie) todos los electrones están apareados.

El B1 también es un mínimo de adsorción, aunque la adsorción del átomo de oxígeno ha modificado la posición de los átomos de silicio de la primera capa; es decir, antes de la adsorción los Si estaban bastante separados (la distancia inicial Si-Si era de 5.270 \AA) y ahora pasa a ser de 3.416 \AA (en el estado singulete) y 3.179 \AA (en el estado triplete); la distancia entre las dos primeras capas (d_{12}) pasa de 1.007 \AA a 0.708 \AA (en el singulete) y 0.516 \AA (en el triplete); por tanto, hay una fuerte reconstrucción de la superficie, y la distancia SiO es ligeramente superior a la del *bulk* (Tabla 3.6). En este caso también hablaríamos de quimisorción, pero el estado más estable es el triplete, aunque la diferencia energética entre ambos estados de espín es muy pequeña.

En ambos mínimos, la adsorción es muy grande, pero en el T1 lo es mucho más en el estado singulete que en el triplete; en cambio, en el mínimo B1 la adsorción es del mismo orden para ambos estados de espín. Este cambio del estado de espín según el sitio de adsorción ya se había observado en otros estudios de oxígeno sobre otros óxidos, como en $\text{MgO}(001)$ ⁷⁸, sobre metales como el Pt⁷⁹, etc. Para entender mejor este comportamiento hemos dibujado (Figura 4.4) los enlaces en ambos mínimos y para cada estado de espín, mediante las *estructuras de Lewis*.

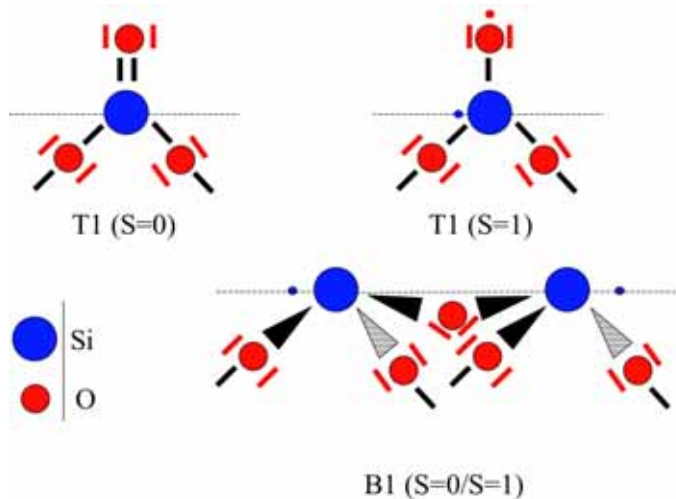


Figura 4.4: Estructura de Lewis para la adsorción de O sobre β -cristobalita(100)-Si en los mínimos T1 y B1. Debajo de la línea de trazos está la primera capa de oxígenos del *slab*.

En la Figura 4.4 se observa como en el T1 para el estado singulete, el O y el Si están compartiendo todos los electrones formando un doble enlace covalente y todos los electrones del Si y del O están apareados entre ellos. En cambio, para el estado triplete observamos un solo enlace SiO simple con un electrón desapareado en el O y otro en el Si, de manera que en el sistema global hay dos electrones que constituyen el estado triplete siendo este caso por tanto energéticamente menos favorable que en el singulete.

En el B1 vemos que ambos Si (desplazados de su posición inicial) forman un enlace con el mismo O, que para el estado triplete está dentro la superficie, pero para el singulete se encuentra un poco por encima de la primera capa de Si. En ambos casos, los dos Si tienen un electrón desapareado, de manera que si estos electrones son α - α o β - β reproducen un estado de espín total triplete, mientras que si son α - β o β - α el espín total es singulete y ambas situaciones son energéticamente estables y parecidas.

Si comparamos las energías de adsorción calculadas en el T1 (~ 6 eV) y en el B1 ($\sim 6/2$ eV porque el O está enlazado con dos Si) con la energía de cohesión experimental para el enlace SiO calculada a partir de la ΔH° a 25 °C según el proceso: SiO (β -cristobalita) \rightarrow Si (g. ideal) + O(g. ideal) ⁷¹ es igual a 9.61 eV (Tabla 3.6) y con la energía de disociación del enlace SiO en fase gas de 8.29 eV a 25 °C ⁷¹, vemos que las primeras son ligeramente menos estables. Por tanto, es lógico que las energías de adsorción calculadas sean tan elevadas, ya que el enlace que se forma SiO se puede interpretar como un crecimiento de la superficie del *bulk*, y la energía de adsorción sería la energía necesaria para formar/romper este enlace. Como no tenemos datos experimentales de las energías de adsorción o desorción de O sobre β -cristobalita, hemos comparado nuestros resultados con otros estudios DFT sobre adsorción de O atómico:

- O_{ad} -MgO(001) ⁷⁸: $E_{ad}=2.0-2.5$ eV
- O_{ad} -Pd(100) o O_{ad} -Ni(100) ⁷³: $E_{ad}=3.5-5.0$ eV
- O_{ad} -GaN(0001) ⁸⁰: $E_{ad}=4.2-6.4$ eV

De estos datos se puede concluir que las diferencias observadas en las energías de adsorción vienen de la naturaleza del tipo de enlace que se forma. Así, la energía de disociación del enlace MgO en fase gas es de 3.50 eV a 25 °C ⁷¹, mientras que el del SiO es de 8.29 eV, lo que concuerda con la tendencia observada en las energías de adsorción. Además, en una superficie de MgO, los átomos de Mg y O pueden competir en la adsorción de átomos de O, mientras que en la β -cristobalita es más difícil, ya que los átomos de Si y O están distribuidos en capas diferentes. En el MgO, que es un sólido iónico, se observan fuertes enlaces formados con los átomos de O del sólido (p. ej., $E_{ad}=1.43-2.04$ eV) formando el ión peroxo O_2^{2-} , mientras que la adsorción del O sobre el Mg es más débil (p. ej., $E_{ad}=0.84$ eV ⁷⁸) con una distancia $d_{O_{ad}Mg}$ de 2.0 Å, comparable con la distancia del *bulk* (2.109 Å) y con una distancia $d_{O_{ad}O}$ comprendida dentro el intervalo 1.55-2.27 Å (según el sitio de adsorción). Este resultado concuerda con la entalpía de disociación del enlace de la molécula O_2 (5.16 eV a 25 °C ⁷¹). Por tanto, en ambos casos (SiO_2 y MgO) los átomos de O adsorbidos intentan incorporarse dentro el *bulk* (como un crecimiento del cristal), consiguiendo propiedades geométricas y energéticas similares a las del *bulk*. En el SiO_2 , que es un sólido covalente, los enlaces del átomo de O con los de Si saturan los *dangling bonds*, ya sea en la posición T1 o bien formando un puente (B1) entre los dos Si de la primera capa. En ambos casos el enlace que se forma es covalente y mucho más fuerte que el que forma el O_{ad} en la superficie de MgO.

La adsorción en los otros dos sitios (H1 y B2) es muy poco estable, sobre todo en el primero. Este resultado era previsible porque adsorbíamos oxígeno entre dos silicios, pero la distancia entre ellos era muy grande (igual al parámetro de red). Por tanto, en ambos casos tenemos una fisorción y la energía de excitación es muy pequeña siendo el triplete el estado más estable, es decir, el sistema global (una celda) contiene dos electrones desapareados.

Para verificar que T1 y B1 son verdaderos mínimos de adsorción, hemos completado el estudio calculando las frecuencias armónicas del átomo adsorbido ν_i en cada sitio de adsorción

respecto la superficie, tanto la perpendicular (ν_{\perp}) como las paralelas a la superficie (ν_{\parallel}) para tener un análisis de cómo es la interacción del átomo adsorbido en cada sitio cuando está vibrando a lo largo de los modos normales (Tabla 4.2).

En el T1 obtenemos una ν_{\perp} muy elevada en ambos estados de espín, y no difiere mucho de la frecuencia de vibración de la molécula SiO en fase gas (1241.5 cm^{-1} ⁷⁷); los valores de las ν_{\parallel} son mucho menores y además reales de manera que nos asegura que en este sitio tenemos un verdadero mínimo de adsorción formando con el silicio de la primera capa un fuerte enlace.

En el B1 también las frecuencias son reales, pero a diferencia del T1, la ν_{\perp} es mucho más pequeña que las ν_{\parallel} en ambos estados de espín. Esto se explica ya que en el T1, el O adsorbido está lejos del Si de la primera capa ($Z_{O_{ad}} \approx 1.4-1.5 \text{ \AA}$) y el movimiento perpendicular acerca el O al Si en la dirección del enlace SiO_{ad}. En cambio, el movimiento paralelo se produce en la línea T1-B2 y T1-B1 (Figura 4.2) donde la interacción con los átomos vecinos es mínima, por tanto, el movimiento perpendicular es el que domina. En cambio, en el B1 la situación es al revés, ya que el O es adsorbido casi sobre la misma primera capa de Si ($Z_{O_{ad}} \approx 0.2-0.5 \text{ \AA}$) y es el movimiento paralelo el que se produce en la dirección de los enlaces Si-O_{ad} (línea B1-T1 y B1-H1 de la Figura 4.2), con lo que se explica que las frecuencias paralelas para el B1 sean mayores que la perpendicular.

En el sitio B2 se obtiene una frecuencia paralela imaginaria en ambos estados de espín; por tanto, este sitio corresponde a un estado de transición de difusión, como queda demostrado al observar cómo varía el átomo para esta frecuencia, que produce una migración hacia la posición T1. Las correspondientes barreras de difusión son 5.99 eV (estado singulete) y 2.74 eV (estado triplete) para el estado de transición de difusión: T1→B2[‡]→T1. En el H1 se encuentra un comportamiento similar al de B2, siendo este sitio la adsorción muy poco estable, y por tanto, el átomo tenderá a migrar hacia otro sitio más estable, en este caso hacia el B1. Así pues, la correspondiente barrera energética de difusión es de 6.24 eV (estado singulete) y 6.40 eV (estado triplete) para el estado de transición de difusión: B1→H1[‡]→B1.

Los valores de las barreras de difusión son muy elevados e implican movimientos laterales del O adsorbido entre posiciones equivalentes pero muy lejanas entre ellas (pues el tamaño de la celda es mayor que 7 Å). Los dos mínimos más próximos entre ellos son el T1 y el B1, por tanto, cabe esperar otro estado de transición entre ambos con una barrera más baja, de manera que la migración por difusión sea algo más fácil.

Para entender mejor las diferencias entre los enlaces químicos que se forman en los mínimos T1 y B1 hemos analizado su densidad de estados (*Density Of States*, DOS) α y β y su densidad de estados proyectada sobre el O adsorbido y los Si de la primera capa (con etiquetas Si_{1a} y Si_{1b}) con los que se forma el enlace. Así, en la Figura 4.5 se representa la pDOS (*projected Density Of States*) del átomo de oxígeno libre, de la superficie de SiO₂ limpia (sin adsorbato) y del O_{ad} en cada uno de los sitios y para ambos estados de espín posibles (singulete y triplete), se representa la densidad de espín *up* (arriba) y la densidad de espín *down* (abajo). E_F indica la energía del nivel de Fermi. En el mínimo T1 (singulete y triplete) se ha usado la línea continua para dibujar la pDOS del Si que se encuentra a la derecha del O_{ad} (Si_{1a}) y la discontinua para el caso del otro Si más próximo (Si_{1b}). En la parte superior de la figura también se ha representado la densidad de estados del O libre y al lado, la densidad de estados de la superficie de átomos de Si de la β -cristobalita:

- i) El átomo de oxígeno libre con configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^4$.
- ii) En el *slab* de SiO₂ limpio se observa la presencia de los *dangling bonds* de los Si de la

primera capa, ya que cada Si contiene 4 electrones de valencia, y al cortar la superficie en Si, éstos sólo comparten 2 de sus electrones con los O de la segunda capa. Estos *dangling bonds* los observamos en los estados de la zona comprendida desde -0.5 a 0 eV.

- iii) En el T1 (singulete) los estados correspondientes al enlace formado entre uno de los Si de la primera capa con el O_{ad} se observan en una región más negativa comprendida entre -4 y -2 eV, aproximadamente. Este comportamiento es debido a la participación de un enlace σ con el O_{ad}, y lo mismo ocurre en energías positivas donde participan los estados σ^* . Se observan pequeñas diferencias en la DOS para ambos Si de la primera capa, siendo la más significativa que los estados del Si_{1a} lo hacen con energías más pequeñas debido a su mayor participación en el enlace con el O_{ad}. Como el estado final es singulete, un enlace π se forma entre el O_{ad} y el Si_{1a}, involucrando orbitales p_x o p_y (aproximadamente entre la región de -7 a -4 eV). Por tanto, el O_{ad} satura los dos *dangling bonds* del Si_{1a}, que además comparte los otros dos electrones con dos O de la segunda capa del *slab*.
- iv) En el caso del O_{ad} sobre T1 en el estado triplete, se observa una fuerte polarización α en el O_{ad} y también en el Si_{1a}. En cambio, el Si_{2a} muestra aproximadamente una igual densidad de estados α y β . Este comportamiento se puede explicar si tenemos en cuenta que tanto al O_{ad} como al Si_{1a} se les ha fijado un electrón desapareado a cada uno de ellos (ver Figura 4.4) para reproducir un estado de espín total triplete. Este hecho impide la posibilidad de formar un enlace π SiO como ocurre en el caso del singulete. Por tanto, justifica las diferencias en las energías de adsorción calculadas: E_{ad}(singulete)=5.97 eV y E_{ad}(triplete)=3.18 eV. Por otro lado, en ambos estados de espín, el O_{ad} se encuentra por encima del Si de la primera capa (Z=1.4-1.5 Å) y la saturación de los *dangling bonds* del Si_{1a} reduce la posibilidad de una fuerte relajación del *slab*. Por tanto, en ambos estados de espín, las geometrías encontradas son muy parecidas y los cambios en el *slab* después de la relajación son despreciables comparados con la geometría del *slab* limpio.
- v) En la estructura B1 singulete el O_{ad} forma un puente con los dos Si (Si_{1a} y Si_{1b}), por tanto, el O_{ad} tiende a reconstruir la estructura del *slab*, ya que ambos Si se han desplazado respecto su posición inicial en el *slab* limpio. Además, la pDOS de ambos Si es muy parecida a la de los Si en el *slab*, lo cual significa que la adsorción del O en el B1 implica una reconstrucción de la superficie del *bulk*. Los enlaces entre cada Si y el O_{ad} satura uno de los *dangling bonds* de los Si (ver Figura 4.4), como se aprecia en la región comprendida entre -6 a -5 eV. El otro *dangling bond* puede reaccionar y formar una estructura final reconstruida como consecuencia de la tendencia a formar pares electrónicos (α - α o β - β) como ocurre en muchas superficies de semiconductores. Este hecho justificaría la importante reconstrucción observada en el B1, en la que el Si alcanza una estructura piramidal (SiO₃), con los Si muy cerca de la superficie (desde Z=-0.5 a 0.2 Å). En el mínimo B1 la energía de enlace en ambos estados de espín (el singulete y el triplete) es muy parecida: para el singulete 5.80/2 eV y para el triplete 6.56/2 eV. Este resultado se puede explicar si tenemos en cuenta que el O contiene dos pares y forma sólo un enlace σ SiO en ambos Si.
- vi) La pDOS en el estado triplete del B1 muestra una polarización de espín debida al O_{ad} y ambos Si, lo que significa una deslocalización de los dos electrones desapareados; el resto, es similar al B1 singulete.

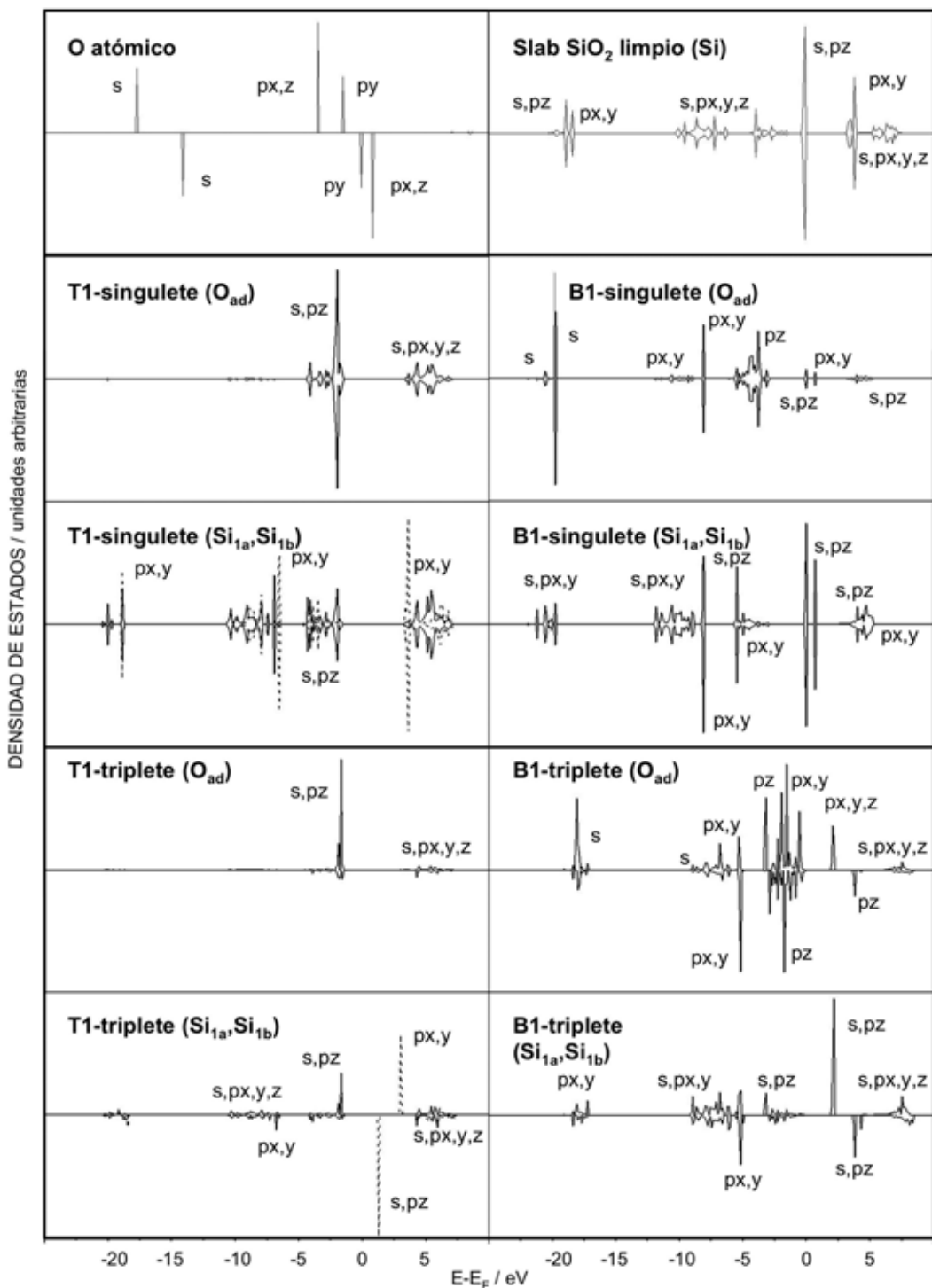


Figura 4.5: Densidad de estados de un átomo de O, de la superficie de la β -cristobalita $Fd\bar{3}m(100)$ acabada en Si sin adsorbato y la densidad de estados proyectada del átomo de O adsorbido en los mínimos T1 y B1 en ambos estados de espín (singlete y triplete).

Tal como se ha visto en el Capítulo 3, la β -cristobalita se puede describir a partir de tres grupos espaciales de simetría ^{2,62}. Nosotros hemos realizado los primeros cálculos de adsorción con el grupo espacial Fd3m (también conocida como "estructura ideal" porque es totalmente simétrica) donde el análisis de los resultados es en principio más sencillo. Pero la "estructura real" es la que tiene como grupo de simetría $\bar{I}42d$ (Fdd2, que contiene como la Fd3m ocho unidades de SiO_2). La diferencia entre ellas (Fd3m y Fdd2) está en que los ángulos $\langle SiOSi \rangle$ en la primera son de 180° (colineales) mientras que en la segunda se obtiene un valor promedio de 146.7° ; así pues, esta última tiene una estructura similar a la de los otros silicatos y deja de ser tan ideal como la Fd3m. Entonces, para comprobar cómo dependen los resultados con el grupo espacial, hemos repetido el mismo proceso adsorbiendo el oxígeno atómico con esta segunda simetría en los mismos sitios de adsorción (Figura 4.6), sobre un *slab* de seis capas relajando las cuatro primeras y resumimos los resultados en la Tabla 4.3.

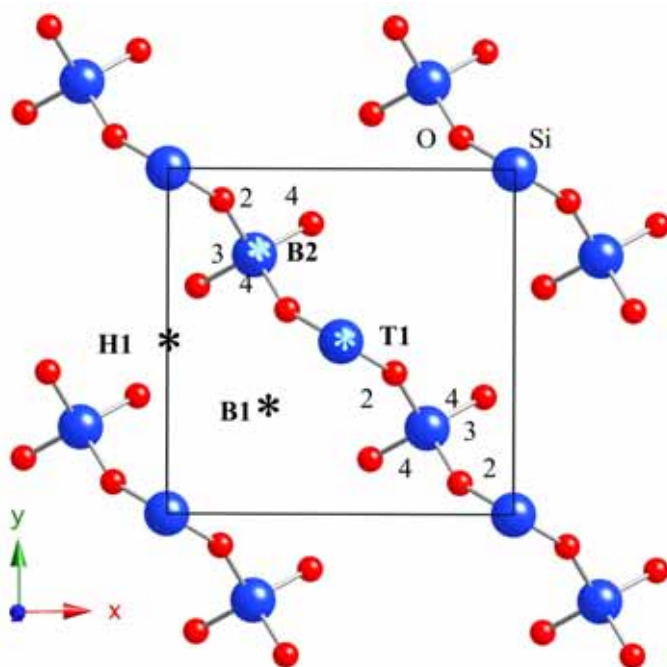


Figura 4.6: Vista acimital del modelo de *slab* con 6 capas de la β -cristobalita $Fdd2(100)$ acabada en Si. Se indican las diferentes posiciones de adsorción: T1, H1, B1 y B2 con el símbolo *.

Comparando los resultados de las Tablas 4.2 y 4.3 se deduce que es casi equivalente trabajar con ambos grupos espaciales, ya que al relajar las capas en el modelo de *slab* se obtienen redistribuciones (de la geometría) muy parecidas; en concreto los ángulos $\langle SiOSi \rangle$ en la Fd3m después de relajar las capas pasan de 180° a 176.3 - 179.1° aproximadamente, mientras que en la Fdd2 de unos 146.7° se pasa a 156.3° , y las distancias internucleares son muy parecidas. En particular, la d_{SiO} en la estructura Fd3m se encuentra dentro del intervalo de 1.612 - 1.650 \AA y la d_{SiO} en la Fdd2 dentro del intervalo de 1.660 - 1.664 \AA . En consecuencia, nosotros hemos continuado nuestro estudio de adsorción con la "estructura ideal", por razones de simetría y de tiempo de cálculo, aunque el estudio de la dinámica se hará sobre la estructura más real. Los mínimos de adsorción, sus energías y frecuencias de vibración ν_i (la primera perpendicular ν_\perp y las dos

<i>sitio</i>	<i>S</i>	E_{exc} / eV	E_{ad} / eV	$d_{O_{ad}Si}$ / Å	$d_{O_{ad}O}$ / Å	$Z_{O_{ad}}$ / Å	$\langle SiO_{ad}Si \rangle$ / °		ν_i / cm^{-1}	
T1	0	0	6.05	1.525	2.786	1.369	75.2	888.3	193.2	68.7
	1	2.77	3.28	1.526	2.795	1.526	72.9	952.2	196.9	77.3
H1	1	0	0.21	3.469	3.003	0.364	168.5	117.3	103.7	88.8i
	0	0.58	-0.37	3.472	3.031	0.376	168.3	118.5	88.4	73.5i
B1	1	0	6.43	1.665	2.647	-0.389	152.7	343.4	882.8	313.3
	0	0.61	5.82	1.714	2.759	0.251	163.2	188.9	564.4	328.5
B2	1	0	0.54	2.684	2.668	1.117	130.8	192.9	70.5	236.7i
	0	0.38	0.16	2.562	2.579	0.936	137.1	218.0	118.3	323.9i

Tabla 4.3: Adsorción de O sobre β -cristobalita $Fdd2(100)$ acabada en Si con un modelo de 6 capas, relajando 4.

siguientes paralelas $\nu_{||}$ a la superficie) son equivalentes en ambos grupos espaciales de simetría. También lo son las barreras de difusión de los procesos $T1 \rightarrow B2^{\neq} \rightarrow T1$ y $B1 \rightarrow H1^{\neq} \rightarrow B1$. El hecho de encontrar una barrera más baja que las dos anteriores, estaría en buen acuerdo con otros cálculos DFT^{81, 82} hechos recientemente sobre la difusión de O sobre α -cuarzo (1.3 eV en el estado singulete) o con el valor de la energía de migración del O (1.65 eV) usada en los modelos cinéticos que describen los procesos de recombinación del O y N atómicos sobre sílice⁸³.

Con el objetivo de encontrar una posible barrera entre los mínimos T1 y B1 se ha buscado el camino de mínima energía mediante el método (*Nudged Elastic Band*) NEB^{24, 25, 26}. Lo hemos aplicado entre el T1 y el B1 para el estado de espín de más mínima energía, que es el singulete. Ha aparecido otro mínimo (T1'), en el que el O se separa de la vertical sobre el Si, produciéndose una relajación de los Si de la primera capa de la superficie, pero sin llegar a formarse un enlace puente de O con dos Si, ahora la distancia entre los dos Si de la primera capa es de 3.444 Å (en equilibrio era 5.196 Å). Hay un estado de transición entre T1 y T1' con una estructura parecida a la del T1, dando lugar a una barrera de difusión menor e igual a 0.16 eV. En el paso de T1' a B1 no se encuentra un estado de transición. Para el estado triplete se observa un TS que conecta directamente T1 con B1, dando lugar a una barrera de difusión o migración de 0.09 eV.

Resumimos esta información en la Figura 4.7 donde representamos los caminos de mínima energía para cada estado de espín y en la Tabla 4.4 se dan los parámetros estructurales del mínimo T1' y de los estados de transición.

<i>sitio</i>	<i>S</i>	E_{ad} / eV	$d_{O_{ad}Si}$ / Å	d_{SiSi} / Å	$Z_{O_{ad}}$ / Å	$\langle SiO_{ad}Si \rangle$ / °	θ / °	φ / °		ν_i / cm^{-1}	
T1'	0	6.55	1.559	3.444	0.207	163.6	77.1	53.2	870.6	235.7	185.2
\neq	0	5.89	1.519	4.963	1.489	85.8	10.5	55.1	207.5i	207.2	157.7
\neq	1	3.19	1.535	3.979	0.888	134.7	49.7	52.5	183.8i	855.8	207.4

Tabla 4.4: Propiedades del mínimo T1' y de los TSs en el MEP T1-B1 de O sobre β -cristobalita $Fdd2(100)$ -Si con un modelo de 6 capas. θ es el ángulo entre el enlace $O_{ad}Si$ y la normal a la superficie, mientras φ es el ángulo de la proyección de ese enlace respecto al eje X.

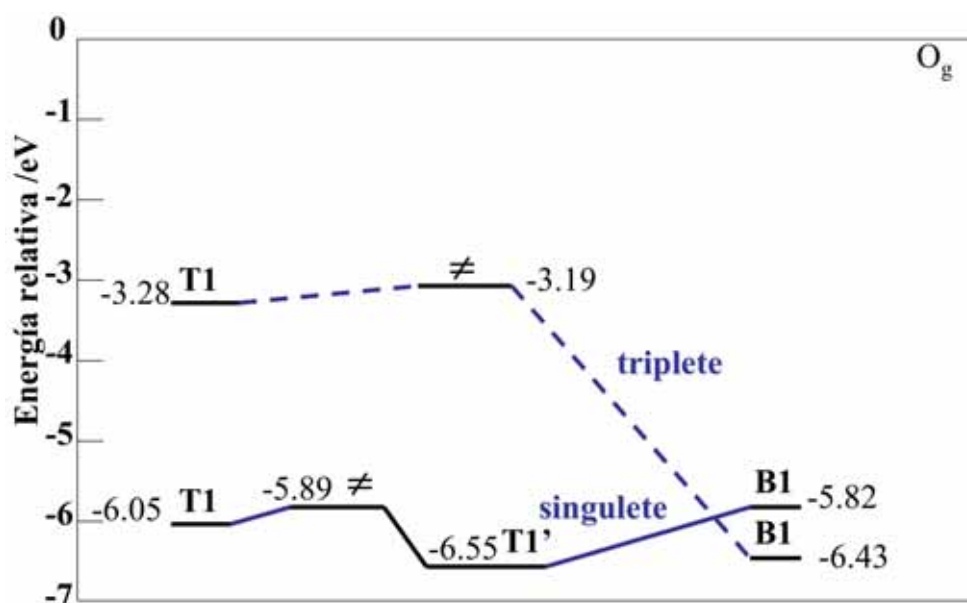


Figura 4.7: Energías (eV) y conexiones entre T1 y B1 (singulete: línea continúa y triplete: línea de trazos) en la adsorción de O sobre β -cristobalita Fdd2(100) acabada en Si.

El recubrimiento con el que hemos trabajado en este estudio DFT con una celda 1x1 lo podemos calcular según la expresión:

$$\Theta = \frac{N_{ad}}{N_{sitios}} \quad (4.3)$$

siendo N_{ad} el número de átomos adsorbidos por unidad de área y N_{sitios} el número de posibles posiciones (mínimos) de adsorción por unidad de área. En una celda 1x1 de β -cristobalita (100) acabada en Si hay inicialmente 4 posibles sitios de adsorción (2 en la posición T1 y 2 en el B1), por tanto, $\Theta = \frac{1}{4}$ (25%)^a. Con el objetivo de estudiar el efecto del recubrimiento, se han hecho cálculos de adsorción sobre una celda 2x2 de β -cristobalita Fdd2(100) acabada en Si. Así, el parámetro de red es de 14.696 Å y el recubrimiento es $\Theta = \frac{1}{16}$ (6.25%), ya que en una celda 2x2 existen 8 posibles mínimos en el sitio T1 y 8 posibles mínimos en la posición B1. Al disminuir el recubrimiento los resultados obtenidos no cambian mucho respecto los obtenidos en la Tabla 4.3, ya que la energía de adsorción en el T1 (con el estado de espín singulete) es de 6.08 eV y la $d_{O_{ad}Si} = 1.527$ Å. Por otro lado, en uno de los mínimos B1 (con el estado de espín triplete) la $E_{ad} = 6.21$ eV, además el oxígeno adsorbido es estable dentro la superficie con una $Z_{O_{ad}} = -0.359$ Å y los Si de la primera capa más cercanos al O_{ad} se acercan entre ellos para que la distancia de enlace $d_{O_{ad}Si}$ sea 1.851 Å y la distancia entre los dos átomos de Si es de 3.740 Å. Por tanto, a bajo recubrimiento la reconstrucción de la superficie es también importante y la energía de adsorción en el T1 es similar a la que se obtuvo con un recubrimiento más grande, pero en el B1, a más bajo recubrimiento la energía de adsorción disminuye.

^aRealmente en una celda 1x1 si se adsorbe un átomo de oxígeno en B1, debido a la distorsión producida por el slab, quedarían solamente dos posibles sitios T1, ya que el otro B1 no sería estable. Así Θ sería más bien $\frac{1}{3}$ en vez de $\frac{1}{4}$.

4.1.4. Adsorción O sobre β -cristobalita (100)-O

También se ha estudiado la adsorción de oxígeno atómico sobre una capa de O de β -cristobalita Fd3m(100) (Figura 4.3). El procedimiento empleado ha sido el mismo, hemos ido aumentando el número de capas que relajábamos, y a diferencia de la superficie de silicio, hemos observado un cambio bastante grande entre relajar sólo las dos primeras capas o relajar las cuatro primeras. Por este motivo, las hemos relajado todas, es decir, hemos relajado las seis capas dejando fija la última capa de hidrógenos. Pero para poder aceptar nuestro modelo como totalmente válido hemos considerado también el modelo de 8 capas y las hemos relajado todas dejando fija la de hidrógenos. En la adsorción de oxígeno atómico en el *bridge* 4 (B4) se observan diferencias menores a 0.06 eV en la energía y a 0.01 Å en las distancias, respecto el modelo de 6 capas, relajando las seis. Por tanto, hemos aceptado este último para el resto del estudio.

En este caso, la adsorción de oxígeno atómico sobre la superficie de oxígeno no es tan fuerte como lo es en el caso del silicio. En el primer sitio que hemos estudiado, en la posición T2 hemos adsorbido oxígeno atómico sobre un átomo de oxígeno de la primera capa y en lugar de una adsorción se ha producido la formación de O₂ (por eso no hay valor en la energía de adsorción de la Tabla 4.5) con una sustracción del O de la primera capa y además sin barrera. El oxígeno del *bulk* se separa del silicio, la distancia antes de relajar era de 1.614 Å y después pasa a ser unos 2 Å aproximadamente; además, la distancia entre el oxígeno adsorbido y el oxígeno de la superficie es muy similar a la distancia de la molécula O₂ en fase gas (1.208 Å⁷⁷) y el sistema más estable es el estado triplete.

En los otros dos sitios puente hemos obtenido energías de adsorción similares y en ambos casos el átomo de oxígeno queda adsorbido entre dos oxígenos y dicha adsorción implica una pequeña relajación del *slab* en comparación con la superficie sin ningún adsorbato. Se produce pues una quimisorción, en ambos sitios y en ambos estados de espín. La estabilidad de los dos estados de espín en el B3 es coherente con la estructura de Lewis más estable, con dos pares de electrones en cada átomo de oxígeno para el estado singulete y con dos electrones desapareados en dos de los tres átomos de O para el estado triplete.

<i>sitio</i>	<i>S</i>	E_{exc} / eV	E_{ad} / eV	$d_{O_{ad}O}$ / Å	$d_{O_{ad}Si}$ / Å	$Z_{O_{ad}}$ / Å	$\angle OO_{ad}O$ / °	ν_i / cm ⁻¹		
T2	1	0	-	1.248	2.940	1.183	61.6	-	-	-
	0	0.30	-	1.260	2.879	1.185	60.5	-	-	-
B3	1	0	4.10	1.480	2.181	0.945	100.7	640.6	535.3	145.7i
	0	0.43	3.67	1.478	2.190	0.945	100.5	512.4	563.6	74.1
B4	1	0	3.38	1.484	3.129	0.513	539.5	547.7	136.7i	206.3i
	0	0.17	3.21	1.489	3.129	0.492	141.4	544.6	89.3i	217.2i

Tabla 4.5: Adsorción de O sobre β -cristobalita Fd3m(100) acabada en O, con un modelo de 6 capas, relajándolas todas.

Del estudio de las frecuencias (la primera ν_{\perp} y las otras dos ν_{\parallel}) en el B3 y en el B4 (Tabla 4.5) se observa que el primero es un verdadero mínimo para el singulete ya que todas las frecuencias son reales. En cambio, en el B4 a pesar de obtener una energía de adsorción del mismo orden que en el B3, las frecuencias ν_{\parallel} son imaginarias en ambos estados de espín, por tanto, es un estado de transición de difusión de segundo orden que conecta dos mínimos B3 (singulete) equivalentes:

B3 \rightarrow B4 \neq \rightarrow B3, con una barrera de difusión muy pequeña ≤ 0.46 eV para el estado singulete. Para completar el estudio en el B4 hemos calculado las frecuencias relajando también las dos primeras capas del *slab* para el estado triplete. Todas las frecuencias calculadas son reales, excepto dos de ellas, las cuales se asocian al movimiento paralelo del O adsorbido (183.7i, 356.9i). El movimiento perpendicular se asocia a la frecuencia de 373.5 cm⁻¹. Estos resultados concuerdan con los valores de las frecuencias ya reportados en la Tabla 4.5 y muestran que la existencia de dos frecuencias imaginarias puede ser debido a que el verdadero estado de transición esté muy cerca de la geometría presentada en el B4. Además, verificamos que la aproximación de *slab* rígido en el cálculo de frecuencias vibracionales es un buen método para caracterizar los estados de transición de migración.

4.1.5. Adsorción N sobre β -cristobalita(100)-Si

En el caso del nitrógeno se ha realizado un estudio análogo al del oxígeno. Se ha usado una superficie de silicio con un modelo de seis capas relajando las cuatro primeras, teniendo en cuenta los sitios de la Figura 4.2. Para la adsorción del N sobre una superficie de oxígenos se ha empleado un modelo de seis capas relajándolas todas, empleando los mismos sitios de la Figura 4.3.

Igual que en el átomo de O considerábamos los dos estados de espín posibles, en la adsorción de N atómico también tenemos que considerar que de su estado fundamental N(⁴S) derivan dos estados de espín: el doblete (S=1/2) y el cuadruplete (S=3/2).

En la Tabla 4.6 se presentan los resultados del N adsorbido sobre la capa de Si. De los resultados se puede ver que el comportamiento cualitativo es el mismo que hemos obtenido cuando hemos adsorbido oxígeno atómico. Por tanto, los sitios en los que podemos hablar de quimisorción son el T1 y B1. En el primero, se forma un enlace entre el nitrógeno adsorbido y el átomo de silicio central de la primera capa porque la distancia $d_{N_{ad}Si}$ es muy parecida a la distancia de la molécula SiN en fase gas (1.57 Å en SiN (² Σ^+)⁷⁷ o 1.70 Å en Si₂N (² Π_g)⁷¹) o en capas finas de nitruro sobre Si (las distancias se encuentran entre 1.62-1.76 Å⁸⁴). La energía de excitación calculada es bastante grande, siendo el doblete el estado de espín más estable, ya que el cuadruplete es muy poco estable.

sitio	S	E_{exc} / eV	E_{ad} / eV	$d_{N_{ad}Si}$ / Å	$d_{N_{ad}O}$ / Å	$Z_{N_{ad}}$ / Å	$\langle SiN_{ad}Si \rangle$ / °	ν_i / cm ⁻¹		
T1	1/2	0	2.88	1.649	2.886	1.538	73.7	804.8	241.8	191.9
	3/2	2.84	0.04	1.650	2.898	1.647	72.7	795.0	212.2	130.2
H1	3/2	0	-0.05	3.404	3.211	0.193	174.1	292.5i	216.6	194.4
	1/2	1.21	-1.26	3.408	3.224	0.213	173.5	271.5i	200.9	193.8
B1	1/2	0	5.35	1.637	2.888	0.168	168.2	181.6	972.4	296.5
	3/2	1.80	3.55	1.775	2.792	-0.641	137.7	297.6	771.2	320.8
B2	3/2	0	-0.0004	3.151	3.103	1.752	112.4	226.7i	173.3	163.4
	1/2	1.08	-1.08	2.956	2.883	1.443	121.6	121.6	142.8	182.3i

Tabla 4.6: Adsorción de N sobre β -cristobalita $Fd3m(100)$ acabada en Si, con un modelo de 6 capas, relajando 4.

En el B1 los silicios de la primera capa sienten mucho la atracción hacia el nitrógeno, de

manera que se relajan y el *slab* se reconstruye; la distancia inicial Si-Si de 5.270 Å pasa a ser 3.256 Å en el estado doblete y 3.311 Å en el cuadruplete; la distancia entre las dos primeras capas d_{12} pasa de 1.007 Å (en el *slab* limpio) a 0.465 Å en el estado doblete y a 0.557 Å en el cuadruplete. En este caso también es el doblete el estado más estable. Es el mismo comportamiento que hemos observado en el caso de la adsorción de O. En el T1 se observa también una casi despreciable reconstrucción de la superficie.

Las energías de adsorción son ligeramente menos estables que las entalpías de disociación del enlace SiN en fase gas (por ejemplo, 4.41 eV en Si₂N o 5.71 eV en SiN a 25 °C ⁷¹). Aunque no se dispone de datos experimentales sobre las energías de adsorción de N en sílice se pueden comparar con otros estudios teóricos, como el de N sobre Si(100) con E_{ad} entre 2.6-4.6 eV, dependiendo del sitio, pero con valores parecidos para el doblete y el cuadruplete ⁸⁴. También se ha calculado la E_{ad} sobre varias superficies de Cu con valores entre 3.35-5.65 eV ⁸⁵. Estudios teóricos recientes sobre la adsorción de N sobre *clusters* de sílice (Si_sO_y) ⁸⁶ reportan una energía de adsorción (B3LYP/6-311+G*) para el sitio T1 en el intervalo 2.7-2.8 eV (estado doblete) y con $d_{N_{ads}i}$ entre 1.60-1.65 Å, en muy buen acuerdo con nuestros resultados, aunque aquí usamos un modelo de *slab* y otro funcional DFT (PW91). También observan que el estado cuadruplete no presenta un mínimo de adsorción en T1.

Las diferencias energéticas entre ambos estados de espín en el T1, se pueden justificar como se hizo con el O pensando en el modelo de Lewis. Así, el estado doblete permite la posibilidad de formar un doble enlace Si=N manteniendo fijo un electrón desapareado en el N, en cambio, en el estado cuadruplete es difícil la formación de un enlace simple ya que a parte de formar el enlace se tienen que mantener tres electrones desapareados. El mismo razonamiento empleado en el T1 se puede aplicar al B1.

Tal como hemos visto en el caso de la adsorción de oxígeno atómico sobre la superficie de silicio, cuando adsorbemos nitrógeno en el T1, la frecuencia ν_{\perp} (la primera ν_i de la Tabla 4.6) en este sitio es mucho más grande que en los otros, y es comparable a la frecuencia de vibración de la molécula SiN en fase gas (1151.4 cm⁻¹ ⁷⁷); las frecuencias ν_{\parallel} son reales para el doblete y para el cuadruplete, por tanto, corresponde a un verdadero mínimo. En B1 también se verifica la existencia de un mínimo, con una fuerte quimisorción como en T1. El punto estacionario correspondiente a la adsorción de N en el H1 conecta dos mínimos B1 equivalentes: B1→H1[‡]→B1 con unas barreras de difusión muy elevadas, para el doblete 3.60 eV y 6.61 para el cuadruplete. Lo mismo ocurre en el B2, que es un estado de transición que conecta dos T1, según el camino T1→B2[‡]→T1 con unas barreras de 3.96 y 0.04 eV para el estado doblete y cuadruplete, respectivamente.

Comparando las Tablas 4.2 y 4.6 se observa un comportamiento cualitativo parecido si bien el O se adsorbe más que el N.

4.1.6. Adsorción N sobre β -cristobalita (100)-O

Se ha seguido el mismo procedimiento que para el O. Los resultados se indican en la Tabla 4.7.

La adsorción de nitrógeno atómico sobre la superficie de oxígeno es más fuerte que sobre la superficie de silicio. En la posición T2 al acercar el N se produce la formación de la molécula NO, ya que el oxígeno del *bulk* se separa muchísimo del silicio con el que formaba inicialmente un enlace a una distancia de 1.614 Å. Además, la distancia entre el nitrógeno adsorbido y el oxígeno de la superficie es muy similar a la distancia de la molécula NO en fase gas (que es

<i>sitio</i>	<i>S</i>	<i>E_{exc}</i> / eV	<i>E_{ad}</i> / eV	<i>d_{N_{ad}O}</i> / Å	<i>d_{N_{ad}Si}</i> / Å	<i>Z_{N_{ad}}</i> / Å	<i><ON_{ad}O</i> / °	<i>v_i</i> / cm ⁻¹		
T2	1/2	0	-	1.124	3.503	1.311	78.2	-	-	-
	3/2	0.59	-	1.172	2.981	1.124	65.4	-	-	-
B3	1/2	0	6.10	1.336	2.208	0.808	105.6	986.9	758.8	210.8
	3/2	0.44	5.66	1.442	2.158	1.032	100.9	915.9	607.2	310.9
B4	1/2	0	6.88	1.278	2.986	-0.099	105.3	941.4	880.2	125.2i
	3/2	1.40	5.48	1.380	2.986	0.374	100.8	739.9	573.5	118.3i

Tabla 4.7: Adsorción de N sobre β -cristobalita $Fd3m(100)$ acabada en O, con un modelo de 6 capas, relajándolas todas.

de 1.151 Å ⁷⁷) y esta formación molecular se observa para ambos estados de espín, sin barrera energética, como pasaba también en el O.

Los otros sitios de adsorción son muy similares energéticamente y en ambos el átomo de nitrógeno queda adsorbido entre un puente de oxígenos, dando lugar a una quimisorción; las distancias entre nitrógeno adsorbido y el oxígeno de la superficie son un poco más grandes a las que se obtienen en el T2 (que da lugar a una formación molecular), pero en estos sitios el oxígeno del *bulk* no se separa del silicio; por tanto, no se rompe el enlace inicial y sí que tendríamos adsorción de nitrógeno atómico entre dos oxígenos. En el B3 (verdadero mínimo) las energías del enlace NO son de 6.10/2 eV para el doblete y 5.66/2 eV para el cuadruplete, cercanas a las entalpías de disociación del enlace NO en fase gas (3.18 eV en NO₂- (²A₁) o 6.55 eV en NO (²Π) a 25 °C ⁷¹). La distancia del enlace *d_{N_{ad}O}* es de 1.336 Å para el doblete y 1.442 Å en el cuadruplete, un poco más grandes que las distancias del enlace molecular en fase gas, ya que éstas son del orden de 1.197 Å en NO₂(²A₁) o 1.151 Å en NO(²Π) ⁷¹. En este sitio, la relajación del *slab* es mínima; el N forma un puente con dos O, que están enlazados con un Si, con el que forman una estructura tetraédrica (SiO₄); por tanto, la fuerte adsorción de N equivaldría a una reconstrucción del *bulk*, pero con N en lugar de Si. El estado doblete es ligeramente más estable que el cuadruplete, porque tal como hemos explicado en la adsorción de N sobre Si, al N le es más fácil mantener un electrón desapareado y a la vez forma dos enlaces NO, hecho que parece más difícil para el estado cuadruplete. Como se ha mostrado en la Tabla 4.7 la *v_⊥* y las dos *v_∥* son reales en ambos estados de espín.

Con el cálculo de la energía de adsorción pensamos que el B4 era también un mínimo de adsorción, pero a partir del cálculo de frecuencias nos hemos dado cuenta de que es un estado de transición de difusión porque una de las frecuencias paralelas *v_∥* es imaginaria (en ambos estados de espín); por tanto, el átomo de nitrógeno no sería estable en este sitio y tendería a dirigirse al otro más estable: B3→B4[‡]→B3, con una pequeña barrera de 0.18 eV para el estado cuadruplete. En cambio, en el estado doblete observamos que el estado de transición es más estable que el mínimo, aunque están muy cerca energéticamente; esto puede ser debido a que el mínimo B3 es un mínimo local ya que el mínimo absoluto debe estar muy cerca, siendo algo más estable.

Por último, si comparamos la Tabla 4.5 con la Tabla 4.7 nos damos cuenta que en la adsorción sobre la β -cristobalita en (100)-O el átomo de nitrógeno es más favorable que el oxígeno para la adsorción, a diferencia de lo que ocurriría en la adsorción sobre la capa de Si.

4.1.7. Adsorción de O y N sobre β -cristobalita(111)

También se ha estudiado la adsorción de O y N en la cara (111) de la β -cristobalita. Como podemos observar en la Figura 4.8 desde un punto de vista acimutal en el plano (111) tendríamos una celda hexagonal, con parámetros de red $a=b=5.270 \text{ \AA}$. Hemos construido un modelo de *slab* que consiste en una celda hexagonal en la base, con los parámetros mencionados e igual que en el plano (100) con un vacío de 15.82 \AA , porque estamos trabajando con un modelo de *slab* para adsorber también oxígeno y nitrógenos atómicos. Así pues, mostramos en la Figura 4.8 un dibujo de nuestra superficie en la que trabajamos con 8 capas para poder obtener un número entero de unidades de SiO_2 (cuatro unidades), con una última capa de átomos de hidrógenos para saturar el *dangling bond* del electrón desapareado de cada oxígeno final. Hemos numerado también cada átomo según el número de capa a la que pertenece. Al igual que en el plano (100) hemos analizado los posibles sitios de adsorción sobre la superficie de silicio que se indican a continuación:

1. Sobre un átomo de Si, perpendicularmente a la superficie (T3).
2. En un hueco a igual distancia de los tres oxígenos de la segunda capa (H2).
3. En un hueco entre dos Si de la primera capa, en un lado de la celda hexagonal (H3).
4. Sobre un átomo de O de la segunda capa (T4).

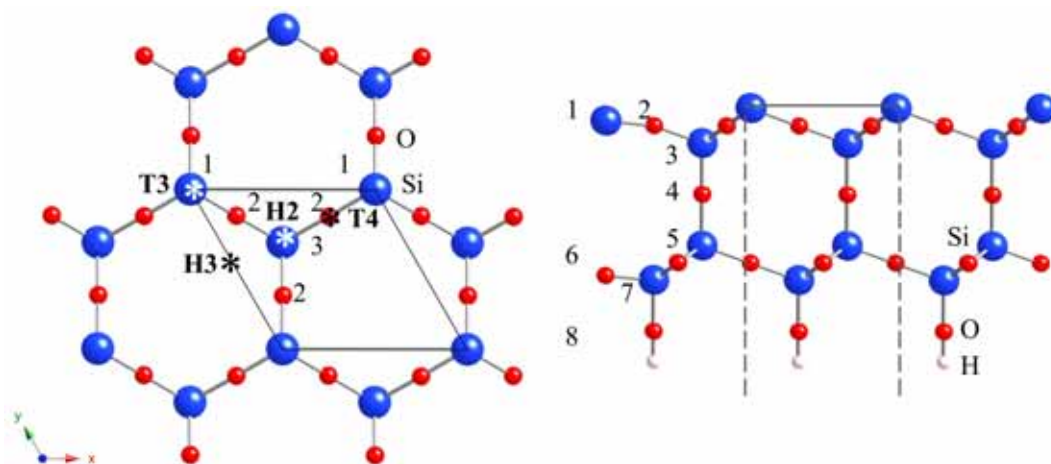


Figura 4.8: Vista acimutal y lateral del modelo de *slab* con 8 capas de la β -cristobalita $Fd3m(111)$ acabada en Si. Se indican las diferentes posiciones de adsorción: H2, H3, T3 y T4 con el símbolo *.

De la Tabla 4.8 se deduce que el sitio más estable es el T3, y el resultado es muy parecido al que se obtiene en la Tabla 4.2 en el plano (100), aunque ahora la distancia entre el átomo adsorbido y el silicio es algo mayor y la energía de adsorción un poco menor. Como se podía esperar, el estado singulete es el más estable, pues la adsorción es sobre un Si con dos electrones desapareados y la estructura de Lewis presenta un doble enlace (Figura 4.4). La energía de excitación también es muy parecida a la que hemos obtenido en el mínimo T1 (Tabla 4.2). Para

completar el estudio hemos calculado las frecuencias ν_i . Éstas son reales e igual que en el T1, la ν_{\perp} es la más grande, pero no tanto como en el T1; este hecho concuerda con el valor de la energía de adsorción, que en el T3 es algo menor que en el T1.

<i>sitio</i>	<i>S</i>	E_{exc} / eV	E_{ad} / eV	$d_{O_{ad}Si}$ / Å	$d_{O_{ad}O}$ / Å	$Z_{O_{ad}}$ / Å	$\langle SiO_{ad}Si \rangle$ / °		ν_i / cm ⁻¹	
T3	0	0	5.61	1.630	2.678	1.630	72.8	736.1	174.8	167.2
	1	2.82	2.79	1.662	2.596	1.662	74.4	717.9	128.3	111.5
T3'	0	0	3.86	1.616	2.741	1.033	84.1	605.6	459.9	227.0
	1	1.16	2.70	1.657	2.506	1.635	82.3	642.9	119.4	134.3
H2	0	0	1.08	1.770	2.340	1.442	65.0	534.8	206.1	193.8
	1	5.04	-3.96	3.487	3.136	1.662	39.2	190.0	49.6i	156.1i
T4	1	0	-0.02	2.741	2.646	2.517	108.3	264.4	67.1	143.1i
	0	0.60	-0.62	1.603	2.675	2.555	73.0	277.4	98.8	228.9i

Tabla 4.8: Adsorción de O sobre β -cristobalita $Fd3m(111)$ acabada en Si con un modelo de 8 capas, relajando 4.

No se ha encontrado un mínimo o TS en el sitio H3, y partiendo de esta configuración se ha encontrado un nuevo sitio de adsorción que llamamos T3', pues es un muy parecido al T3, pero ligeramente inclinado, en particular, forma un ángulo respecto la normal a la superficie de $\theta=5.9^\circ$.

El sitio T4 corresponde a un estado de transición que permite pasar de un mínimo T3 a otro T3: $T3 \rightarrow T4^\ddagger \rightarrow T3$, con unas barreras de difusión de 2.81 y 6.23 eV para el estado triplete y singlete, respectivamente.

Por último, el H2 sólo es estable en el estado singlete, aunque la energía de adsorción no es muy grande y en cambio el triplete no es estable, por tanto, tendríamos una fisisorción, pues el átomo adsorbido siente mucho la repulsión de los tres átomos de oxígeno que lo rodean. Del estudio de las frecuencias de vibración obtenemos que el singlete tiene las tres frecuencias reales, mientras que en el triplete las ν_{\parallel} son negativas, por tanto, sería un estado de transición de segundo orden; estaría muy cerca de un estado de transición de difusión que permitiría pasar de $T3' \rightarrow H2^\ddagger \rightarrow T3'$ con una elevada barrera de difusión de 6.66 eV para el estado triplete.

Los resultados de la adsorción de N se muestran en la Tabla 4.9 donde el primer valor de ν_i corresponde a la frecuencia perpendicular y las dos siguientes son las paralelas a la superficie. Se puede observar que el mínimo más estable corresponde a la adsorción sobre Si (T3) con una energía de adsorción similar a la energía de adsorción de nitrógeno en el T1 sobre la superficie de silicio en el plano (100); también con el estado doblete como más estable. Del cálculo de frecuencias se obtienen las tres reales y como esperábamos la ν_{\perp} es más grande que las paralelas, y como el doblete es más estable que el cuadruplete, su ν_{\perp} también es mayor.

En el T4 hemos obtenido un comportamiento equivalente al sitio anterior. Es un mínimo mucho más estable en el estado doblete, en cambio, esto no ocurre cuando adsorbemos oxígeno atómico sobre este mismo sitio, ya que éste siente mucho la repulsión del oxígeno de la superficie. Tal como pasaba al adsorber el N sobre una superficie de O del plano (100). A diferencia del plano (100), el N se adsorbe bien sobre un O de la segunda capa. Este comportamiento puede ser debido a que la distancia entre la primera y segunda capa en ambos planos es muy

distinta, en el plano (100) d_{12} es de 1.007 Å, mientras que en el plano (111) es mucho menor, es de 0.566 Å. Este hecho puede ser el responsable del diferente comportamiento que se observa en la adsorción de N sobre O en ambos planos.

Por otro lado, ni el H3 ni el H2 son sitios estables. Además, en ambos hemos encontrado ν_{\parallel} imaginarias de manera que son estados de transición. El H3 permite migrar por difusión entre mínimos T3 equivalentes: $T3 \rightarrow H3^{\ddagger} \rightarrow T3$ superando una barrera de 3.49 eV para el estado doblete y de 0.76 eV para el cuadruplete. El H2 es un estado de transición de segundo orden que permite migrar entre los sitios T4 que lo rodean: $T4 \rightarrow H2^{\ddagger} \rightarrow T4$ con unas barreras muy elevadas, de valores 3.84 eV para el doblete y 1.13 eV para el cuadruplete.

<i>sitio</i>	<i>S</i>	E_{exc} / eV	E_{ad} / eV	$d_{N_{ad}Si}$ / Å	$d_{N_{ad}O}$ / Å	$Z_{N_{ad}}$ / Å	$\langle SiN_{ad}Si \rangle$ / °	ν_i / cm^{-1}		
T3	1/2	0	3.19	1.763	2.769	1.763	71.5	620.3	163.9	143.1
	3/2	2.1	1.06	1.810	2.748	1.810	71.1	598.5	148.9	144.1
H2	3/2	0	-0.07	3.378	3.235	2.283	53.8	94.8	77.7i	149.6i
	1/2	0.58	-0.65	3.204	3.108	2.124	56.6	117.3	70.4i	84.3i
H3	3/2	0	0.30	3.080	3.444	1.443	116.9	133.3	65.3	140.3i
	1/2	0.60	-0.30	3.063	3.347	1.387	117.5	149.8	81.7	128.3i
T4	1/2	0	3.19	1.740	2.737	1.732	72.0	643.9	159.4	146.1
	3/2	2.13	1.06	1.801	2.689	1.766	80.0	534.7	148.7	143.7

Tabla 4.9: Adsorción de N sobre β -cristobalita $Fd3m$ (111) acabada en Si, con un modelo de 8 capas, relajando 4.

4.1.8. Discusión

En esta parte del trabajo hemos estudiado la adsorción de oxígeno y nitrógeno atómicos sobre los planos (100) y (111) de la β -cristobalita, considerando los dos estados de espín más bajos en cada átomo. Hemos visto que cuando se adsorbe oxígeno atómico sobre β -cristobalita (100)-Si, los sitios más estables son el T1 y el B1, con una energía de adsorción promedio para el estado singulete de 5.89 eV, y para el triplete de 4.87 eV. En ambos sitios hemos obtenido unas frecuencias ν_{\perp} y ν_{\parallel} reales, por tanto, corresponden a mínimos.

En el caso de la adsorción de nitrógeno sobre β -cristobalita (100)-Si los sitios más estables coinciden con los de la adsorción de oxígeno, pero con una energía de adsorción promedio para el doblete de 4.12 eV y 1.80 eV para el cuadruplete, y las frecuencias también nos demuestran que en ellos hay una fuerte quimisorción.

En cambio, sobre la superficie β -cristobalita (100)-O es el nitrógeno el más favorable para la adsorción, tanto en el B3 como en el B4, con unas energías de adsorción promedio para el doblete en el B3 de 6.10 eV, y para el cuadruplete de 5.66 eV; en cambio el B4 tal como ya hemos visto en el cálculo de frecuencias es un estado de transición de difusión. El oxígeno también se adsorbe bien en los mismos sitios pero con una energía en el B3 de 4.10 eV en el singulete y 3.67 eV para el triplete, e igual que en la adsorción de nitrógeno, el B4 es un estado de transición. Sobre esta superficie también hemos visto que en la posición T2 se produce la sustracción de un átomo de O formando la molécula O_2 en un caso y en el otro la molécula NO, sin barrera.

Por tanto, sobre la β -cristobalita (100) el átomo que más fuerte se adsorbe es el oxígeno sobre la superficie de silicio y luego sería el nitrógeno sobre la superficie de oxígeno, y en consecuencia estas diferencias implican una revisión de algunos modelos cinéticos publicados ¹ sobre los procesos de oxígeno y nitrógeno atómicos que tienen lugar sobre las superficies de sílice (en escudos térmicos), ya que en dichos trabajos consideran una igual energía de adsorción, tanto para el O como para el N, del orden de 3-3.5 eV. La adsorción de O y N sobre β -cristobalita (111)-Si presenta resultados muy parecidos a los obtenidos sobre β -cristobalita (100)-Si, ya que el sitio más estable es el T3 y las energías de adsorción son muy parecidas a las obtenidas en el plano (100): de 5.61 eV para el singulete cuando adsorbemos oxígeno y 3.19 eV en el estado doblete del nitrógeno, por tanto, tendremos una fuerte quimisorción. Los sitios más reactivos son el T3 en el caso del oxígeno y el T4 en el nitrógeno.

Toda esta información ⁸⁷ nos permitirá realizar un estudio detallado de la cinética y de adsorción (p. ej., *sticking coefficients* de N y O) en la cara (100) terminada en Si, porque la adsorción es más importante. En la (111) no lo hemos considerado oportuno porque sería repetir todo el proceso que haremos en la (100); además la cara (100) nos ha parecido desde el estudio DFT más interesante, y en particular, lo hemos hecho sobre la β -cristobalita con grupo espacial Fdd2, por ser una estructura más "realista".

4.2. Construcción de SEPs para el sistema O + β -cristobalita

Uno de los objetivos principales de este trabajo es el estudio dinámico y cinético de la interacción de oxígeno atómico con β -cristobalita (100). Para ello se han construido dos modelos de la superficie de energía potencial (SEP) fundamental de este sistema, empleando información de cálculos DFT y cierta información empírica, aplicando el método CRP ²⁷ descrito en la Sección 2.5.

4.2.1. SEP1

Para la interacción de O con β -cristobalita, el potencial puede expresarse de acuerdo con la ecuación (ec. 2.71) como:

$$V(\vec{R}_O, \{\vec{R}_{ij}\}) = V^{O-slab}(\vec{R}_O, \{\vec{R}_{ij}\}) + V^{slab}(\{\vec{R}_{ij}\}) \quad (4.4)$$

donde \vec{R}_O indica el vector posición del átomo de oxígeno y $\{\vec{R}_{ij}\}$ contiene todas las posiciones de los átomos de O y Si dentro del *slab* (ec. 2.72), con $N_S = N_{Si} + N_O$.

El potencial V^{slab} describe la interacción de los átomos dentro del *slab*, sin la presencia de adsorbato. Esta interacción se puede expresar como una suma de potenciales de pares:

$$V^{slab}(\{\vec{R}_{ij}\}) = \sum_{i=1}^{N_O} \sum_{i<j}^{N_O} \phi_{ij}(R_{ij}) + \sum_{i=1}^{N_{Si}} \sum_{i<j}^{N_{Si}} \phi_{ij}(R_{ij}) + \sum_{i=1}^{N_{Si}} \sum_{i<j}^{N_O} \phi_{ij}(R_{ij}) \quad (4.5)$$

Para la interacción de cada par de especies atómicas hemos usado un potencial empírico, tal como se ha usado previamente con potenciales empíricos ^{88, 89} o *ab initio* ^{90, 91} para describir sílice amorfa o polimorfos de la misma. En concreto, se ha empleado un potencial de pares tipo Born-Mayer-Huggins (BMH) modificado:

$$\phi_{ij}(R_{ij}) = A_{ij}e^{-\frac{R_{ij}}{\rho_{ij}}} + \frac{Z_i Z_j}{R_{ij}} \operatorname{erfc}\left(\frac{R_{ij}}{\beta_{ij}}\right) \quad (\text{en u.a.}) \quad (4.6)$$

siendo R_{ij} la distancia interatómica i-j, Z_i y Z_j las respectivas cargas electrónicas y A_{ij} , β_{ij} , ρ_{ij} son parámetros obtenidos de datos experimentales o teóricos. Este potencial contiene un término exponencial repulsivo que decrece al aumentar la distancia interatómica y un término de Coulomb modulado por una función error.

En la Tabla 4.10 se reportan los parámetros usados en este estudio. Corresponden a parámetros empíricos usados en la descripción de la sílice o silicatos amorfos^{88,89}.

ij	A_{ij}/H	$\rho_{ij}/bohr$	$\beta_{ij}/bohr$
SiSi	43.0536	0.5292	4.9133
SiO	67.9397	0.5292	4.8188
OO	16.6284	0.5292	4.7810

Tabla 4.10: Parámetros empíricos^{88,89} de los potenciales BMH para la sílice.

Partiendo de una geometría inicial para un *slab* con 26 átomos en la celda unidad de la β -cristobalita con simetría Fdd2 y $a=7.348$ Å se llega a una geometría de equilibrio donde las distancias interatómicas ij son algo menores: $d_{OO}=2.541-2.602$ Å, $d_{SiSi}=3.125-3.228$ Å y $d_{SiO}=1.602-1.656$ Å. La media de los ángulos $\langle SiOSi \rangle$ está alrededor de 170.1° , si bien en las capas más internas tienden a ser más colineales que en las externas donde valen 167.1° . El ángulo promedio $\langle OSiO \rangle$ está en 106.5° . La comparación de estos datos con los obtenidos en el modelo de *slab* DFT y con los datos de *bulk* DFT (Tabla 3.9) o experimentales, muestra un buen acuerdo en la distancia entre Si y O, si bien hay pequeñas diferencias en el ángulo $\langle SiOSi \rangle$, poco relevantes debido a que las energías de cohesión de los polimorfos de la sílice varían poco con este ángulo. Además la sílice amorfa presenta propiedades parecidas a la β -cristobalita. Así, el *slab* empírico correspondería a una situación intermedia entre los grupos espaciales Fd3m y Fdd2.

Un V^{slab} más preciso puede ser obtenido utilizando cálculos DFT sobre diferentes geometrías del *slab*, ajustando los potenciales $\phi_{ij}(R_{ij})$ de la sílice. Se hizo un intento de ajustar un V^{slab} DFT empleando un modelo de potencial usado en el estudio de la interacción de H con Pd⁹². En este caso se usaba un potencial $\phi_{ij}(R_{ij})$ con 5 parámetros, cosa que supuso obtener 15 parámetros óptimos para la sílice. Debido a las dificultades computacionales de este ajuste (p. ej., cálculos DFT previos, búsqueda de mínimos locales, búsqueda de parámetros óptimos, ...) se optó por usar el potencial empírico citado, usado previamente en diferentes simulaciones de dinámica molecular.

Para construir el término de interacción átomo/superficie en primer lugar hemos realizado cálculos DFT en las mismas condiciones que calculamos la adsorción atómica: $E_{lim}=400$ eV, el funcional PW91, $3 \times 3 \times 1$ puntos k y los pseudopotenciales PAW.

Como una primera aproximación calculamos alrededor de 50 puntos DFT en la dirección Z_O (perpendicular a la superficie), sobre dos posiciones (X_O, Y_O) del átomo sobre la superficie: sobre un átomo de Si de la primera capa (T1) y sobre un átomo de O de la segunda capa (S2) (Figura 4.9), con el *slab* fijo. Estos cálculos fueron realizados para ambos estados de espín (singlete y triplete). Al final se escogieron los puntos con el mínimo valor energético. Además,

estas curvas fueron (energía potencial versus Z_O) suavizadas e interpoladas mediante *splines* cúbicos (1D). Esta información nos permitirá conocer la interacción del oxígeno con los átomos que constituyen el *slab*:

$$V^{O\text{-slab}}(\vec{R}_O, \{\vec{R}_{ij}\}) = I^{3D}(X_O, Y_O, Z_O, \{\vec{R}_{ij}^{eq}\}) + \sum_{i=1}^{N_{Si}} V_{SiO}(R_{Oi}) + \sum_{j=1}^{N_{O}} V_{OO}(R_{Oj}) \quad (4.7)$$

En este trabajo los potenciales de pares V_{SiO} y V_{OO} son construidos (por interpolación 1D) de forma tal que la función de interpolación 3D sea nula para el sitio T1 y el sitio S2. Estos potenciales tienden a cero para distancias $\geq 3\text{\AA}$.

El término I^{3D} para el *slab* rígido en equilibrio se tomó nulo en esta primera SEP debido a la falta de información DFT al comenzar el estudio, ya que parecía pequeño frente a la suma de los potenciales de pares. Las sumas se realizan sobre los átomos de Si (N_{Si}) y O (N_O) a distancias menores de 3\AA ya que se anula a distancias mayores.

Para comprobar el comportamiento de la SEP1 hemos calculado la energía para varias posiciones del átomo de O sobre la superficie (Figura 4.9) con el *slab* en su geometría de equilibrio, que no han sido incluidos en la base de datos, y los hemos comparado con nuevos cálculos DFT como se ve en la Figura 4.10, donde el cero de energía corresponde a O lejos del *slab*. Se observa un comportamiento razonable cualitativamente para las curvas en los sitios H1, S4, S7, ..., etc. En T1 y S2 el acuerdo es total por la manera de construir los potenciales de pares.

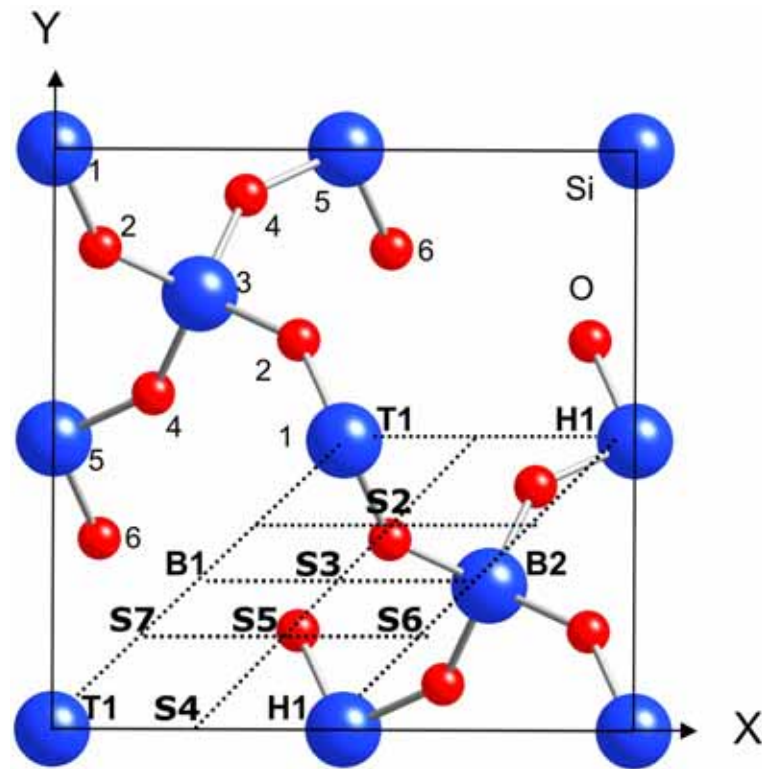


Figura 4.9: Vista acimutal de la celda de β -cristobalita $Fdd2(100)$ -Si. Sitios para la interacción con O. Los números de arriba indican la capa donde están los átomos.

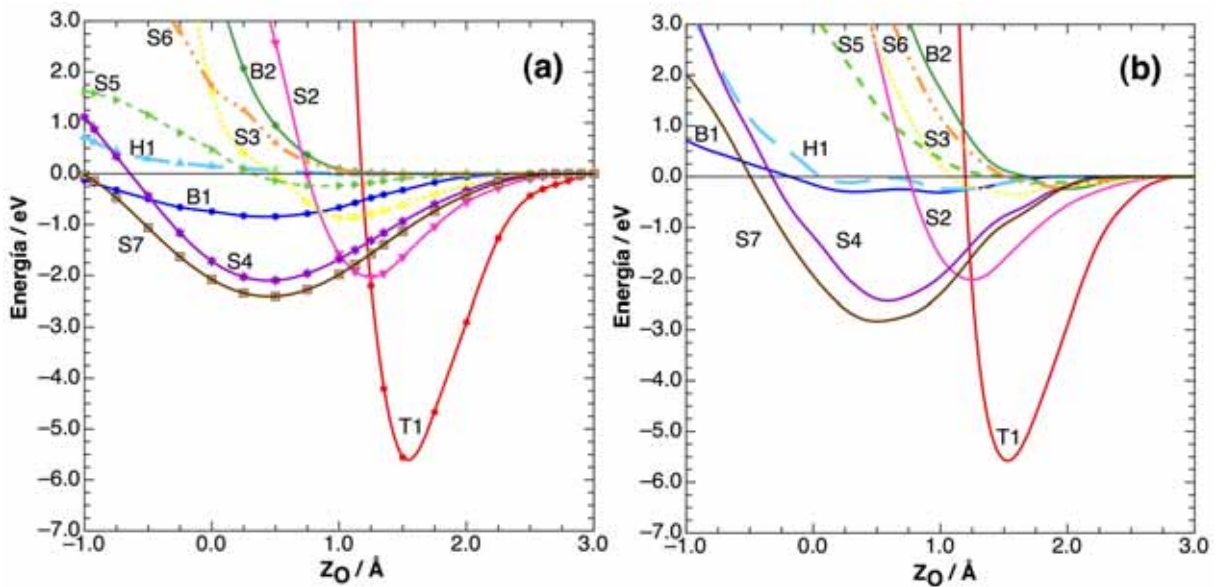


Figura 4.10: Curvas de energía V^{O-slab} (a) a nivel DFT y (b) a partir de la SEP1 para el slab en su geometría de equilibrio DFT.

También hemos caracterizado un poco más profundamente la SEP1, y hemos buscado los mínimos de adsorción con un programa que hemos desarrollado llamado ATOMSLAB. Este programa emplea subrutinas NAG³², que permiten calcular los gradientes numéricamente a partir de la SEP analítica y chequearlos con los calculados analíticamente. Además, nos permiten encontrar los mínimos de la superficie y realizar caminos de mínima energía. Así pues, hemos obtenido el mínimo de adsorción T1, con una energía de adsorción de $E_{ad}=5.21$ eV, valor cercano al obtenido en los cálculos DFT (Tabla 4.3); las pequeñas diferencias entre las geometrías de equilibrio del *slab* DFT y del empírico (V^{slab}) obtenido con la SEP1 dan lugar a esa diferencia energética. La distancia entre el O adsorbido y el Si de la primera capa es igual a 1.559 Å, y el cálculo de frecuencias de vibración (964.1, 278.8 y 91.3 cm⁻¹) confirman que es un verdadero mínimo. También hemos encontrado el mínimo de adsorción T1' donde el O se encontraría adsorbido entre la primera capa de Si y la segunda de O, en la zona de la diagonal de la celda en la que no hay O en la segunda capa, cerca del sitio B1. La energía de adsorción es de 4.62 eV, e implica una ligera reconstrucción de la superficie, sobre todo del Si del centro de la celda. La distancia entre los dos Si de la primera capa es de 4.712 Å. La distancia entre el Si y el O adsorbido es de 1.578 Å y el ángulo que forma con la normal a la superficie es $\theta=99.3^\circ$. Este al mínimo se asemeja al T1' DFT (ver Tabla 4.4), pero aquí la reconstrucción del *slab* no es tan fuerte ni el mínimo tan estable. Finalmente, el cálculo de las frecuencias de vibración (984.3, 425.4, 195.2 cm⁻¹) verifican que T1' es un mínimo.

En la Figura 4.11 se muestran varios cortes 2D de la SEP1 para varios valores de Z_O , bariendo la posición del O (X_O , Y_O) dentro una celda unidad y manteniendo el *slab* fijo en su posición de equilibrio empírico. Las curvas de nivel de la Figura 4.11 están dadas a intervalos de 0.5 eV. De estos cuatro cortes 2D observamos que:

- Para $Z_O=-0.5$ Å, la interacción del átomo de oxígeno con los átomos del *slab* es repulsiva prácticamente en toda la celda.
- Para $Z_O=0.5$ Å la interacción empieza a crecer en la diagonal de la celda, sobre todo en las zonas cercanas al B1 (Figura 4.9). El potencial es totalmente repulsivo en las zonas del T1.
- Para $Z_O=1$ Å la interacción crece en la zona de la diagonal, ya que podríamos pensar que el átomo de O para esta Z_O prefiere estar inclinado sobre el T1 (encima es totalmente repulsivo) o formar un B1, aunque esta información DFT no está incluida dentro de la SEP1 y el *slab* lo estamos manteniendo fijo.
- Para $Z_O=1.56$ Å ya se aprecia la existencia del mínimo T1 sobre los Si de los cuatro vértices de la celda y el Si del medio.

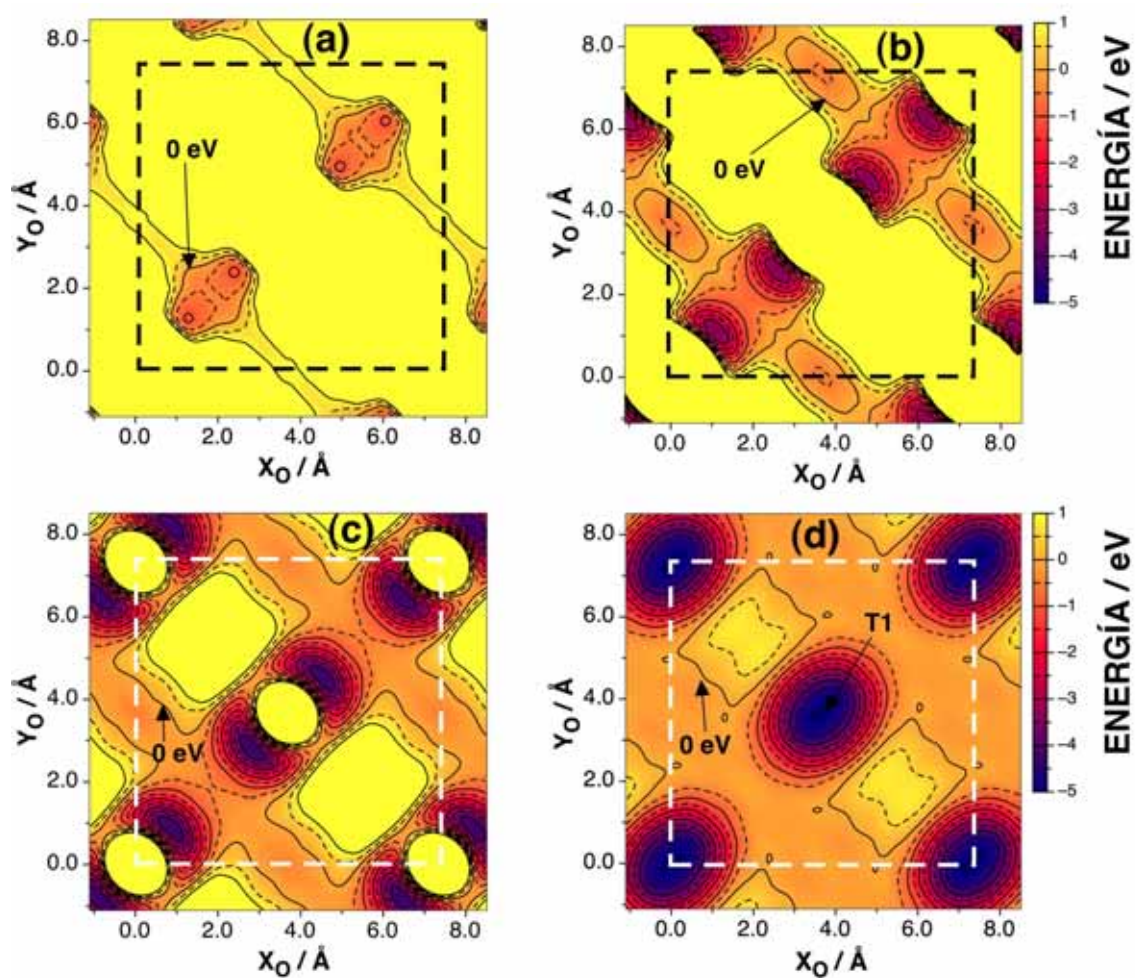


Figura 4.11: Cortes 2D de la SEP1 a Z_O fija para el slab rígido a su geometría de equilibrio empírico (sin O). (a) $Z_O = -0.5 \text{\AA}$; (b) $Z_O = 0.5 \text{\AA}$; (c) $Z_O = 1 \text{\AA}$ y (d) $Z_O = 1.56 \text{\AA}$. Las curvas de nivel están dadas a intervalos de 0.5 eV.

4.2.2. SEP2

Una segunda SEP basada en un mayor número de datos DFT y en el método CRP²⁷ ha sido construida para mejorar la SEP1, de manera que realmente incluya el término de interpolación I^{3D} (ec. 4.7), despreciado en la SEP1. Debido a que la interacción de O con β -cristobalita (100) muestra una superficie muy corrugada, ya que la energía de interacción depende mucho de la posición del O sobre la celda como se ve en la Figura 4.10, el empleo del método CRP comporta importantes dificultades para el sistema aquí estudiado en comparación con las aplicaciones previas del mismo hechas principalmente en superficies metálicas menos corrugadas. El proceso de interpolación se vuelve más complicado y requiere una labor más artesanal en su programación informática.

En total se han calculado unos 3400 puntos DFT distribuidos en una malla uniforme (aprox. $\Delta X_O = \Delta Y_O = 0.4 \text{ \AA}$) de la celda unidad (Figura 4.12) para diferentes valores de Z_O ($\Delta Z_O = 0.25 \text{ \AA}$ con $-1 \leq Z_O \leq 3 \text{ \AA}$). Los 3400 puntos incluyen los dos estados de espín (singulete y triplete) para cada geometría (X_O, Y_O, Z_O). Se han seleccionado las energías menores en cada caso para construir una SEP fundamental.

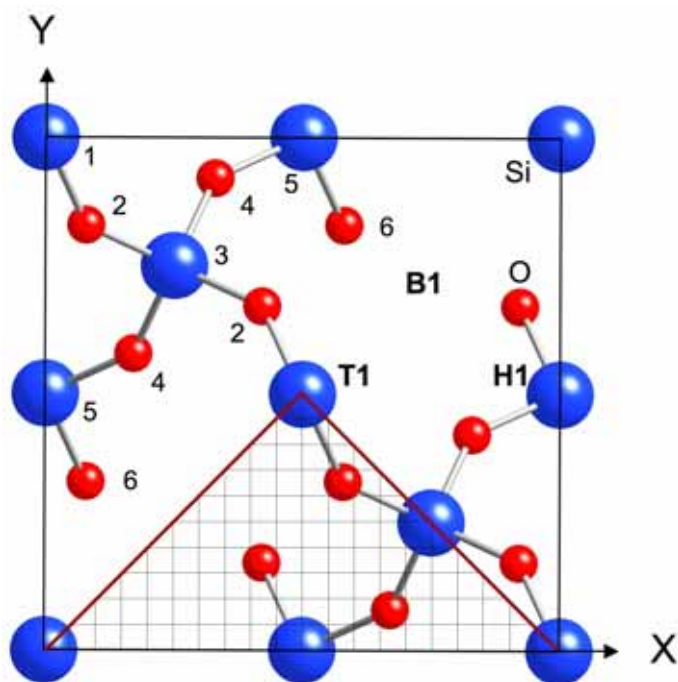
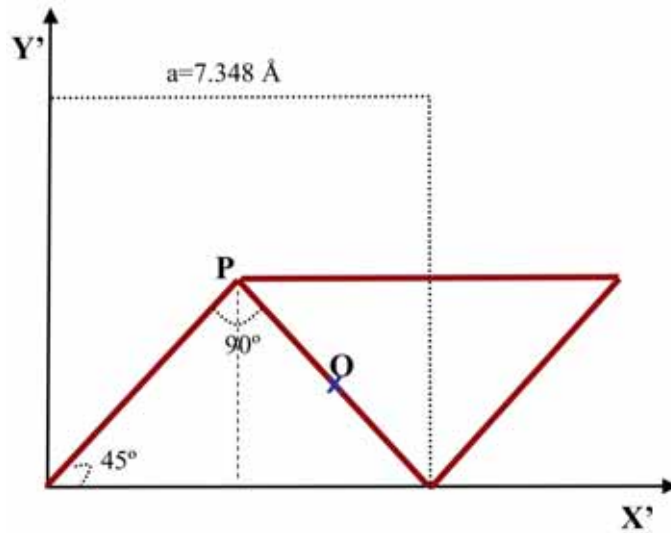


Figura 4.12: Malla de puntos usada para la construcción de la SEP2.

Aprovechando la simetría de la celda (Figura 4.13) se pueden obtener los restantes puntos de la celda cuadrada. De hecho se ha trabajado con la mitad de la celda oblicua (grupo plano: $p2$). Esta celda es invariante por inversión a través del punto O, y permite generar el segundo triángulo, y por la inversión sobre el punto P se genera toda la celda cuadrada (Figura 4.13).

Figura 4.13: *Propiedades de la celda unidad.*

La interpolación 3D se ha realizado partiendo de los puntos DFT (ec. 2.76) transformando previamente la malla de puntos de la celda oblicua (X, Y) a una malla rectangular (X', Y') (cuadrada en este caso particular), a través del siguiente cambio de coordenadas:

$$X' = X - Y; Y' = 2Y \quad (4.8)$$

para poder usar una subrutina estándar de *splines* cúbicos.

Con la función I^{3D} también se han extrapolado los datos iniciales en algunas geometrías (p. ej., a Z_O grandes) donde los cálculos DFT no convergieron o se obtuvieron valores incorrectos.

El cálculo de la energía potencial (SEP2) para una posición del O (X_O, Y_O, Z_O) sobre la celda no rígida se obtendrá sumando los dos términos (ec. 2.71):

$$V_{SEP2}(X_O, Y_O, Z_O; \{R_{ij}\}) = V^{O-slab}(X_O, Y_O, Z_O; \{R_{ij}\}) + V^{slab}(\{R_{ij}\}) \quad (4.9)$$

donde $\{R_{ij}\}$ indica todas las distancias internucleares entre dos átomos ij cualesquiera del *slab*. El término V^{O-slab} se obtiene de la interpolación (I^{3D}) sumando los potenciales de pares (construidos como en la SEP1) para la configuración $\{R_{ij}\}$ del *slab*,

$$V^{O-slab}(X_O, Y_O, Z_O; \{R_{ij}\}) = I^{3D}(X_O, Y_O, Z_O; \{R_{ij}\}_{eq}) + \sum_{i=1}^{N_{Si}} V_{SiO}(R_{Oi}) + \sum_{j=1}^{N_O} V_{OO}(R_{Oj}) \quad (4.10)$$

y el término V^{slab} se calcula según la ec. 4.5. En esta expresión hemos asumido que el término de interpolación (I^{3D}) es válido para cualquier geometría del *slab* cercana al equilibrio, de manera que la contribución de la distorsión de la geometría del *slab* a la energía total se realiza a través de los potenciales de pares y del potencial V^{slab} .

Para comprobar el comportamiento de la nueva superficie hemos calculado las curvas DFT en varias posiciones sobre la celda unidad (Figura 4.9) que no han sido incluidas en la base de datos de la interpolación (salvo T1 y S2), y las hemos comparado con las curvas de la SEP2. La diferencia entre la Figura 4.10 y la Figura 4.14 es relevante a nivel cuantitativo, ya que en la primera, la SEP1 sólo era capaz de dar un buen comportamiento cualitativo, en cambio, en la SEP2 los errores cometidos son menores que 0.1 eV para Z_O positivas (el cero en la coordenada Z_O se ha tomado en la primera capa de la superficie, que corresponde a la primera capa de Si) y el error es ≥ 0.5 eV para Z_O negativos (dentro la superficie), que son las zonas más repulsivas en las que el error cometido será menos relevante.

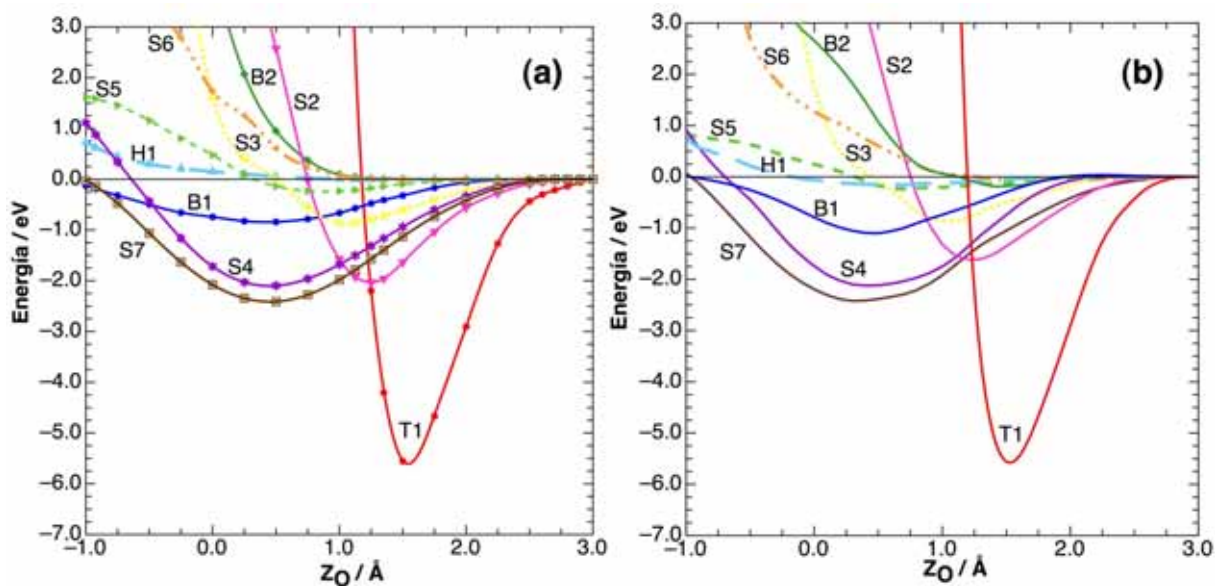


Figura 4.14: Curvas de energía V^{O-slab} (a) a nivel DFT y (b) a partir de la SEP2 para el slab en su geometría de equilibrio DFT.

Se ha caracterizado la SEP2 buscando mínimos y caminos de mínima energía con el programa ATOMSLAB. Se ha localizado el mínimo T1 algo inclinado ($d_{O_{ad}Si}=1.560$ Å, $\theta=6.3^\circ$ y $\varphi=-56.7^\circ=236.7^\circ$) con una $E_{ad}=5.00$ eV. Las frecuencias de vibración (833.9, 331.8 y 171.6 cm^{-1}) corroboran que T1 es un mínimo.

También hemos encontrado el mínimo de adsorción T1' donde se encontraría absorbido entre la primera capa de Si y la segunda de O, en la zona de la diagonal de la celda en la que no hay O en la segunda capa. La energía de adsorción es de 7.10 eV e implica una importante reconstrucción de la superficie, sobre todo del Si del centro de la celda. La distancia entre el Si de la primera capa (más cercano) y el O adsorbido $d_{O_{ad}Si}$ es de 1.551 Å, el ángulo $\langle SiO_{ad}Si$ es de 111.6° , el ángulo que forma con la normal a la superficie es $\theta=112.6^\circ$, el ángulo $\varphi=-76.8^\circ=256.8^\circ$, la distancia entre los átomos de Si de la primera capa toma valores entre 4.532-4.551 Å y la coordenada $Z_{O_{ad}}=-0.595$ Å. Es un mínimo muy parecido al T1' DFT (ver Tabla 4.4), pero ahora penetra dentro la superficie. Finalmente, el cálculo de las frecuencias de vibración (1197.7 , 581.0 y 262.3 cm^{-1}) verifican que T1' es un mínimo. Las diferencias observadas entre las propiedades obtenidas en el mínimo T1' a nivel DFT y el de la SEP2 se deben al hecho de que la superficie de energía potencial sólo contiene información DFT calculada man-

teniendo fija la geometría del *slab*. Aún así, la SEP2 es capaz de reproducir bastante bien este mínimo con bastante acuerdo. Por otro lado, para el estudio de la difusión interna del O dentro de la superficie, serían necesarios otros cálculos a nivel DFT para tener un mejor ajuste del mínimo T1'. De hecho, trabajos previos sobre el O atómico o molecular con SiO₂^{82,93} o SiO₂/Si^{81,94,95} muestran la tendencia del átomo o molécula a penetrar dentro de la superficie. Así, una configuración peroxo formando el enlace Si-O-O-Si parece ser la configuración atómica^{81,82,96} más estable dentro la región SiO₂, mientras que una estructura de doble puente Si-O-Si es la configuración más estable para los iones de O (p. ej., O⁻ y O²⁻⁹³).

Además de la localización de los mínimos también se ha localizado (Figura 4.15) el estado de transición de difusión que permite pasar del mínimo T1 al T1'. A nivel DFT se encontró un TS con una pequeña barrera de 0.16 eV y con la geometría que se muestra en la Tabla 4.4. Ahora con la finalidad de localizar este estado de transición se ha hecho un diagrama en dos dimensiones, variando θ y φ desde: $0^\circ < \theta < 120^\circ$ y $235^\circ < \varphi < 260^\circ$, ya que son los valores extremos que toman los mínimos T1 y T1', dejando fija la distancia $d_{O_{ad}Si}$ calculando el valor medio de ambos mínimos ($d_{O_{ad}Si} = 1.556 \text{ \AA}$). En la Figura 4.15 se aprecia un estado de transición para valores cercanos a $\varphi = 254^\circ$ y $\theta = 50^\circ$. Finalmente, se ha optimizado este estado de transición y se ha obtenido una geometría de: $d_{O_{ad}Si} = 1.556 \text{ \AA}$, $d_{SiSi} = 4.676 \text{ \AA}$, $Z_{O_{ad}} = 1.005 \text{ \AA}$, $\theta = 49.8^\circ$ y $\varphi = 254.2^\circ$, y una energía de 4.22 eV, de manera que la barrera de difusión es de 0.78 eV, con frecuencias de vibración de 481.3, 247.1 y 329.9i cm⁻¹. Por tanto, este TS difiere bastante del obtenido a nivel DFT, pero cualitativamente los tres puntos estacionarios se parecen, a pesar de no haber introducido la relajación del *slab* en la construcción de la superficie de energía potencial. No obstante, en el estudio de la dinámica de O(³P) con β -cristobalita cabe esperar que no tenga ninguna influencia en los resultados.

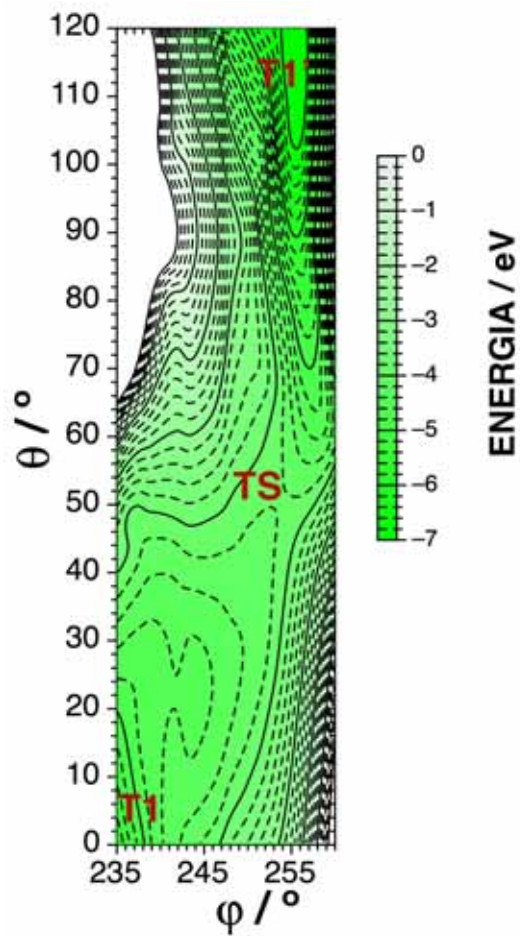


Figura 4.15: Corte 2D (ϕ, θ) entre el mínimo $T1$ y $T1'$, que permite la localización del estado de transición de difusión entre ambos mínimos. Las curvas de nivel están dadas cada 0.2 eV.

En la Figura 4.16 se presentan varios cortes 2D de la SEP2 para varias Z_O fija barriendo la posición del O (X_O , Y_O) dentro una celda unidad y manteniendo el *slab* fijo en su posición de equilibrio.

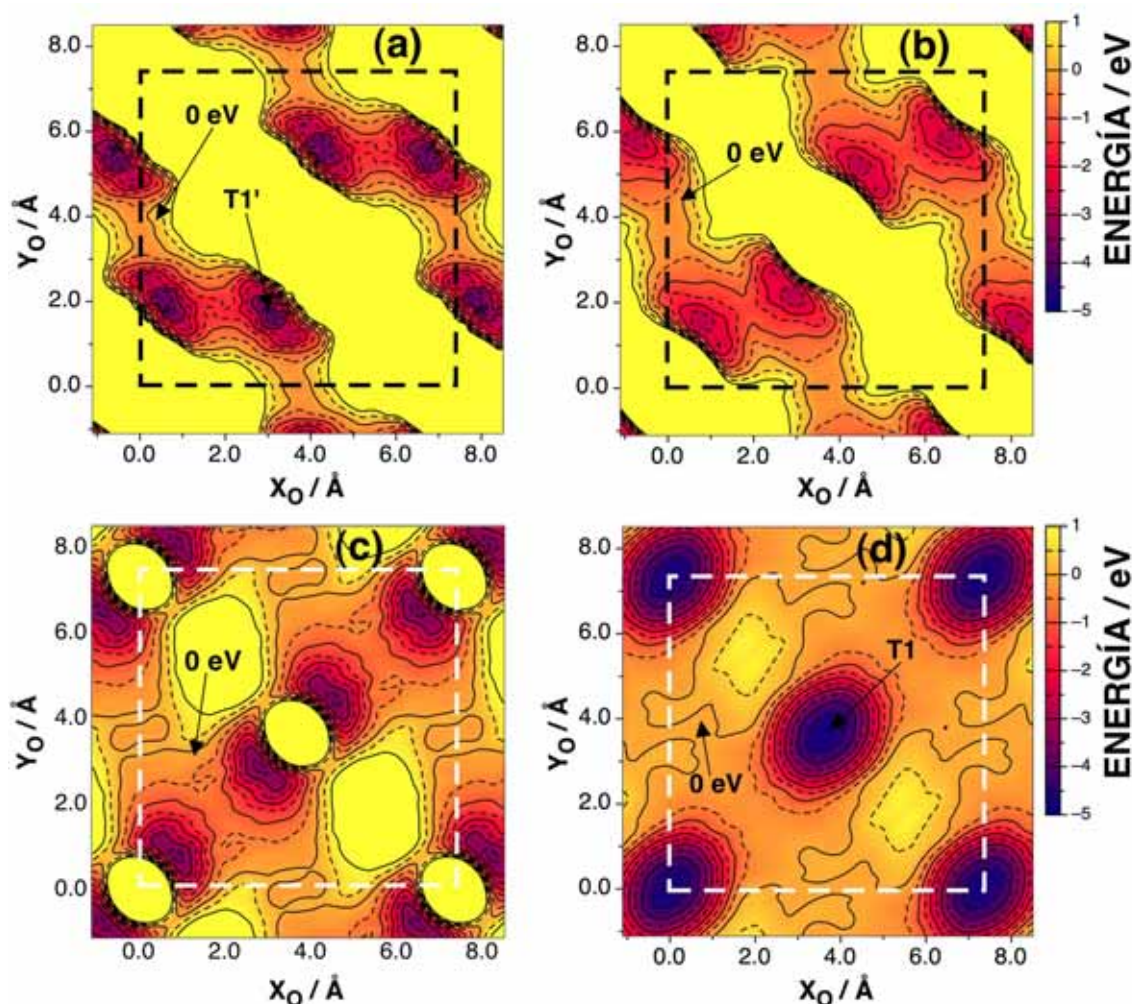


Figura 4.16: Cortes 2D de la SEP2 a Z_O fija para (a) $Z_O = -0.5 \text{ \AA}$, (b) $Z_O = 0.5 \text{ \AA}$, (c) $Z_O = 1 \text{ \AA}$ y (d) $Z_O = 1.56 \text{ \AA}$. Las curvas de nivel están dadas a intervalos de 0.5 eV .

De los cuatro cortes 2D podemos observar que:

- Para $Z_O = -0.5 \text{ \AA}$, la interacción del átomo de oxígeno con los átomos del *slab* es repulsiva sobre el T1, pero observamos unos pozos atractivos en la de la diagonal de la celda donde no hay segunda capa de oxígenos (Figura 4.9), lo que indica que en esta SEP2 el átomo es estable dentro de estos huecos, y que justifica el mínimo de adsorción T1'. La diferencia energética se debe a que en estos cortes 2D se mantiene la superficie fija en su posición de equilibrio.
- Para $Z_O = 0.5 \text{ \AA}$ la atracción en la diagonal de la celda no es tan fuerte como en $Z_O = -0.5 \text{ \AA}$. El potencial es totalmente repulsivo en las zonas del T1.

- Para $Z_O=1$ Å se empieza a ver el mínimo T1 si bien a esa distancia aún es repulsivo.
- Para $Z_O=1.56$ Å ya se observa bien el mínimo (T1) sobre los Si de los cuatro vértices de la celda y el Si del medio.

4.2.3. Comparación entre la SEP1 y SEP2

De ambas superficies de energía potencial que hemos construido para la interacción O/SiO₂ podemos decir que:

- Con la SEP1 solamente tenemos la información DFT de la interacción V^{O-slab} en los sitios T1 y S2, pero nos permitirá realizar un estudio previo de la dinámica de la colisión atómica sobre β -cristobalita(100) mediante trayectorias clásicas ⁹⁷.
- Con la SEP2 tenemos una representación "exacta" del potencial para la interacción del oxígeno con el *slab* en su posición de equilibrio ya que tenemos la información DFT (aprox. 1700 puntos) sobre la interacción V^{O-slab} en toda la celda. Con esta segunda superficie también se realizará un estudio de la dinámica de la colisión atómica sobre β -cristobalita(100) mediante trayectorias clásicas ⁹⁸.
- En ambas SEPs las variaciones de la interacción V^{O-slab} cuando los átomos del *slab* se mueven de sus posiciones de equilibrio, se calculan a partir de los potenciales de pares (ec. 4.7 ó ec. 4.10).
- En la SEP1 hemos obtenido un mínimo de adsorción equivalente al T1, con una relajación del *slab* despreciable. En cambio, en la SEP2 encontramos además de este mínimo (T1), también un segundo mínimo (T1') donde el átomo de O queda absorbido dentro la superficie y se estabiliza entre la primera y la segunda capa. Cabe esperar que este mínimo favorezca la penetración (absorción) del O en el *slab* como se verá en el estudio dinámico.
- Ambas SEPs permiten el estudio de la interacción O- β -cristobalita para valores de $Z_O \geq -1$ Å. Para penetraciones mayores habrá que introducir mejoras en las mismas.

4.3. Dinámica del proceso de colisión de O con β -cristobalita

4.3.1. Condiciones iniciales del tratamiento clásico

Hemos realizado un estudio de la dinámica del proceso de *sticking* (definido como la suma de la adsorción sobre la superficie más la absorción o penetración) y reflexión de oxígeno atómico sobre la superficie de la β -cristobalita(100), mediante el método de trayectorias clásicas. Este estudio ha sido realizado para varias energías de colisión del átomo incidente $0.1 \leq E_i \leq 1.1$ eV y para temperaturas de la superficie en el intervalo: $300 \leq T_S \leq 1100$ K. Para reproducir el efecto de la temperatura en la superficie hemos trabajado con las posiciones de los átomos del *slab* en equilibrio según el potencial empírico, con nueve capas, empezando con una de Si y alternando con O. Hemos usado una celda 2x2, que contiene un total de 104 átomos, con un parámetro $a=7.348$ Å para la celda unidad 1x1. Hemos fijado los átomos de la última capa a unos osciladores (para evitar traslaciones) y se ha aplicado el método GLO³⁹ explicado en la Sección 2.6.2. Las velocidades iniciales de los átomos del *slab* se generan aleatoriamente de manera que reproduzcan una distribución gaussiana de velocidades característica de una distribución Maxwell-Boltzmann a la temperatura T_S considerada. Con dicha distribución se puede expresar la energía total promedio de los átomos del *slab* de acuerdo con la ecuación (ec. 2.87). La termalización se consigue muy rápidamente y se mantiene durante todo el tiempo de integración, tal como se muestra en la Sección 2.6.2. Una vez seleccionada una energía de colisión inicial para el átomo de O y una T_S , se procede a integrar las ecuaciones de movimiento de Hamilton (ec. 2.81), tal como se ha indicado en la Sección 2.6.1.

La posición inicial del átomo de O (X_O, Y_O) se elige al azar de un muestreo uniforme de la celda unidad 1x1, por tanto, el recubrimiento final será $\Theta = \frac{1}{4}$. En la dirección perpendicular Z_O se parte de una distancia grande tal que la interacción del átomo con la superficie es nula (4-6 Å). La colisión del O con el *slab* ha sido estudiada para diferentes ángulos de incidencia. Este se define como el ángulo (θ_i) mínimo entre el vector velocidad del O y el vector normal a la superficie. En particular, hemos estudiado la incidencia normal $\theta_i=0^\circ$ y un ángulo intermedio, $\theta_i=45^\circ$.

El número total de trayectorias N_T iniciales usado ha sido previamente optimizado en las distintas condiciones estudiadas de E_i , T_S y θ_i para tener errores estadísticos en las probabilidades < 1 % (p. ej., $N_T=1000-5000$).

Se han usado valores de t_{max} de 5 a 10 ps, para confirmar que los resultados estaban convergidos. La clasificación de los diferentes procesos de colisión o canales al finalizar las trayectorias se ha realizado de acuerdo a los criterios descritos en la Sección 2.6.4.

4.3.2. Resultados de la dinámica usando la SEP1

Hemos calculado las probabilidades de *sticking* y de reflexión variando las condiciones iniciales de E_i , T_S y θ_i . Así, para una T_S fija a 500 K hemos variado la E_i desde 0.1 a 1 eV, para $\theta_i=0^\circ$ y 45° , y para $E_i=0.1$ y 1 eV fijas, hemos variado T_S desde 300 a 1100 K, para $\theta_i=0^\circ$ y 45° .

En la Figura 4.17(a) hemos representado la probabilidad de adsorción y reflexión para T_S fija en 500 K en función de varias energías de colisión, mientras que en la Figura 4.17(b) se da la variación con T_S para $E_i=0.1$ y 1 eV. Las probabilidades de *sticking* en ambos casos son mucho más grandes ($\sim 85-98$ %) que las de reflexión. Se observa el mismo comportamiento para ambos ángulos de incidencia, pero la probabilidad de adsorción es ligeramente superior cuando

la incidencia es no normal ($\theta_i=45^\circ$). La probabilidad de *sticking* disminuye al incrementar E_i , ya que la transferencia de energía requiere tiempo, por tanto, cabe esperar que S_0 sea mayor a E_i bajas, porque al aumentar la energía de colisión el átomo se puede escapar. En la Figura 4.17(b) se observa un comportamiento típico: la probabilidad de *sticking* disminuye al aumentar la temperatura de la superficie, ya que los movimientos de los átomos alrededor de su posición de equilibrio, incrementan con la temperatura, hecho que favorece a la desorción del átomo adsorbido, aumentando por tanto el canal inelástico o la penetración de los átomos dentro de la superficie.

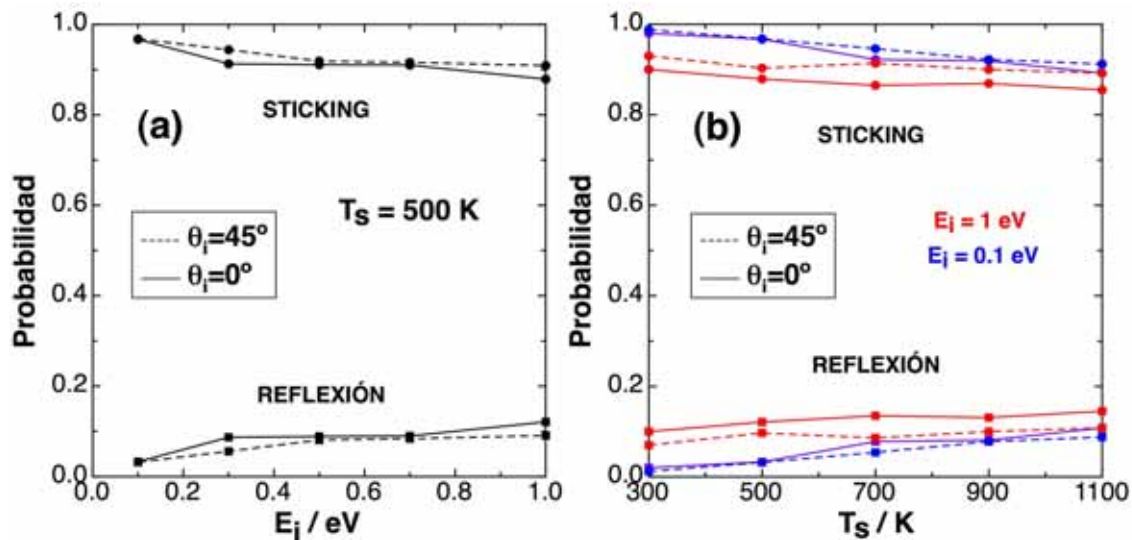


Figura 4.17: Probabilidades de *sticking* y reflexión (SEPI) para $\theta_i=0^\circ$ y 45° para (a) $T_s=500$ K variando E_i y (b) $E_i=0.1$ y 1 eV, variando T_s .

En la Figura 4.18 representamos las probabilidades de *sticking* comparándolas con modelos simples de gas-superficie (Apéndice A). Mostramos el comportamiento según el modelo HCM⁹⁹, en el que se supone que un átomo choca con una superficie, la cual se aproxima como un cubo con masa efectiva ($m_c=266$ uma, masa optimizada). Hemos ajustado también el comportamiento obtenido según el modelo de Baule¹⁰⁰, que permite introducir el efecto del ángulo de incidencia, a diferencia del modelo HCM. Hemos aplicado ambos modelos usando una E_{ad} fija en 5.21 eV. El modelo de Baule reproduce bastante bien nuestros resultados de trayectorias respecto a la variación con E_i y θ_i . Si ajustamos la dependencia de la probabilidad de *sticking* con $E_i \cos^n \theta_i$ obtenemos $n \sim 0$, resultado que corresponde a una superficie muy corrugada (Figura 4.10(a)), en la que la probabilidad de *sticking* en función de E_i , casi no cambia al variar θ_i , por tanto, se cumple el *total energy scaling*).

En la Figura 4.19(a) se han diferenciado los dos canales que constituyen el mecanismo de *sticking*, la adsorción pura y la penetración o absorción. Tal como se puede observar el mecanismo de adsorción es el más importante, ya que aunque el mecanismo sea directo, la superficie sólo es atractiva sobre los átomos de Si (favoreciendo la adsorción sobre la superficie), en cambio, en los huecos es una superficie muy repulsiva (desfavoreciendo la penetración). Por tanto, el comportamiento global viene marcado por el de la adsorción pura, y ésta cuando la energía de colisión del átomo incidente aumenta, disminuye, ya que el O tiene demasiada energía y es capaz de escaparse, en cambio, la penetración aumenta con E_i , porque el O llega más rápidamente

a los huecos y ya no puede escapar de ellos, pero como es un mecanismo poco predominante, el *sticking* total disminuye con la energía de colisión. En el modelo HCM, la probabilidad de *sticking* decrece con T_S , en ambas E_i (con $m_c=266$ uma y $E_{ad}=5.21$ eV), resultado que concuerda con nuestros resultados y la probabilidad es máxima para menores E_i . En la Figura 4.19(b) se ha representado la probabilidad de *sticking* en función de T_S donde se han diferenciado la adsorción pura de la absorción o penetración. Se observa como la probabilidad de adsorción (pura) disminuye con la temperatura, pues al incrementar la temperatura en la superficie, incrementan también las fluctuaciones térmicas y el movimiento de los átomos, hecho que favorece el canal inelástico, o bien la penetración de los átomos dentro de la superficie.

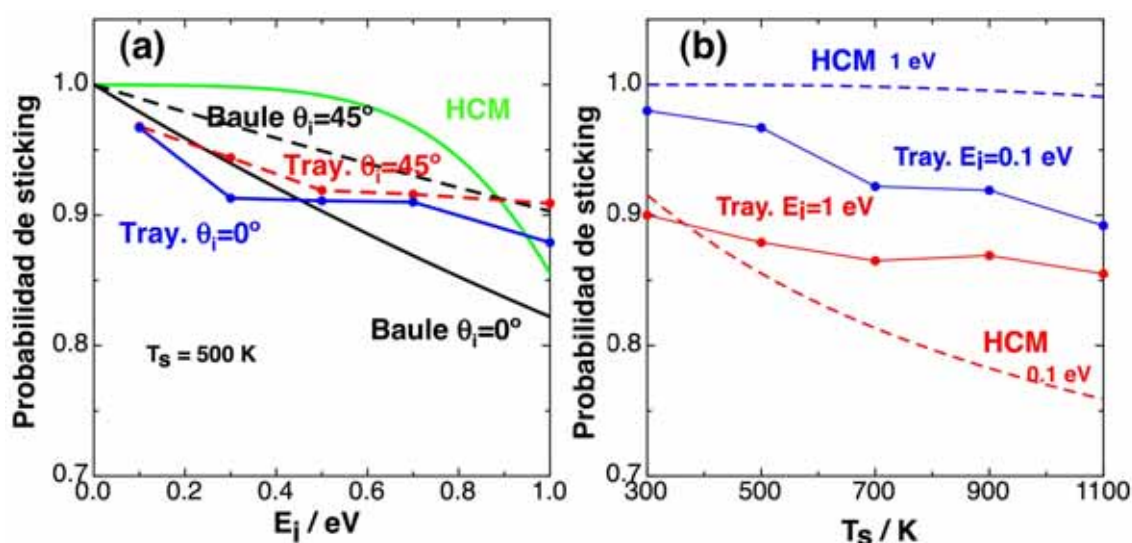


Figura 4.18: Probabilidades de sticking (*SEPI*) comparadas con los modelos HCM y de Baule para (a) $T_S=500$ K, $\theta_i=0^\circ, 45^\circ$ variando E_i , (b) $E_i=0.1$ y 1 eV, $\theta_i=0^\circ$ variando T_S .

Hemos calculado también el coeficiente inicial de *sticking* térmico de oxígeno sobre β -cristobalita, tomando la misma temperatura para el O incidente y para la superficie ($T_S=T_O$). En la Figura 4.20 mostramos nuestros resultados y los comparamos con valores indirectos derivados de datos experimentales a partir de modelos cinéticos para recombinación de O sobre RCG, o sílice pura⁶. Como podemos observar, la diferencia entre ambas curvas es apreciable, ya que nuestros resultados sobre β -cristobalita dan valores mucho más grandes que en los modelos, aunque el comportamiento decreciente con la temperatura es coincidente. Se puede explicar esta diferencia por la estructura empleada: sílice cristalina o amorfa, la cara usada, ... y sobre todo la energía de adsorción usada, pues en dichos modelos es de 3.5 eV, que es mucho menor que la E_{ad} de 5.21 eV sobre Si en la SEP1. Además, existen otros modelos que usan una expresión simple de $S_0(T)$ basada en la teoría del estado de transición que tiende a dar valores muy pequeños de S_0 , ya que sólo depende de las ν_i paralelas del mínimo como hemos podido comprobar⁸⁷. Por tanto, el tratamiento mediante dinámica clásica de trayectorias con una buena SEP analítica o interpolada, es un método teórico más preciso, que permite obtener una expresión de $S_0(T)$ más fiable.

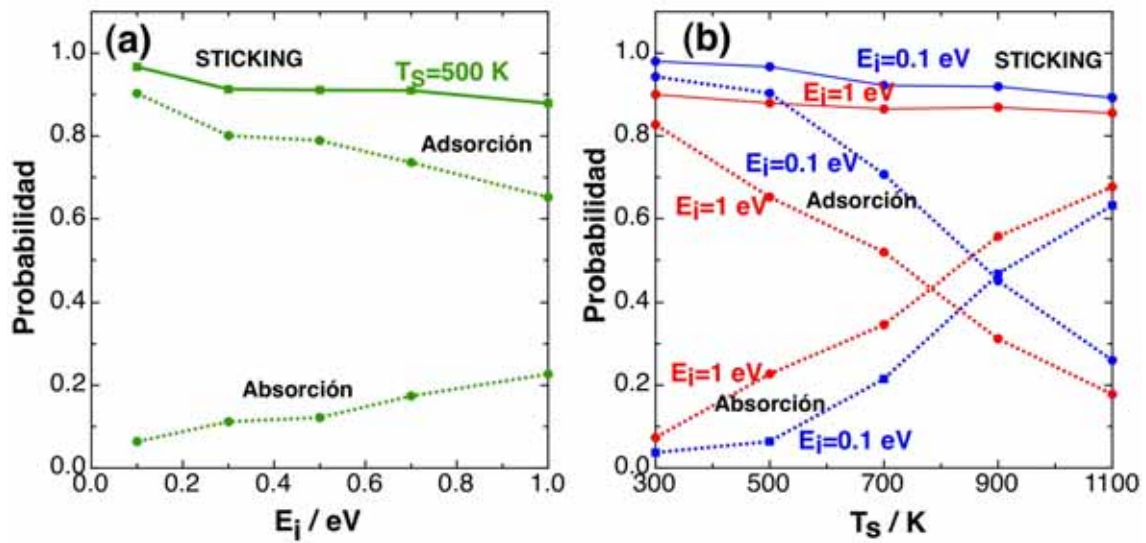


Figura 4.19: Probabilidades de sticking ($SEP1$) diferenciando el sticking total (línea continua) de los dos mecanismos que lo constituyen, el de adsorción pura del de absorción (líneas a puntos) para (a) $T_S = 500$ K, $\theta_i = 0^\circ$ variando E_i , (b) $E_i = 0.1$ y 1 eV, $\theta_i = 0^\circ$ variando T_S .

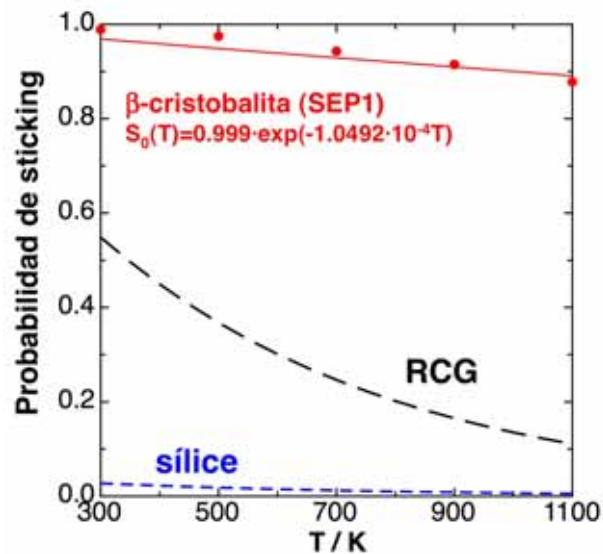


Figura 4.20: Coeficiente inicial de sticking térmico de oxígeno sobre β -cristobalita ($SEP1$) $\theta_i = 0^\circ$ comparado con modelos cinéticos⁶ sobre RCG y sílice pura.

En la Figura 4.21(a) hemos analizado la energía total promedio del átomo de oxígeno (calculada con todas las trayectorias que no se reflejan) en función del tiempo de colisión para una temperatura fija y tres energías de colisión. Observamos como la disipación de la energía durante la colisión atómica con la superficie es muy rápida para todas las condiciones iniciales, y lo hace más rápidamente el átomo que tiene más E_i (porque llega antes a la superficie). De hecho, en menos de 0.5 ps el átomo pierde toda su energía cinética y siente la atracción de la superficie, quedándose atrapado en el pozo de potencial correspondiente al mínimo de adsorción T1, con una energía de aproximadamente -5 eV en la SEP1. Por tanto, el proceso de *sticking* es un proceso directo. Este comportamiento se justifica también con el valor promedio de la componente perpendicular Z_O a la superficie (de todas las trayectorias que no se reflejan) en función del tiempo (Figura 4.21(b)), pues como podemos observar, a $t_{col}=0$ ps, $\langle Z_O \rangle = 4 \text{ \AA}$, que es la distancia inicial en la que no hay interacción con la superficie, y a partir de $t_{col}=0.5$ ps, el valor de $\langle Z_O \rangle$ oscila entre 1.0-1.4 \AA , correspondiente al valor de Z_O cuando el átomo queda adsorbido en el sitio T1 ($d_{O_{ad}Si} = 1.559 \text{ \AA}$). El valor promedio es un poco inferior a la $d_{O_{ad}Si}$ en el T1, porque en la dinámica también hay trayectorias que quedan absorbidas, es decir, penetran dentro la superficie ($Z_O < 0$), y estas trayectorias también se tienen en cuenta al calcular el valor promedio. Finalmente, en la Figura 4.21(c) hemos representado el promedio de la distancia recorrida en paralelo sobre la superficie ($\langle R_{\parallel} \rangle$) de todas las trayectorias que no se reflejan. Observamos como pasa de ser cero a oscilar entre 2-2.5 \AA . Este resultado implica que el átomo, después de la colisión permanece cercano al átomo de Si más próximo donde se adsorbe, y no migra, ya que la mitad de la distancia mínima entre Si vecinos dentro la celda unidad es de 2.598 \AA .

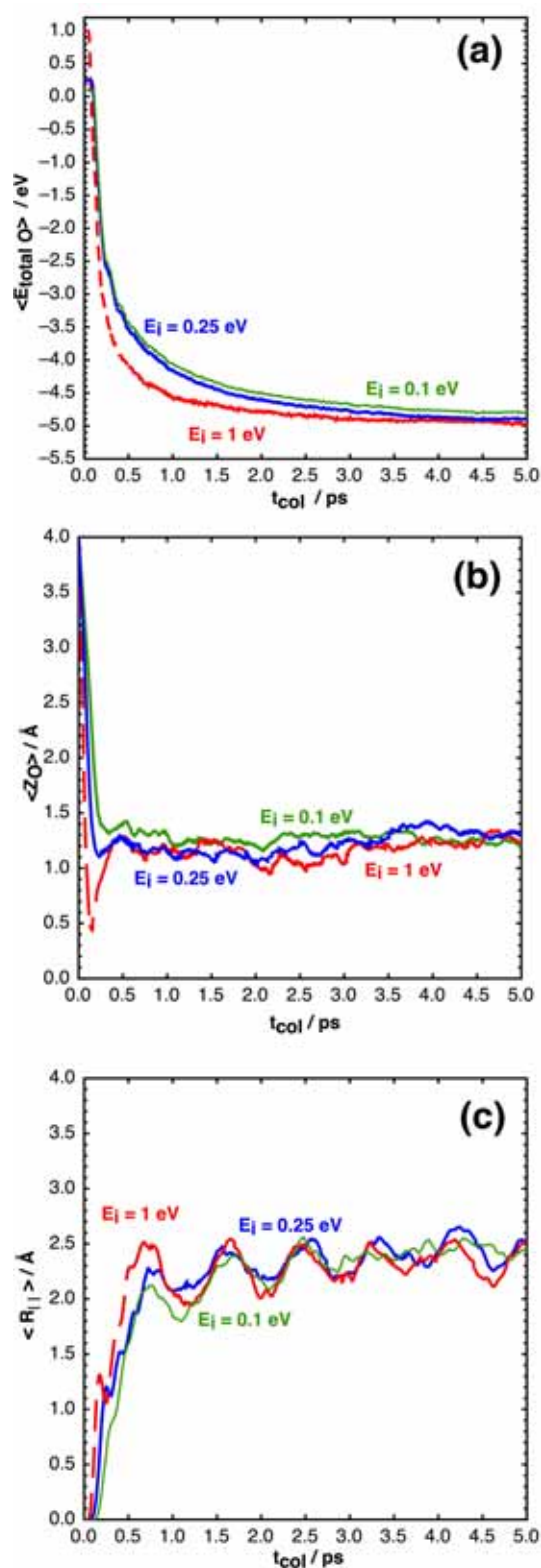


Figura 4.21: Evolución temporal (SEP1) para tres energías de colisión (0.1, 0.25 y 1 eV), $\theta_i=0^\circ$ y $T_s=700$ K de (a) la energía total promedio del O incidente, (b) la coordenada Z_O promedio y (c) desplazamiento paralelo promedio del O a lo largo de la superficie.

A partir de la evolución temporal del promedio de estas magnitudes analizadas ($E_{total O}$, Z_O y $R_{||}$) podemos asegurar que la mayoría de las trayectorias quedan adsorbidas sobre el sitio T1. Además, hemos hecho una estadística de la distancia $R_{||}$ y obtenemos que $\langle R_{||} \rangle$ vale 2.34 Å para $T_S=700$ K, $E_i=1$ eV y $\theta_i=0^\circ$ (Figura 4.22), resultado que concuerda con la evolución temporal indicada, habiendo un 72.7 % de las trayectorias con un valor de $R_{||}$ inferior a 2.598 Å.

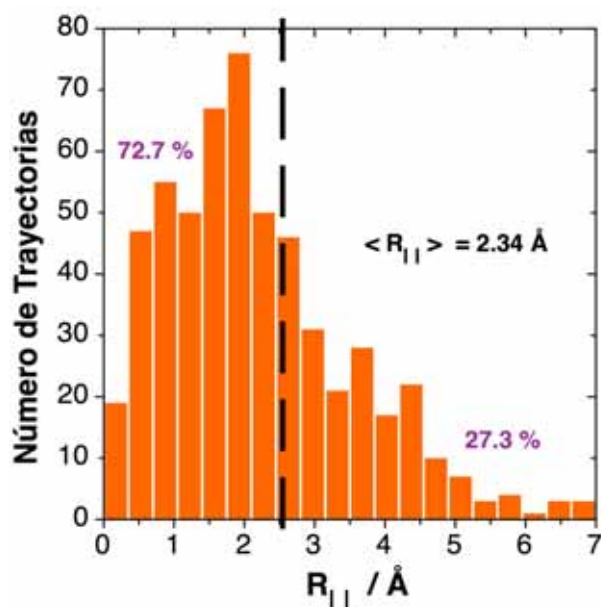


Figura 4.22: Distribución del $R_{||}$ final (SEP1) para $T_S=700$ K, $E_i=1$ eV y $\theta_i=0^\circ$.

Finalmente, hemos representado las posiciones finales de las trayectorias, después de clasificarlas en: reflexión (Figura 4.23(a)), adsorción (Figura 4.23(b)) y absorción (Figura 4.23(c)). Hemos representado con un círculo azul, los átomos de Si, para tener la celda unidad bien definida. Las trayectorias que se reflejan (Figura 4.23(a)) son muy pocas y corresponden a las posiciones (X_O , Y_O) de los huecos (entre los Si de los vértices). La adsorción (Figura 4.23(b)) se da principalmente sobre los Si de la primera capa y la penetración (Figura 4.23(c)) se produce mayormente entre los Si de la diagonal de la celda que no tiene átomos de oxígeno en la segunda capa. Este comportamiento está de acuerdo con la topología de la SEP1 mostrada en las curvas de nivel de la Figura 4.11(d), donde se observa que las zonas energéticamente más atractivas para el O están sobre los Si de la primera capa.

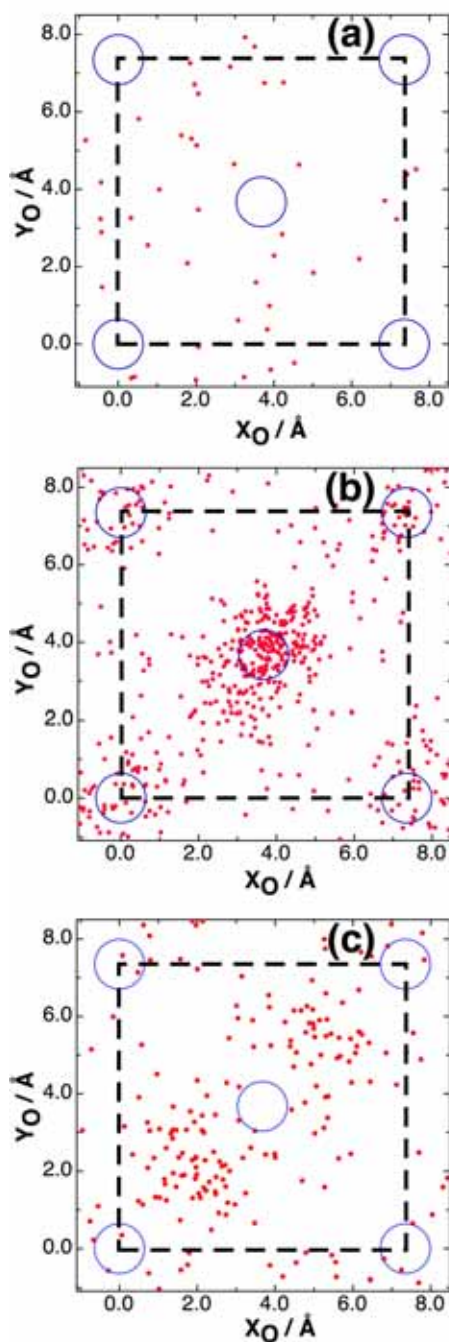


Figura 4.23: Posiciones finales (X,Y) del O sobre la celda unidad (SEPI) para $T_S=700$ K, $E_i=0.1$ eV y $\theta_i=0^\circ$ (a) trayectorias con reflexión, (b) trayectorias con adsorción y (c) trayectorias con absorción o penetración.

Para completar el estudio de la dinámica con esta superficie se ha analizado la evolución temporal de algunas trayectorias con adsorción/absorción y reflexión. Primero, en el caso de la adsorción se ha representado en la Figura 4.24(a) la evolución temporal de la energía potencial del átomo de O y se observa como pasa de 0 eV a tiempo 0 ps (posición de equilibrio y el átomo está lejos de la superficie) hasta que se termina el tiempo de integración y la energía potencial es la correspondiente al mínimo T1 (~ -5.5 eV). En la Figura 4.24(b) se ha representado la evolución temporal de la coordenada Z_O e igual que en el estudio estadístico, este valor pasa de ser 4 Å a aproximadamente 1.6 Å, valor que corresponde a la distancia de adsorción entre el O y el átomo de Si en el mínimo T1.

En el caso de una trayectoria que se refleja se ha representado también la evolución temporal de la energía potencial (Figura 4.25(a)), en la que se observa que es un potencial puramente repulsivo, sobre todo en el momento en que el átomo está más cerca de la superficie. Finalmente, en la Figura 4.25(b) se representa la evolución temporal de Z_O y se observa como la distancia más cercana a la superficie a la que llega el átomo antes del choque inelástico es de 1.6 Å (que corresponde a una fuerte repulsión), y después se aleja de la superficie hasta superar su distancia inicial.

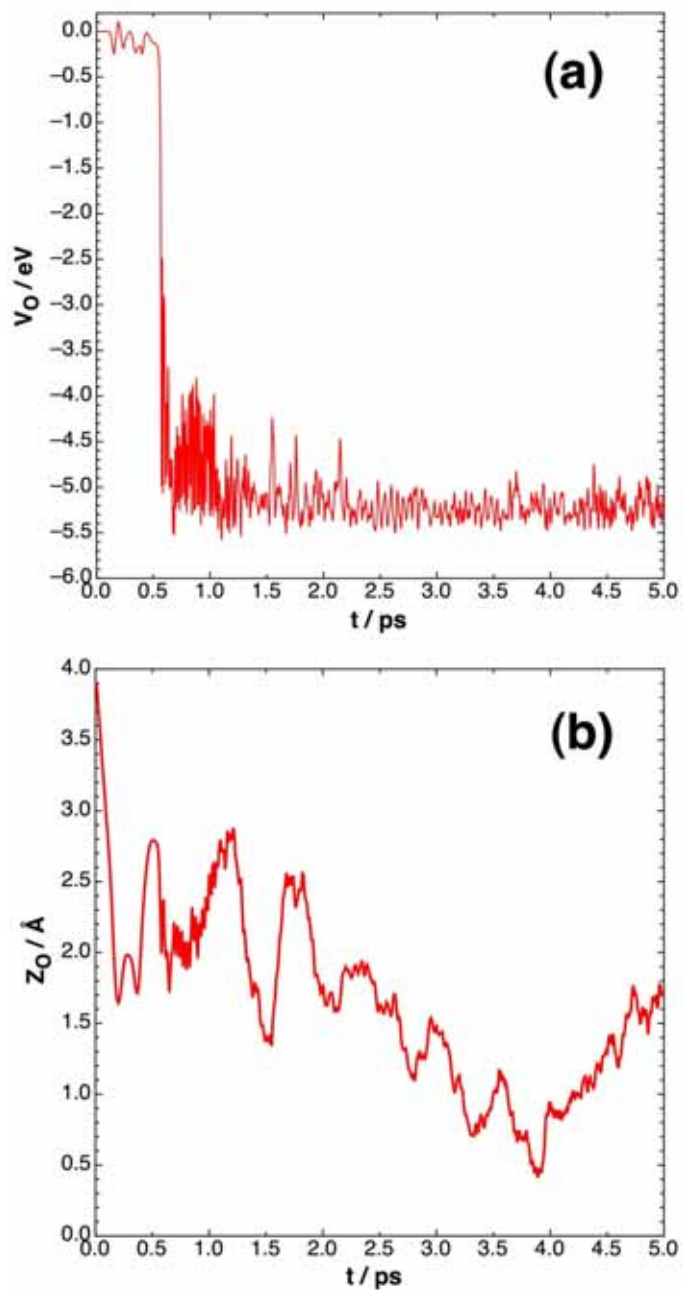


Figura 4.24: Evolución temporal de la energía potencial (a) y de la coordenada Z_O (b) en una trayectoria con adsorción para $T_S=700$ K, $E_i=0.1$ eV y $\theta_i=0^\circ$ (SEP1).

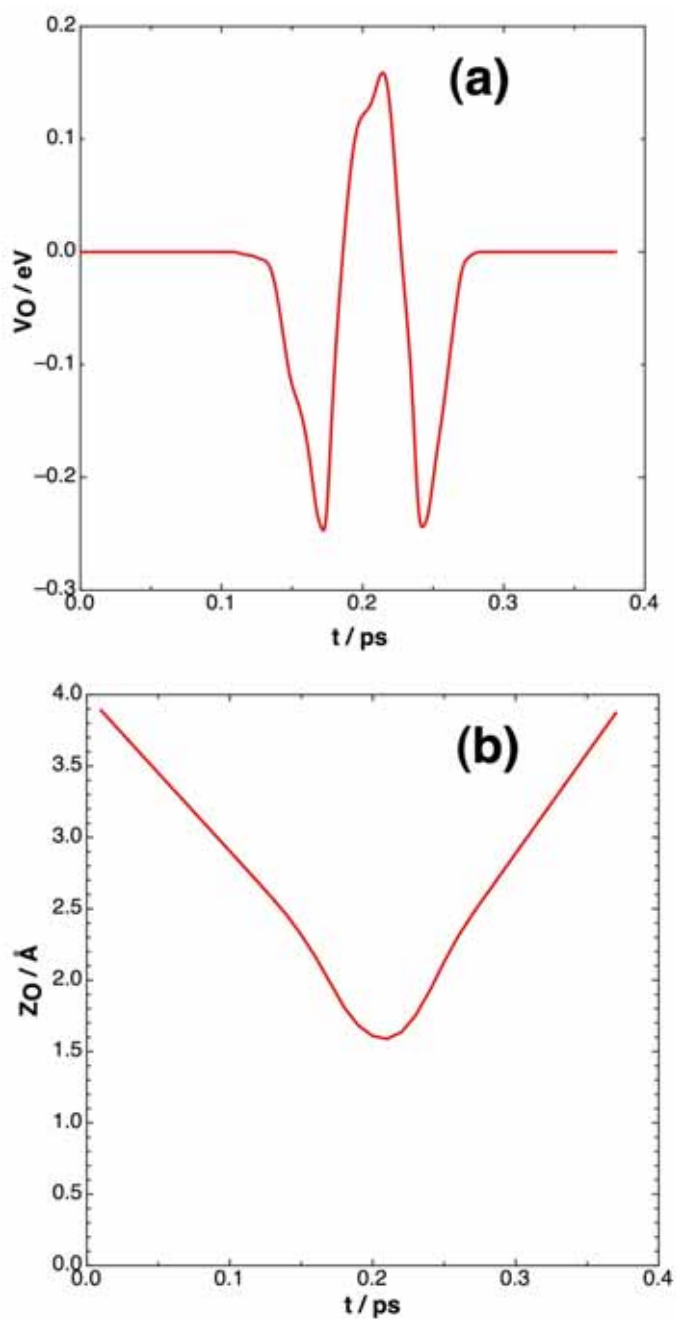


Figura 4.25: Evolución temporal de la energía potencial (a) y de la coordenada Z_O (b) en una trayectoria con reflexión para $T_S=700$ K, $E_i=0.1$ eV y $\theta_i=0^\circ$ (SEP1).

4.3.3. Resultados de la dinámica usando la SEP2

Tal como hemos hecho con la SEP1, ahora vamos a analizar los resultados de la dinámica empleando la SEP2 mediante cálculos de trayectorias clásicas, calculando las probabilidades de *sticking* y de reflexión variando las condiciones iniciales de E_i , T_S y θ_i .

En la Figura 4.26(a) hemos representado la probabilidad de *sticking* y reflexión para T_S fija a 500 K en función de varias energías de colisión del átomo incidente. En la Figura 4.26(b) hemos fijado dos E_i (0.1 y 1 eV) y variando T_S desde 300 a 1100 K. Tal como vimos en la SEP1 la probabilidad de *sticking* es mucho más grande ($\sim 90-98\%$) que la de reflexión. En dichas condiciones iniciales el efecto del ángulo de incidencia es prácticamente despreciable, resultado que corresponde a una superficie muy corrugada (Figura 4.10(a)).

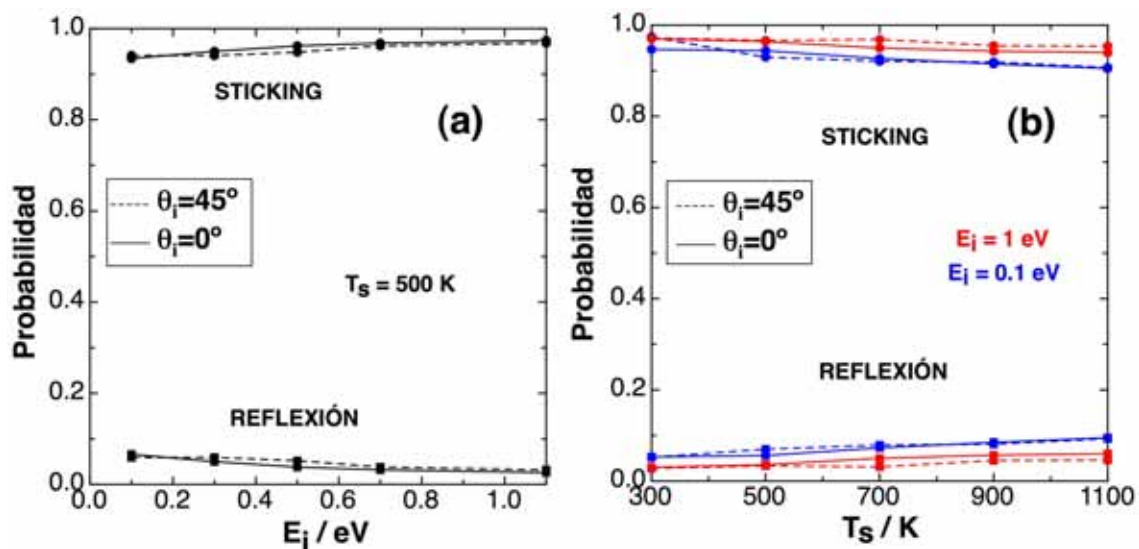


Figura 4.26: Probabilidades de *sticking* y reflexión (SEP2) para $\theta_i=0^\circ$ y 45° para (a) $T_S=500$ K variando E_i y (b) $E_i=0.1$ y 1 eV variando T_S .

En la Figura 4.26(a) observamos como la probabilidad de *sticking* aumenta ligeramente al incrementar la energía de colisión. Este comportamiento se debe al hecho de que el canal que domina es el de absorción (el átomo penetra dentro la superficie, entre la primera y la segunda capa del *slab*). Tal como vimos en el corte 2D para $Z_O=-0.5$ Å (Figura 4.16(a)), la SEP2 favorece la penetración del O dentro del *slab*, de manera que un aumento en E_i permite al O acceder rápidamente al interior del *slab* donde queda absorbido, cosa que no podía ocurrir tan fácilmente en la SEP1. Este comportamiento se observa en la Figura 4.27(a) en la que se ha representado la probabilidad de *sticking* total, y por separado los dos canales que lo constituyen en función de E_i . Cuando E_i aumenta también lo hace la probabilidad de absorción y la de adsorción disminuye, tal como pasaba en la SEP1, pero ahora en la SEP2 la penetración es el canal predominante, así que al sumar las dos contribuciones, la probabilidad total crece con la energía de colisión. Si ajustamos la dependencia de la probabilidad de adsorción con $E_i \cos^n \theta_i$ obtenemos $n \sim 0$, es decir, se cumple el *total energy scaling*, que significa que la probabilidad de *sticking* no depende del ángulo de incidencia.

En la Figura 4.26(b) se observa un comportamiento análogo al de la SEP1 respecto la variación con la T_S : la probabilidad de *sticking* disminuye al aumentar la temperatura de la su-

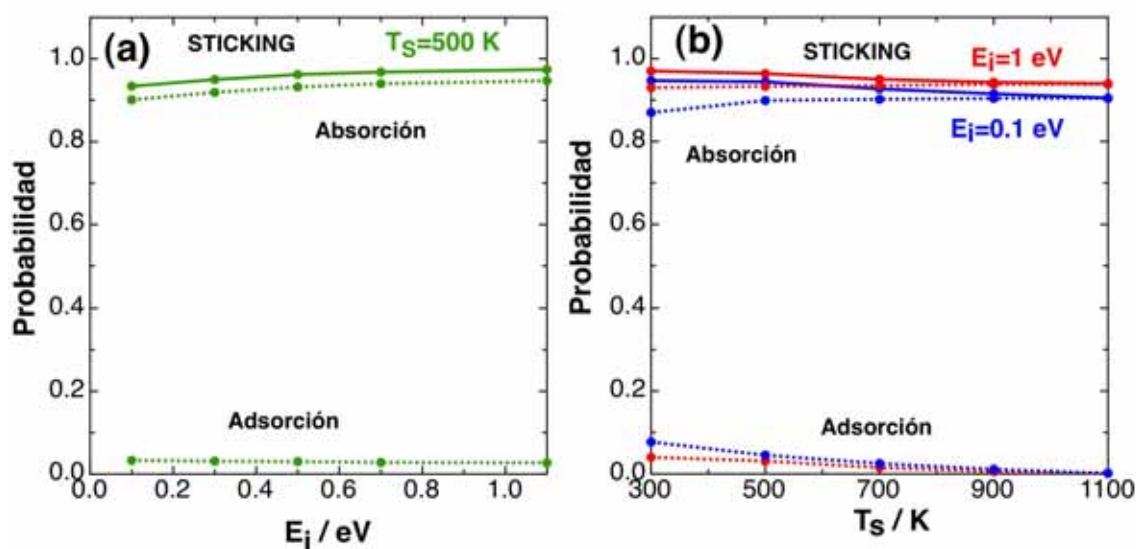


Figura 4.27: Probabilidades de sticking (SEP2) diferenciando el sticking total (línea continua) de los dos mecanismos que lo constituyen, el de adsorción pura y el de absorción (líneas a puntos) para (a) $T_S = 500$ K, $\theta_i = 0^\circ$ variando E_i , (b) $E_i = 0.1$ (en azul) y 1 eV (en rojo), $\theta_i = 0^\circ$, variando T_S .

perficie, ya que al incrementar la temperatura incrementa también la reflexión. Para completar este análisis, se ha representado en la Figura 4.27(b) la probabilidad total de adsorción y los dos mecanismos que la forman, la adsorción, que disminuye con T_S y la absorción que de una forma muy suave tiende a aumentar con T_S , tal como pasaba en la SEP1, ya que al aumentar la temperatura en la superficie implica aumentar las fluctuaciones y por tanto, las oscilaciones dentro de la superficie son más fuertes, lo que hacen que los huecos y en consecuencia los posibles sitios de penetración incrementen. Pero este aumento es muy suave comparado con la disminución de la probabilidad de adsorción, por tanto, la suma total disminuye muy suavemente con la temperatura.

Hemos comparado las probabilidades de sticking obtenidas con los cálculos de trayectorias con las obtenidas con el modelo HCM⁹⁹, tal como hicimos con la SEP1, pero en este caso no lo hemos comparado con el de Baule porque la dependencia con la E_i es inversa. Hemos aplicado ambos modelos usando una E_{ad} fija en 5.0 eV y una m_c optimizada de 199.9 uma. En el modelo HCM la probabilidad decrece con E_i (Figura 4.28(a)), al contrario de los resultados obtenidos con la dinámica mediante trayectorias, ya que este modelo es muy simple y esencialmente está pensado para superficies más repulsivas. Por otro lado, fijando la E_i y variando la temperatura de la superficie, (Figura 4.28(b)) en el modelo HCM ($E_{ad} = 5.0$ eV y $m_c = 199.9$ uma) se observa que el comportamiento vuelve a ser inverso, es decir, la curva para $E_i = 0.1$ eV es mayor que para $E_i = 1$ eV, pero el comportamiento de ambas tiende a disminuir con la temperatura.

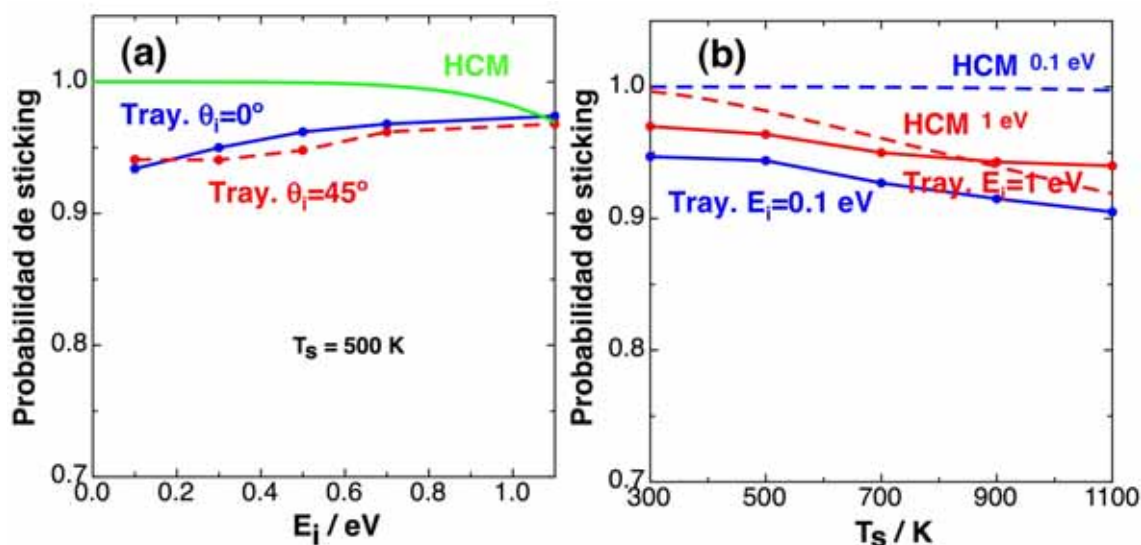


Figura 4.28: Probabilidades de sticking (SEP2) comparadas con el modelo HCM para (a) $T_s=500$ K, $\theta_i=0^\circ$, 45° , variando E_i y (b) $E_i=0.1$ y 1 eV, $\theta_i=0^\circ$, variando T_s .

El comportamiento observado con la E_i se manifiesta en otro trabajo donde se estudia la colisión de nitrógeno atómico sobre tungsteno (100)³⁰. Se muestra que la probabilidad de absorción es el canal predominante (no es posible la adsorción porque la superficie es rígida) y decrece al aumentar E_i . En este trabajo descomponen la P_{ab} en directa ($P_{ab(d)}$), cuando el número de rebotes que da la trayectoria es menor que cinco y en *trapping* ($P_{ab(t)}$) cuando el número de rebotes es superior a cinco. Así, observan que la $P_{ab(d)}$ tiende a aumentar con E_i (como aquí ocurre con la SEP2), a diferencia de la $P_{ab(t)}$ que tiende a disminuir, haciendo que la suma total también disminuya.

Para poder comparar los resultados con resultados publicados⁶ que trabajan indirectamente con datos experimentales, hemos calculado el coeficiente inicial de sticking térmico, tomando la misma temperatura para el gas y para la superficie ($T_s=T_O$). Resumimos estos resultados en la Figura 4.29 donde la diferencia entre ambas curvas es apreciable, si bien la explicación es la misma ya dada para la SEP1. Además, existen otros modelos^{6,101} que usan una expresión simple de $S_0(T)$ basada en la teoría del estado de transición que tiende a dar valores muy pequeños de S_0 (p.ej., <0.03 dentro el intervalo de 300-1900 K), ya que sólo depende de las ν_i paralelas del mínimo de adsorción, tal como hemos podido comprobar en nuestro estudio,⁸⁷ donde se tomó nuestra información DFT. Además, la probabilidad de S_0 aumentaba con T_s , en desacuerdo con los resultados obtenidos con ambas superficies de energía potencial (SEP1 y SEP2) y con el modelo HCM.

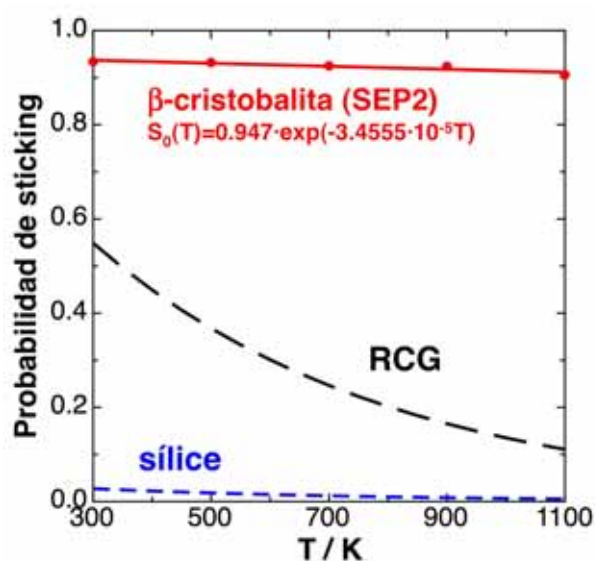


Figura 4.29: Coeficiente inicial de sticking térmico de oxígeno sobre β -cristobalita (SEP2) $\theta_i=0^\circ$ comparado con modelos cinéticos sobre RCG y sílice pura ⁶.

Hemos analizado también la evolución temporal del promedio estadístico de la energía total del átomo incidente (Figura 4.30(a)), el valor promedio de la componente perpendicular Z_O a la superficie (Figura 4.30(b)) y el promedio del desplazamiento paralelo del átomo sobre la superficie, $\langle R_{\parallel} \rangle$ (Figura 4.30(c)). Se observa (Figura 4.30(a)) que en un tiempo muy corto ($t < 0.5$ ps) el átomo de O incidente pierde su energía cinética alcanzando valores negativos del potencial (-4 a -4.5 eV), valores cercanos al valor de la E_{ad} del mínimo T1. Así, el mecanismo de *sticking* es muy directo. La evolución temporal del valor promedio de la componente perpendicular Z_O a la superficie (Figura 4.30(b)) muestra como rápidamente toma valores inferiores a 1 Å, debido a las geometrías del mínimo T1 y sobre todo del T1'. En la Figura 4.30(c) hemos representado el promedio del desplazamiento paralelo del átomo sobre la superficie ($\langle R_{\parallel} \rangle$) que pasa muy rápidamente de ser cero a oscilar entre 2-2.25 Å; por tanto, el átomo, después de la colisión se mueve alrededor del átomo de Si con el que primer colisiona, ya que la mitad de la distancia mínima entre Si vecinos dentro la celda unidad es de 2.598 Å (5.196 Å/2). Un resultado parecido se obtiene en el estudio del *sticking* de O sobre Cu(100) ¹⁰², donde los átomos de O se mueven sobre la superficie de Cu con una distancia inferior a dos veces la distancia entre dos átomos de Cu vecinos, por tanto, hay una energía de disipación a la superficie. Sin embargo, este sistema presenta unas probabilidades de reflexión y absorción muy bajas (< 0.005) siendo la adsorción el canal predominante, como era de esperar debido a las elevadas energías de adsorción (7.1 - 8.5 eV), con un pequeño parámetro de red de 3.633 Å (p. ej., la distancia mínima entre Cu-Cu es de 2.569 Å), y posiblemente a la naturaleza de los sistemas metálicos.

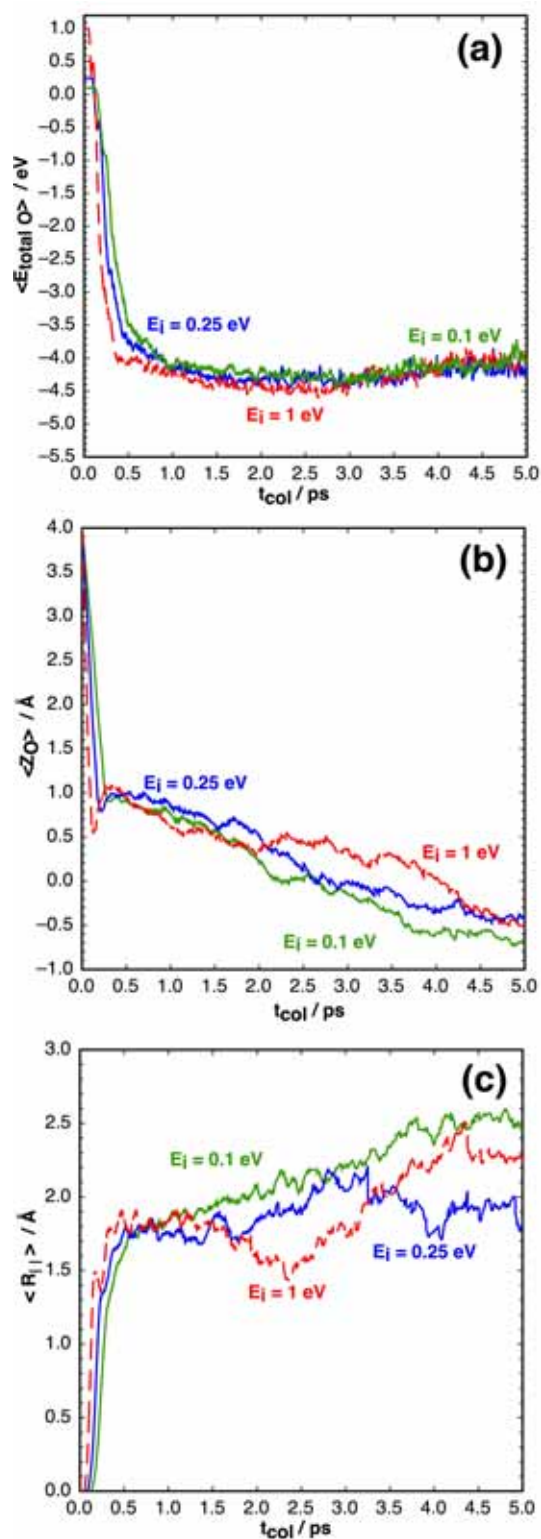


Figura 4.30: Evolución temporal (SEP2) para tres energías de colisión (0.1, 0.25 y 1 eV), $\theta_i=0^\circ$ y $T_S=700$ K de (a) la energía total promedio del O incidente, (b) coordenada Z_O promedio y (c) desplazamiento paralelo promedio del O a lo largo de la superficie.

Para demostrar este comportamiento en nuestro sistema hemos representado un histograma de las $R_{||}$ finales, obteniendo que $\langle R_{||} \rangle = 2.13 \text{ \AA}$ (Figura 4.31), habiendo un 74.8 % de trayectorias con un valor de $R_{||}$ inferior a 2.598 \AA .

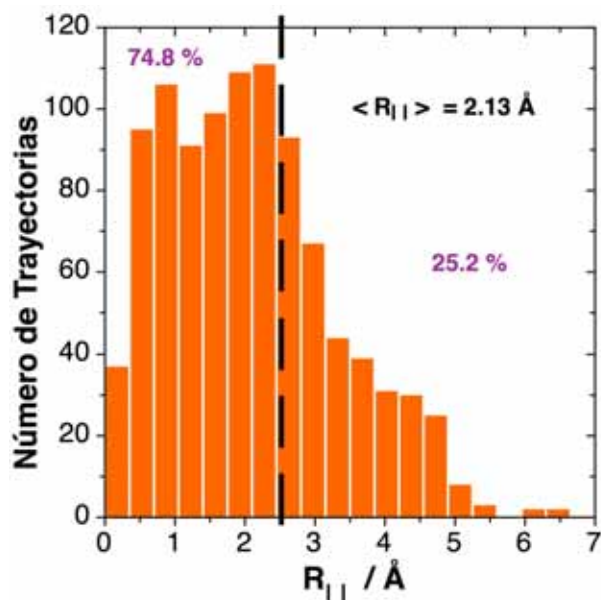


Figura 4.31: Distribución del $R_{||}$ final (SEP2) para $E_i=1 \text{ eV}$, $T_S=700 \text{ K}$ y $\theta_i=0^\circ$.

El cálculo estadístico de los valores promedios se ha hecho para todas las trayectorias que no se reflejan, por tanto, se incluyen las que se adsorben y las que se absorben. Las primeras, son integradas durante todo el tiempo que dura la dinámica, que es 5ps; en cambio, las que quedan absorbidas, su tiempo de integración termina cuando consideramos que ya no volverán a salir de la superficie, es decir, que no se van a reflejar. Esto ocurre, cuando la $Z_O < -0.9 \text{ \AA}$. Para estar seguros de esta restricción, hemos dejado integrar durante más tiempo algunas de estas trayectorias y efectivamente, se mueven entre valores de Z_O comprendidos entre 0 y -0.5 \AA . Además, todas las trayectorias que se reflejan, lo hacen mucho antes de llegar a la superficie, es decir, el choque inelástico se produce para $Z_O > 1.6 \text{ \AA}$. El hecho de que el tiempo de integración sea distinto para cada trayectoria absorbida justifica los saltos que observamos en la evolución temporal de los promedios calculados.

A partir de la evolución temporal del promedio de estas magnitudes analizadas (E_{totalO} , Z_O y $R_{||}$) se puede asegurar que la mayoría de las trayectorias quedan absorbidas entre la primera capa de Si y la segunda de O tal como se refleja en Figura 4.32(a), en la que se han dibujado las posiciones finales (X_O , Y_O) sobre la celda unidad, mientras que en la Figura 4.32(b) se observa como las trayectorias que terminan adsorbidas sobre la superficie lo hacen sobre los Si de la primera capa (T1).

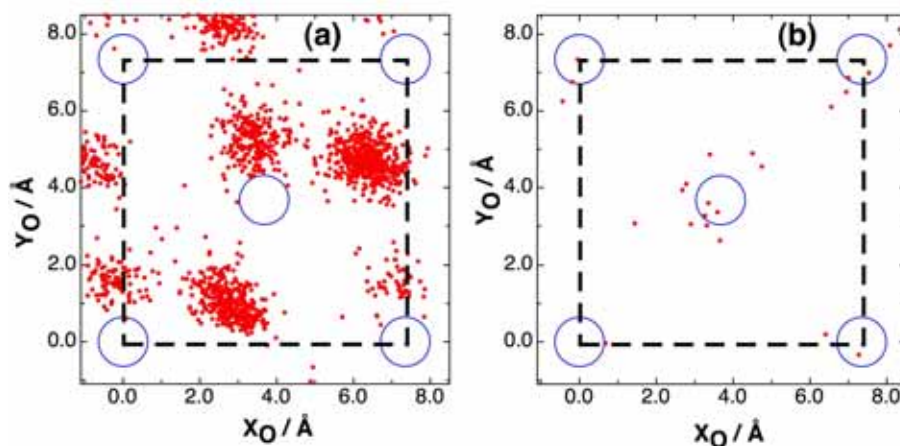


Figura 4.32: Posiciones finales (X_O , Y_O) del O sobre la celda unidad en las trayectorias (a) que se absorben y (b) las que se adsorben, para $T_S=700$ K, $E_i=0.25$ eV y $\theta_i=0^\circ$. Los círculos en azul representan los átomos de Si de la primera capa.

Tal como se hizo en la SEP1, para completar el estudio de la dinámica con la SEP2 se ha analizado la evolución temporal de algunas trayectorias que se adsorben sobre la superficie, que penetran (o absorben) o reflejan. Primero, en el caso de la adsorción se ha representado en la Figura 4.33(a) la evolución temporal de la energía potencial del átomo de O y se observa como pasa de 0 eV a -5 eV (aproximadamente) en el que se termina el tiempo de integración y la energía potencial es la correspondiente a la del mínimo en el sitio T1. En la Figura 4.33(b) se ha representado la evolución temporal de la coordenada Z_O , y este valor pasa de ser 4 Å (distancia inicial) a un valor de ~ 1.7 Å, cercano a la d_{SiO} del mínimo T1.

Cuando la trayectoria penetra dentro la superficie, el tiempo de integración es más corto, porque una vez ha entrado dentro la superficie ya no puede salir del pozo de potencial. En la Figura 4.34(a) se ha representado la evolución temporal de la energía potencial del átomo de O, y como era de esperar, este pasa de ser 0 eV a -7.5 eV (aproximadamente), valor que corresponde a la energía potencial en el mínimo T1', tal como ya se encontró en el análisis de la SEP2. La evolución temporal de la absorción dentro la superficie se refleja en la Figura 4.34(b), ya que la Z_O pasa rápidamente de ser 4 a -0.9 Å, por tanto, el átomo penetra dentro la superficie muy rápidamente y ya difícilmente podrá salir.

En el tercer caso mostrado, el de una trayectoria que se refleja, se ha representado también la evolución temporal de la energía potencial (Figura 4.35(a)), donde el potencial atómico es puramente repulsivo, sobre todo cuando se acerca a la superficie. En la Figura 4.35(b) se representa la evolución temporal de Z_O y se observa que la distancia más cercana a la que llega el átomo de O es de 1.85 Å, donde la energía potencial es más repulsiva y rápidamente se aleja de la superficie hasta superar su distancia inicial, donde termina la trayectoria.

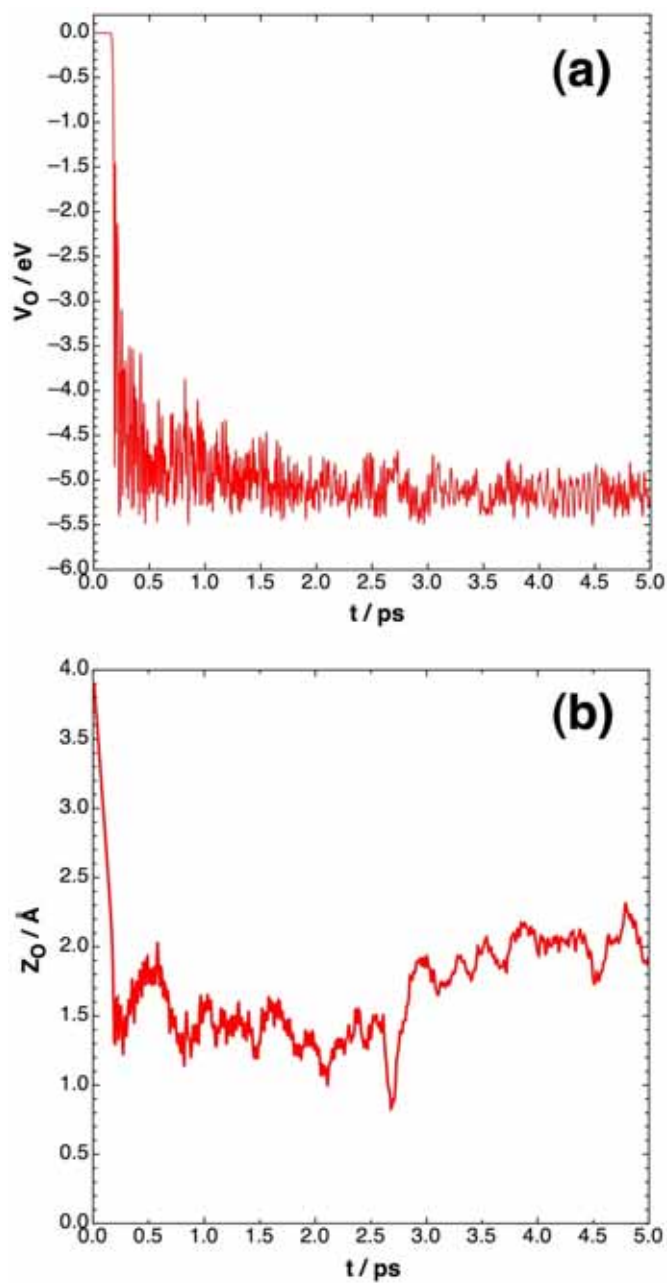


Figura 4.33: Evolución temporal de la energía potencial (a) y de la coordenada Z_0 (b) en una trayectoria con adsorción para $T_S=700$ K, $E_i=0.1$ eV y $\theta_i=0^\circ$ (SEP2).

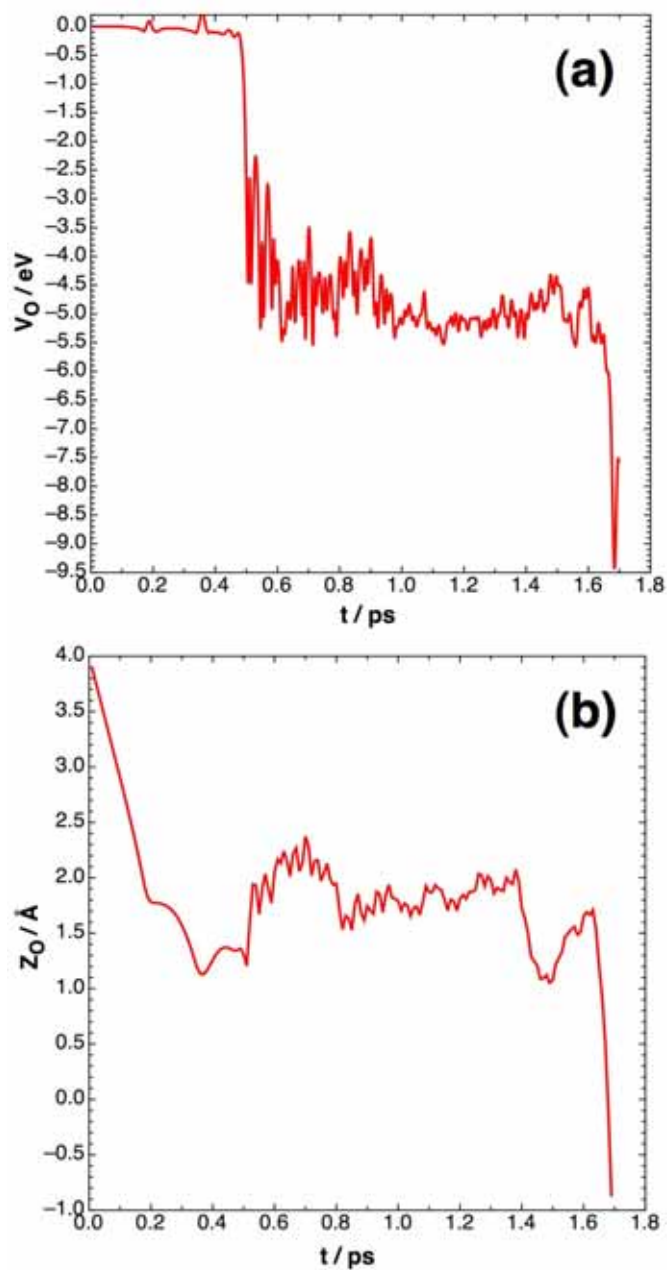


Figura 4.34: Evolución temporal de la energía potencial (a) y de la coordenada Z_O (b) en una trayectoria con absorción para $T_S=700$ K, $E_i=0.1$ eV y $\theta_i=0^\circ$ (SEP2).

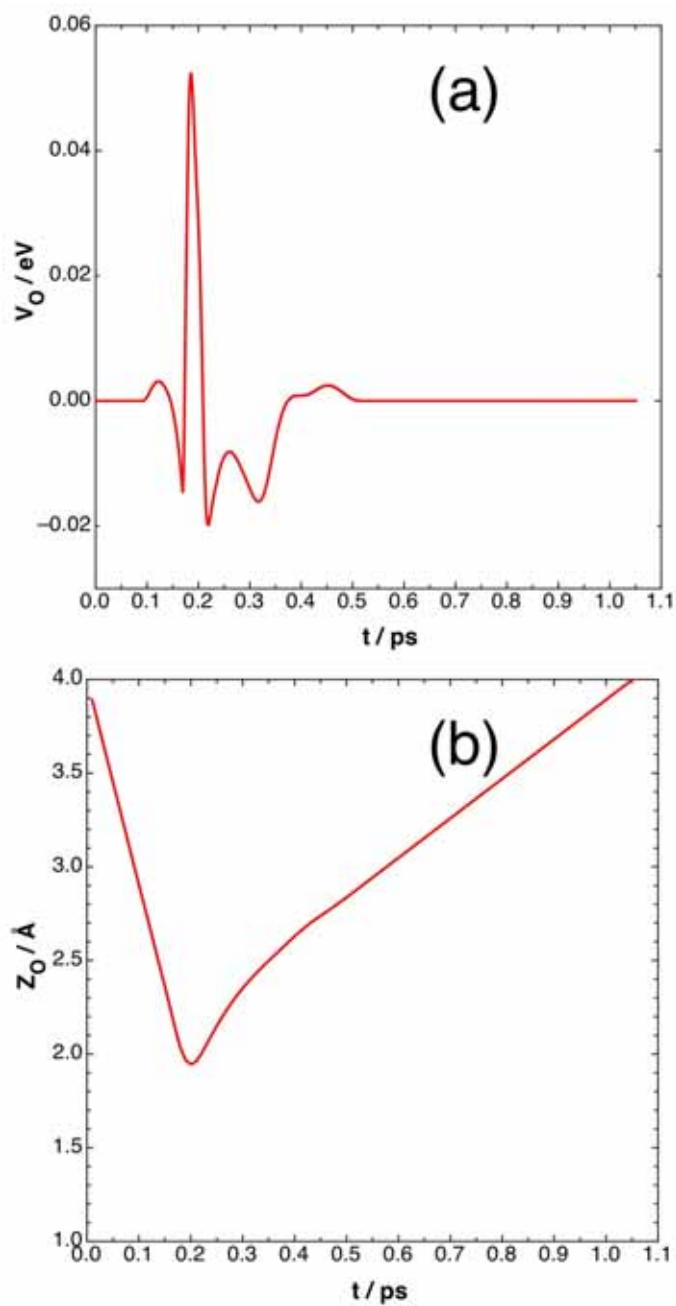


Figura 4.35: Evolución temporal de la energía potencial (a) y de la coordenada Z_O (b) en una trayectoria con reflexión para $T_S = 700$ K, $E_i = 0.1$ eV y $\theta_i = 0^\circ$ (SEP2).

4.3.4. Resumen y comparación de los estudios dinámicos

En esta sección se han analizado y comparado los resultados de la dinámica mediante trayectorias clásicas sobre la colisión de un átomo de oxígeno sobre β -cristobalita Fdd2 (100)-Si, usando dos superficies de energía potencial modelo (SEP1 ⁹⁷ y SEP2 ⁹⁸).

En ambas superficies, la probabilidad de *sticking* (adsorción sobre la superficie más absorción o penetración) del átomo de oxígeno es muy elevada ~ 85 -98 % para todas las condiciones de temperatura T_S , energía de colisión E_i y ángulo de incidencia θ_i estudiadas.

La probabilidad de adsorción pura disminuye con la T_S en ambas SEPs, ya que al incrementar la temperatura de la superficie a una E_i fija, se favorece la desorción atómica, y por tanto aumenta el canal inelástico. Se observa el mismo comportamiento en condiciones de equilibrio térmico, con unas probabilidades de *sticking* mucho mayores que los propuestos por algunos modelos cinéticos ⁶ que trabajan indirectamente con datos experimentales, tomando una energía de adsorción de 3.5 eV, mucho inferior a la que hemos calculado a nivel DFT y con las mismas SEPs para β -cristobalita.

En la SEP1, la probabilidad de *sticking* disminuye con el aumento de E_i , ya que la transferencia de energía requiere tiempo y esta superficie es bastante repulsiva, por tanto, será mayor a E_i bajas, que es cuando la adsorción pura predomina, en cambio, la penetración aumenta con E_i , pero en esta superficie los sitios de penetración son repulsivos, así que el mecanismo predominante es la adsorción sobre los átomos de Si de la primera capa. Por otro lado, en la SEP2 sucede lo contrario, el *sticking* aumenta con la energía incidente, porque el proceso que domina es la penetración, es decir el átomo al tener más E_i llega más rápidamente a la superficie y queda atrapado en los huecos que en esta superficie son pozos atractivos. Por tanto, la SEP1 favorece un *sticking* debido principalmente a la adsorción del átomo de oxígeno, mientras que en la SEP2 el *sticking* se debe principalmente a la penetración (absorción) dentro del *slab*. La topología de ambas SEPs explica el comportamiento.

En ambas SEPs el átomo adsorbido (o absorbido) transfiere rápidamente ($t < 0.5$ ps) su energía cinética al *slab* y ya queda termalizado, por tanto, el mecanismo es muy directo.

En ambas SEPs la interacción del O se produce alrededor o encima de los Si de la primera capa cuando predomina la adsorción pura, en cambio, cuando predomina la absorción (o penetración) los átomos de O terminan atrapados en la diagonal de la celda en la que no hay átomos de O en la segunda capa.

Finalmente, la SEP2, que está basada en una mayor cantidad de información DFT, debería ser considerada como más fiable para describir la interacción entre O y β -cristobalita(100).

Capítulo 5

Estudio de la reacción Eley-Rideal de $O(^3P)$ sobre β -cristobalita

5.1. Estudio DFT de la interacción del O_2 sobre β -cristobalita

Los cálculos teóricos a nivel DFT para el estudio de la reacción Eley-Rideal (ec. 2.96) han sido realizados de igual forma (número de capas, E_{lim} , . . .) que los cálculos hechos para estudiar la adsorción/reflexión atómica. Así pues, se ha tenido en cuenta la polarización de espín, ya que el átomo con el que se trabaja es el oxígeno y es estable en dos estados de máxima multiplicidad de espín (lejos de la superficie lo es en el estado triplete y adsorbido sobre el Si (T1), lo es en el estado singulete); por otro lado, la molécula de O_2 , en fase gas es estable como triplete ($^3\Sigma_g^-$). Por eso, todos los cálculos han sido realizados dejando el espín total libre o bien fijándolo en todas las configuraciones de espín posibles: singulete (todos los electrones están apareados), triplete (dos electrones desapareados) y quintuplete (cuatro electrones desapareados); y al final se ha trabajado con la energía mínima del sistema.

En primer lugar se ha calculado la interacción (con el funcional PW91) de dos átomos de oxígeno sobre la superficie β -cristobalita (100) fija en su posición de equilibrio, por tanto, es una interacción 6D: $V^{6D}(X_{CM}, Y_{CM}, Z_{CM}, r, \theta, \varphi)$. En particular, estos cálculos han sido realizados para dos configuraciones particulares de la configuración general que se muestra en la Figura 5.1.

1. En la primera configuración los dos átomos están sobre el Si de la primera capa (sitio T1), por tanto la posición del centro de masas se fija en la posición del Si ($X_{CM}=X_{Si}$, $Y_{CM}=Y_{Si}$). El ángulo formado entre la distancia entre ambos átomos (r) y la perpendicular que pasa por el centro de masas es $\theta=0^\circ$, y además $\varphi=90^\circ$, significando una configuración perpendicular a la superficie.
2. En la segunda configuración, el centro de masas también se mantiene fijo sobre el átomo de Si, pero en este caso el ángulo es $\theta=90^\circ$ y $\varphi=90^\circ$, de manera que implica una configuración paralela de O_2 respecto a la superficie.

Los cálculos han sido realizados variando la distancia interatómica, (r) y la coordenada Z_{CM} que se calcula fijando las coordenadas X e Y del centro de masas en el Si de la primera capa ($X_{CM}=X_{Si}$, $Y_{CM}=Y_{Si}$), considerando en ambas configuraciones el mismo intervalo de Z_{CM} y r . Para cada configuración los cálculos convergieron para coordenadas distintas (p. ej., en la

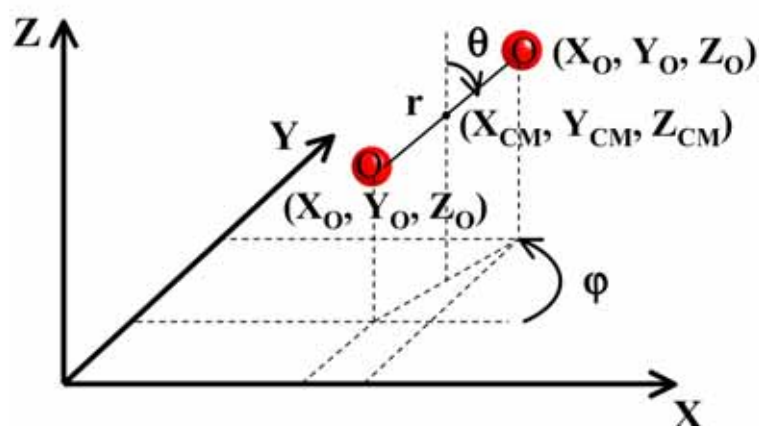


Figura 5.1: Sistema de coordenadas empleado en el cálculo de la interacción de O_2 sobre la superficie $Fdd2$ β -cristobalita (100) fija en su posición de equilibrio.

perpendicular no lo hicieron para valores de Z_{CM} inferiores a 1 Å y en la paralela para valores inferiores a 0.5 Å, porque son zonas muy repulsivas).

Mostramos en la Figura 5.2 (configuración perpendicular) y Figura 5.3 (configuración paralela) los puntos DFT en diagramas de contorno 2D (Z_{CM} , r) donde la separación entre curvas es de 0.2 eV.

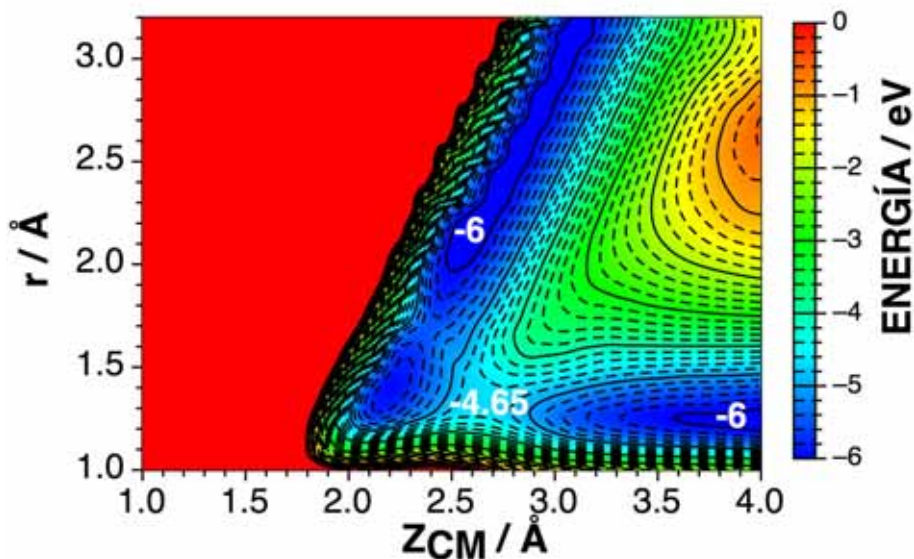


Figura 5.2: Corte 2D de los datos DFT calculados para la configuración perpendicular ($\theta=0^\circ$) (cero de energías en $O_g + O_g + \text{slab}$).

En total, el corte 2D (Figura 5.2) de la configuración perpendicular contiene 175 puntos DFT (aunque se han calculado el doble). Se observa un primer mínimo en el canal de entrada ($r > 2$ Å y $Z_{CM} > 2.3$ Å) correspondiente a $O_g + O_{ad}$, con una energía de aproximadamente -6 eV (comparable con el valor de la Tabla 4.8); a medida que la distancia interatómica y la

distancia del centro de masas a la superficie van decreciendo se obtiene otro mínimo con una energía de aproximadamente -5.8 eV, con coordenadas internas: $2 < Z_{CM} < 2.3 \text{ \AA}$, $1.25 < r < 1.5 \text{ \AA}$) correspondiente al O₂ adsorbido sobre la superficie con una configuración perpendicular (O_{2ad(⊥)}). Para pasar del mínimo O_g + O_{ad} a O_{2ad(⊥)} existe una pequeña barrera energética ($\Delta E^\ddagger \sim 0.2 \text{ eV}$), a $Z_{CM} \approx 2.3 \text{ \AA}$ y $r \approx 1.75 \text{ \AA}$, ya que el posible estado de transición tiene una energía de $\sim -5.5 \text{ eV}$. En el canal de salida correspondiente a la reacción Eley-Rideal se obtiene la formación de la molécula O₂ en fase gas ($Z_{CM} > 3.7 \text{ \AA}$ y $r \sim 1.23 \text{ \AA}$), con una energía de -6.27 eV, que según este corte 2D, en el que hemos fijado las posiciones de los átomos del *slab* en sus posiciones de equilibrio (impidiendo relajaciones), para obtener el producto final hay que superar una barrera de $\sim 1.35 \text{ eV}$, ya que el estado de transición se encuentra en la línea de nivel de -4.65 eV y con una geometría de $Z_{CM} \approx 2.7 \text{ \AA}$ y $r \approx 1.3 \text{ \AA}$. Por tanto, según esta información DFT, a geometría fija, la barrera para que se pueda dar la reacción Eley-Rideal de O sobre una superficie Fdd2 β -cristobalita (100) es muy elevada ($\sim 1.35 \text{ eV}$).

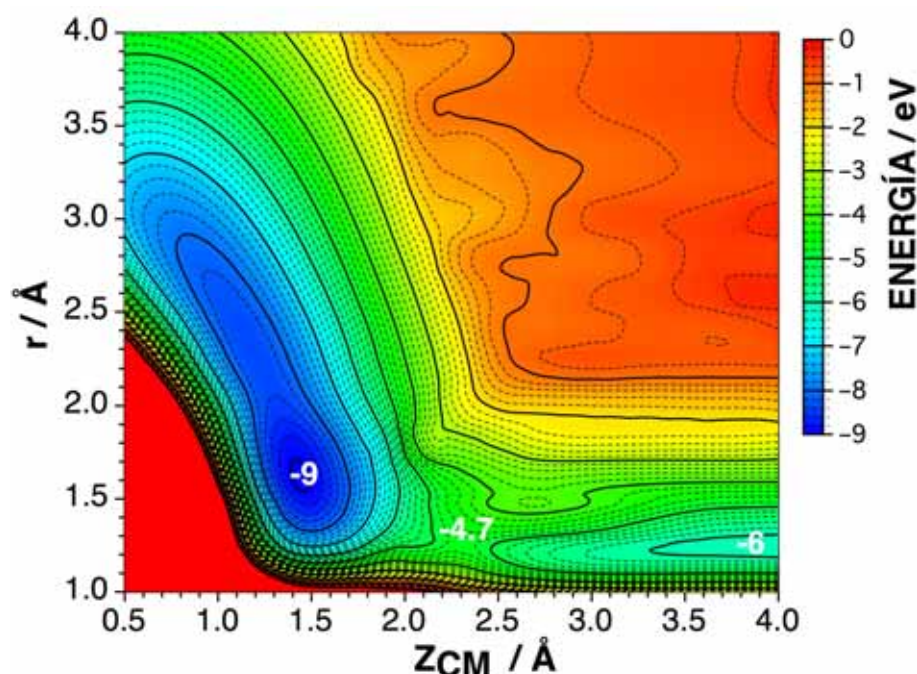
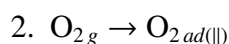
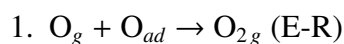


Figura 5.3: Corte 2D de los datos DFT calculados para la configuración paralela ($\theta=90^\circ$) (cero de energías en O_g + O_g + slab).

En total, el corte 2D de la configuración paralela (Figura 5.3) contiene 216 puntos DFT (aunque se han calculado el doble). Con esta configuración no se pretende analizar el canal Eley-Rideal, sino que se obtiene información sobre la adsorción molecular del O₂ a partir de la molécula en fase gas. Se consideró esta configuración importante porque se intuía la importancia de la adsorción de la molécula sobre la β -cristobalita. Así pues, el canal de entrada es la molécula O_{2g} ($Z_{CM} > 3.7 \text{ \AA}$ y $r \sim 1.235 \text{ \AA}$), con una energía de -6.27 eV. El canal final es la adsorción molecular O_{2ad(∥)}, con una geometría de $Z_{CM} \sim 1.5 \text{ \AA}$, $r \sim 1.6 \text{ \AA}$ y una energía de $\sim -9 \text{ eV}$. Para que ocurra este proceso, se debe superar una barrera de $\sim 1.4 \text{ eV}$, ya que el estado de transición según este corte 2D se encuentra en la línea de nivel de -4.7 eV, con una geometría de $Z_{CM} \sim 2.3 \text{ \AA}$ y $r \sim 1.25 \text{ \AA}$. A partir de esta información DFT se puede concluir que la adsorción

molecular es una configuración muy estable aunque la barrera energética sea en principio muy elevada.

Para poder conocer mejor las dos reacciones analizadas a partir de los cortes 2D a geometría fija, se han buscado los caminos de mínima energía (*Minimum Energy Path*, MEP) empleando el método NEB^{24, 25, 26}, dejando relajar las cuatro primeras capas del *slab* y los dos átomos de oxígeno en ambos procesos:



El MEP ha sido calculado tomando como imagen inicial el oxígeno atómico adsorbido sobre β -cristobalita(100) en el sitio T1', ya que es el mínimo más estable, tal como se mostró en la Tabla 4.4, con una energía de adsorción de 6.55 eV en el estado de espín singulete. Por tanto, el sistema total, tratado como supermolécula tendrá una configuración de espín total de triplete. La imagen final es el O_2 en fase gas, lejos de la superficie sólida, por tanto, el sistema total final también será triplete. Entre la imagen inicial y final hemos interpolado cinco imágenes intermedias. Mostramos el camino de mínima energía en la Figura 5.4 para la reacción E-R donde hemos dejado relajar las cuatro primeras capas del *slab* y los dos átomos, y dejando el espín total libre, aunque todas las imágenes convergen a triplete, ya que el estado inicial y final de este camino tienen este estado de espín. El cero de energía corresponde a la suma de energías de dos átomos de oxígeno en fase gas, lejos del sólido.

Según este camino de mínima energía, el estado de transición se encuentra a una energía de -5.68 eV. Este TS ha sido optimizado un poco más de manera que la barrera óptima para obtener el O_2 en fase gas es $\Delta E^\ddagger=0.78$ eV, mucho inferior a la que observa en el corte 2D (a geometría fija), ya que ahora la superficie se ha podido relajar. El estado de transición se encuentra muy próximo a los productos, es decir, a la molécula O_2 , ya que la distancia internuclear es de 1.287 Å, con un estado de espín triplete (como la molécula en fase gas), pero no lo suficientemente lejos de la superficie, $Z_{CM}=2.745$ Å. La principal diferencia con el posible estado de transición que se obtuvo en el corte 2D, es que ahora la superficie del *slab* se ha dejado libre, de manera que en este estado de transición los átomos de Si de la primera capa están desplazados respecto su posición de equilibrio, antes $d_{SiSi}=5.196$ Å y ahora es de 3.789 Å. Para asegurarnos que realmente es un estado de transición hemos calculado las frecuencias vibracionales armónicas, y hemos obtenido una frecuencia imaginaria de 50.1 cm^{-1} . En la Tabla 5.1 resumimos la geometría, frecuencias vibracionales y barrera energética relativa de los dos mínimos y del estado de transición.

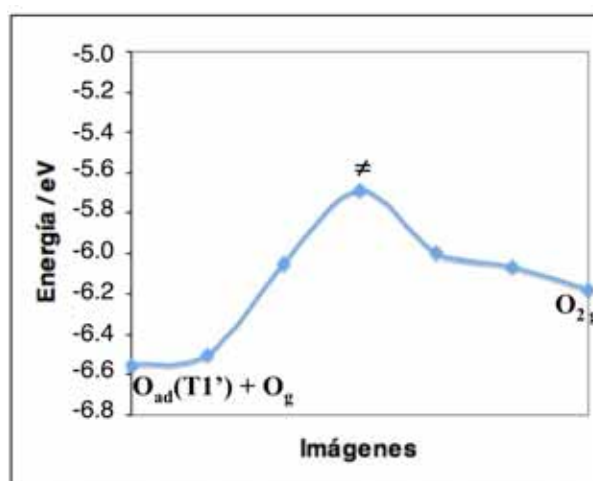


Figura 5.4: Camino de mínima energía para la reacción Eley-Rideal calculado con el método NEB.

Punto estacionario	ΔE / eV	X_{CM} / Å	Y_{CM} / Å	Z_{CM} / Å	r / Å	θ / °	φ / °	ν_i / cm ⁻¹
O _g + O _{ad} (T1')	0	5.433	5.601	-	-	-	-	870.7 235.7 185.2
≠	0.78	5.432	5.472	3.306	1.287	2.7	89.4	1228.1 311.1 172.5
								133.0 85.9 50.1i
O _{2g}	0.28	5.511	5.511	4.300	1.235	0.0	90.0	1555.9 126.3 111.0
								90.1 74.0 63.4

Tabla 5.1: Propiedades geométricas y energía relativa de los puntos estacionarios de la reacción Eley-Rideal.

Se ha calculado también un MEP para la adsorción de O₂ tomando como imagen inicial el O₂ en fase gas lejos de la superficie más el sólido (con el estado total de espín triplete); el estado final es la molécula adsorbida sobre la superficie con una configuración paralela, y cinco imágenes intermedias han sido interpoladas. Se han dejado relajar las cuatro primeras capas del *slab* y los dos átomos de oxígeno; además, el estado de espín total se ha dejado libre.

En la Figura 5.5 se representa la molécula adsorbida (O_{2ad}) sobre la superficie Fdd2 β -cristobalita(100)-Si con una configuración paralela. Los dos átomos adsorbidos, O_{ad1} y O_{ad2} se encuentran enlazados con el Si de la primera capa (siendo $d_{O_{ad1}Si} = d_{O_{ad2}Si} = 1.642$ Å), y se sitúan sobre la diagonal de la celda en la que no hay átomos de O en la segunda capa.

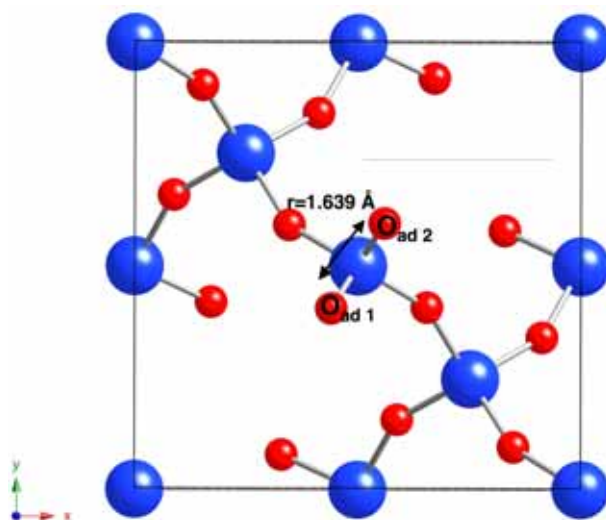


Figura 5.5: Adsorción del O_2 sobre $Fdd2 \beta$ -cristobalita(100)-Si.

La energía de adsorción del O_2 es de 3.16 eV, con un estado de espín singlete y con la distancia entre ambos oxígenos $r=1.639 \text{ \AA}$, la distancia del centro de masas a la primera capa de la superficie es de $Z_{CM}=1.423 \text{ \AA}$ y el ángulo $\varphi=55.8^\circ$ (ver Tabla 5.2). Finalmente se han calculado las frecuencias de vibración verificando que es un mínimo (Tabla 5.2).

Punto estacionario	ΔE / eV	X_{CM} / \AA	Y_{CM} / \AA	Z_{CM} / \AA	r / \AA	θ / $^\circ$	φ / $^\circ$	ν_i / cm^{-1}		
O_{2g}	0.0	3.674	3.674	4.300	1.235	90	90	1555.9	126.3	111.0
\neq	0.69	3.674	3.674	2.759	1.237	90	70.4	90.1	74.0	63.4
$O_{2ad(II)}$	-3.16	3.674	3.674	1.423	1.639	90	55.8	1528.3	186.4	113.7
								15.8i	98.3i	584.2i
								838.6	727.3	508.1
								215.2	207.5	140.5

Tabla 5.2: Propiedades geométricas y energía relativa de los puntos estacionarios para la adsorción de O_2 en una configuración paralela sobre $Fdd2 \beta$ -cristobalita(100)-Si.

En la Figura 5.6 se ha representado el camino de mínima energía para la adsorción de O_2 . Se puede observar el cambio de espín a lo largo del camino que, pasa de ser triplete a singlete. Además, el ángulo φ también va cambiando a lo largo del camino de reacción, tal como se ha representado en la Figura 5.6. El estado de transición se encuentra a 0.69 eV por encima de los reactivos, pero es una cota superior, pues se han encontrado tres frecuencias imaginarias, dos de ellas con valores muy pequeños y la tercera es la que describe el movimiento hacia los mínimos. En la Tabla 5.2 se resume la geometría, frecuencias y la energía relativa de los dos mínimos y del estado de transición.

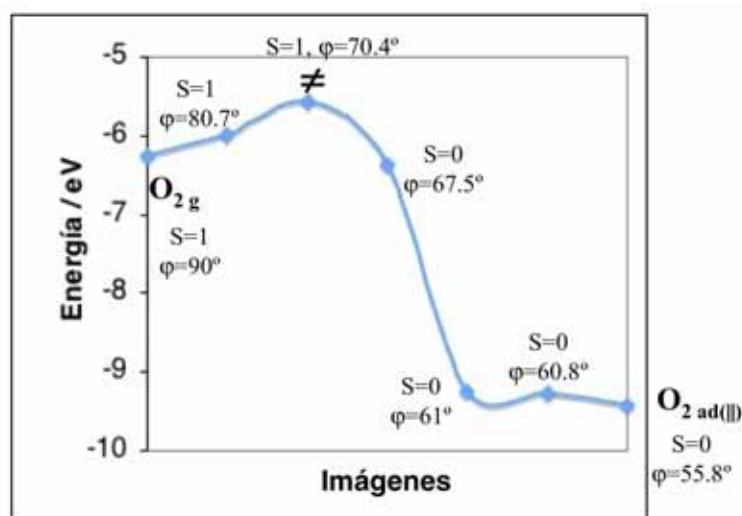


Figura 5.6: Camino de mínima energía para la adsorción del O₂ sobre Fdd2 β -cristobalita(100)-Si calculado con el método NEB.

Para completar el estudio de la adsorción molecular, se ha calculado la adsorción del O₂ con una configuración perpendicular ($\theta=0^\circ$, $\varphi=90^\circ$). En este caso la configuración perpendicular da lugar a un punto estacionario (mínimo) pero menos estable que el O_{2g} en 0.32 eV, con una geometría óptima: $r=1.399$ Å, $Z_{CM}=2.213$ Å, y con un estado total de espín singulete. Finalmente, se calcularon las frecuencias de vibración para verificar que es un mínimo (1129.5, 510.6, 236.2, 117.3, 55.9 y 49.7 cm⁻¹).

Tal como se observó en la dinámica atómica, la adsorción atómica sobre la superficie es muy importante; así, es de esperar que la adsorción de dos átomos también lo sea. Por esta razón, se ha estudiado a nivel DFT la adsorción de dos átomos de O sobre Fdd2 β -cristobalita(100)-Si. El procedimiento ha sido el mismo; se ha trabajado con un modelo de *slab* formado por seis capas relajando las cuatro primeras.

El sistema inicial son dos átomos de O adsorbidos en dos de los mínimos de adsorción calculados anteriormente: T1, T1' o B1 (ver Figura 4.7). Estos cálculos han sido realizados con polarización de espín, tanto para el estado singulete como para el triplete. Después de la optimización se han obtenido cuatro mínimos del sistema global, dos de ellos se representan en la Figura 5.7 mediante una estructura de Lewis para entender su estabilidad electrónica. El caso de tener 2 átomos adsorbidos en el mismo sitio B1 representaría la formación de un puente doble de oxígenos, en lugar de una doble adsorción. Energéticamente es muy estable y lo es con todos los electrones apareados, ya que de este modo, los Si pueden compartir todos sus *dangling bonds* y este mínimo lo llamamos 2B1. Este tipo de doble puente ya ha sido reportado en estudios teóricos previos de O con SiO₂ o SiO₂/Si⁸¹. El otro caso posible consiste en tener un átomo en el mínimo T1' y el otro átomo en el mínimo B1. Como vemos del diagrama de Lewis (Figura 5.7), ambos estados de espín son estables, pero lo es un 1.51 eV más estable el singulete, en el que el electrón desapareado del O_{ad} en el T1' y el electrón desapareado del Si del vértice tienen configuraciones α - β o viceversa β - α . En la Tabla 5.3 resumimos las propiedades estructurales de estos mínimos y en la Figura 5.8 se muestran los dos mínimos, el 2B1 (Figura 5.8(a)) y el T1' + B1 (Figura 5.8(b)).

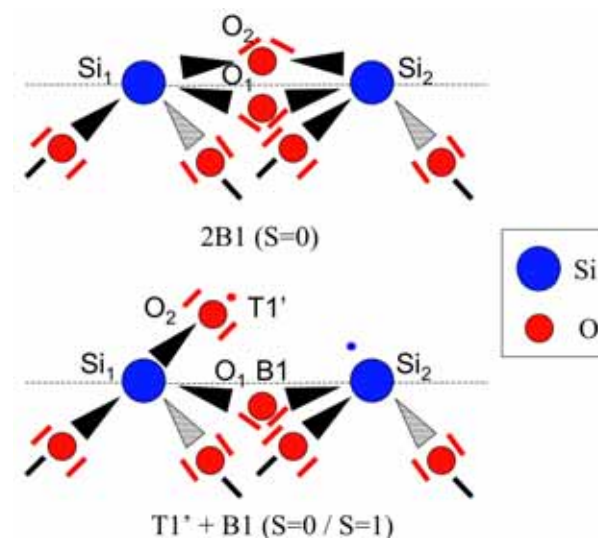


Figura 5.7: Estructura de Lewis para la adsorción de 2 átomos de O sobre β -cristobalita $Fdd2(100)$ acabada en Si.

Podemos comparar las energías de adsorción con 2 átomos (supermolécula) (Capítulo 4), haciendo la suma de energías de los fragmentos, tal como se muestra en la Tabla 5.3.

mínimos	ΔE / eV	$d_{O_{ad1}Si_1}$ / Å	$d_{O_{ad2}Si_1}$ / Å	$d_{O_{ad1}Si_2}$ / Å	$d_{O_{ad2}Si_2}$ / Å	$d_{Si_1Si_2}$ / Å
2B1	-15.85	1.695	1.693	1.695	1.694	2.440
T1' + B1	-13.29 (-12.37)	1.672	1.650	1.650	3.652	3.204
T1' + B1 (S=1)	-11.78 (-12.98)	1.652	1.652	1.676	3.253	3.208
T1 + T1	-11.75 (-12.10)	1.522	5.433	5.395	1.520	5.194

Tabla 5.3: Adsorción de 2 oxígenos sobre una celda 1×1 de β -cristobalita $Fdd2(100)$ acabada en Si con un modelo de 6 capas, relajando 4 (cero de energías en $O_g + O_g + SiO_2$). Fragmentos con $S=0$ salvo si se indica que $S=1$. Entre paréntesis valores calculados sumando las energías atómicas.

Las diferencias energéticas observadas (Tabla 5.3) se pueden explicar teniendo en cuenta varios hechos. En primer lugar, los problemas de *size-consistency* conocidos del DFT debido a que los funcionales empleados no son invariantes sobre un conjunto de densidades electrónicas asociadas con un estado electrónico atómica fundamental degenerado. Según esto, cálculos DFT partiendo de los diferentes determinantes de Slater del estado fundamental del multiplete (p. ej., para el O) no son realmente degenerados. Así, tanto el cálculo de E_{ad} para uno o dos átomos (a la vez) conlleva cierto error debido a la propia energía del oxígeno, aunque en este caso se ha fijado como asíntota $2 \times E_O$ (suma de fragmentos) para reducir este problema. No obstante, en este caso hay dos factores posiblemente más importantes. El efecto del recubrimiento y la distorsión del *slab*. Si bien no son totalmente independientes, para el caso de la adsorción de un átomo de oxígeno en B1, al aumentar el recubrimiento ($6.25 \rightarrow 25\%$), pasando de una celda 2×2 a una celda 1×1 , la energía de adsorción aumenta en 0.22 eV (Sección 4.1.3). En el presente

caso el incremento del recubrimiento es mucho mayor ($\sim 50\%$) cosa que afectará mucho más a las energías de adsorción. Por otra parte, la adsorción atómica en un *bridge* distorsiona mucho la celda (p. ej., comparar los casos T1 + T1 y T1' + B1 en la Tabla 5.3), ya que disminuye mucho la d_{SiSi} y la diferencia de energías como suma de fragmentos o supermolécula aumenta. En el caso del mínimo 2B1 no se puede comparar con B1 + B1 ya que realmente en el primero se produce un enlace con doble puente entre dos Si, mientras que el cálculo de B1 + B1 habría que hacerlo con una celda mucho mayor (al menos 2x2).

Para finalizar este estudio y para verificar que realmente estos sitios son verdaderos mínimos de adsorción se han calculado las frecuencias de vibración de los puntos estacionarios, manteniendo rígida la superficie y en todos ellos se han obtenido seis frecuencias reales, verificando así que son verdaderos mínimos.

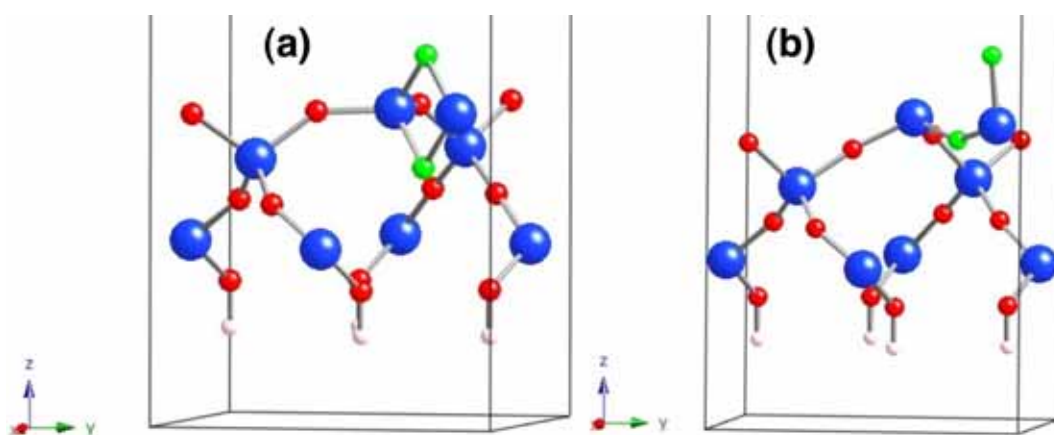


Figura 5.8: Dos átomos adsorbidos (en verde) dentro una celda 1x1 de la β -cristobalita *Fdd2* (100) acabada en Si, relajando cuatro capas: (a) mínimo 2B1 y (b) mínimo T1' + B1.

Como resumen de los puntos estacionarios calculados a nivel DFT se presenta en la Figura 5.9 un esquema de dichas asíntotas, donde el cero de energía corresponde a los dos átomos de O en fase gas más la superficie limpia (energía como suma de fragmentos). Se observa que el mecanismo de la reacción Eley-Rideal es posible desde los dos mínimos T1 (reacción exotérmica) y T1' (reacción endotérmica). En particular, desde el T1, la barrera efectiva DFT es de 0.28 eV y si se incluye la corrección vibracional de punto cero de 0.33 eV. Por tanto, estos valores están en acuerdo con los datos experimentales de la energía de activación sobre β -cristobalita (p. ej., $E_a=0.29$ eV⁷ entre 800 < T < 1830 K) o sobre RCG ($E_a=0.7$ eV⁴⁴).

Por otro lado, la adsorción de la molécula en una configuración paralela es muy estable y el mecanismo Langmuir-Hinshelwood es muy difícil que se dé, debido a que es un proceso muy endotérmico, (sin contar la existencia de un posible estado de transición) por eso por el momento no se ha considerado en este estudio.

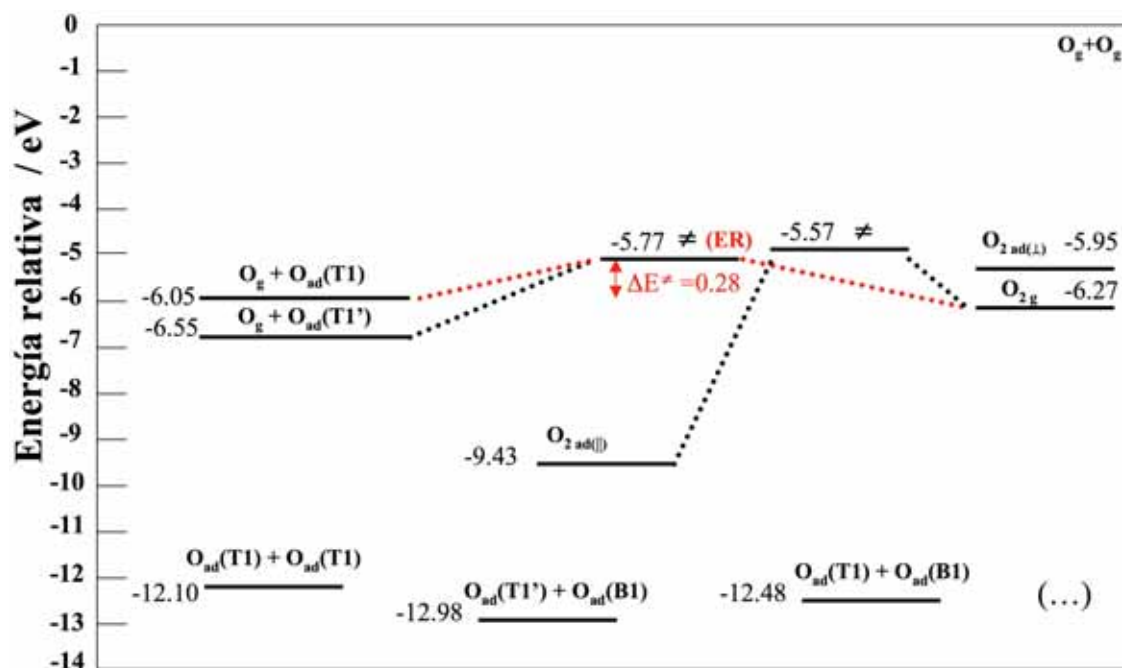


Figura 5.9: Puntos estacionarios más importantes calculados a nivel DFT del sistema O_2/β -cristobalita(100)-Si.

5.2. Construcción de las superficies de energía potencial

Para conocer la interacción de dos átomos con la superficie, se debe conocer la interacción de cada átomo con el *slab* y la interacción entre ambos átomos. Además se ha diferenciado si la superficie es un sólido rígido, es decir, los átomos del *slab* se mantienen fijos en sus posiciones de equilibrio, o si se pueden mover (superficie no rígida).

Para conocer la interacción átomo-átomo se parte de la información calculada a nivel DFT $V^{6D}(X_{CM}, Y_{CM}, Z_{CM}, r, \theta, \varphi)$ para las dos configuraciones particulares descritas en la sección anterior. A toda esta información DFT (en coordenadas cartesianas $V^{6D}(X_A, Y_A, Z_A, X_B, Y_B, Z_B)$) se le quita parte de la contribución de cada átomo de oxígeno con el *slab* (ec. 2.79), para obtener una función 6D mucho más suave (método CRP) y más fácil de interpolar. Finalmente, estas mallas de puntos se interpolan mediante *splines* cúbicos para obtener dos redes de puntos densas que contienen el mismo intervalo de datos (la Figura 5.10 contiene los datos de la configuración perpendicular y la Figura 5.11 de la configuración paralela) para poderlas interpolar conjuntamente. El intervalo de datos DFT está comprendido entre: $0.5 \leq Z_{CM} \leq 4 \text{ \AA}$ y $1 \leq r \leq 4 \text{ \AA}$.

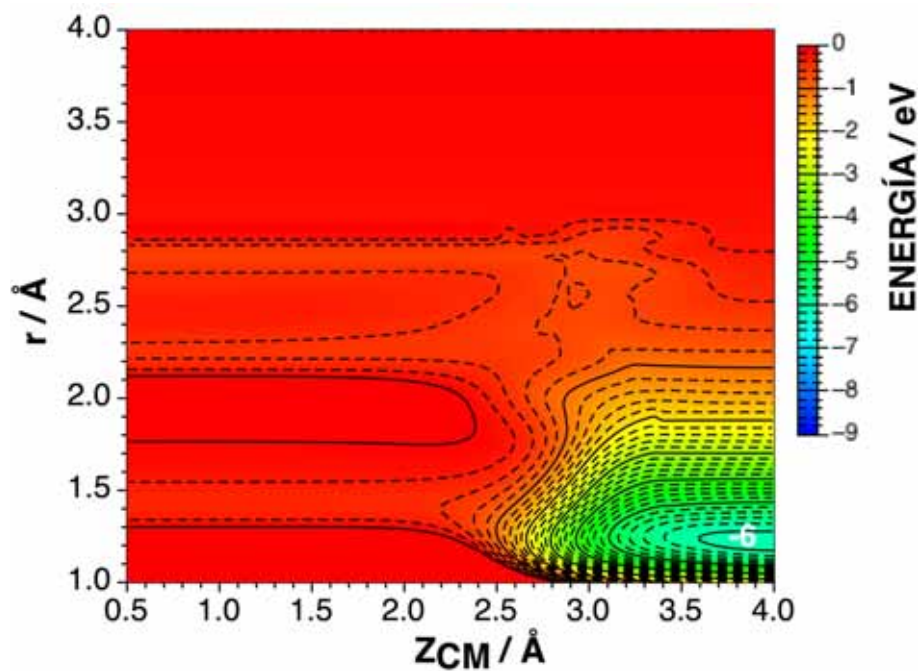


Figura 5.10: Malla de puntos usada en la interpolación para $\theta=0^\circ$, fijados $X_{CM}=X_{Si}$, $Y_{CM}=Y_{Si}$ y $\varphi=90^\circ$. La separación entre curvas es de 0.2 eV.

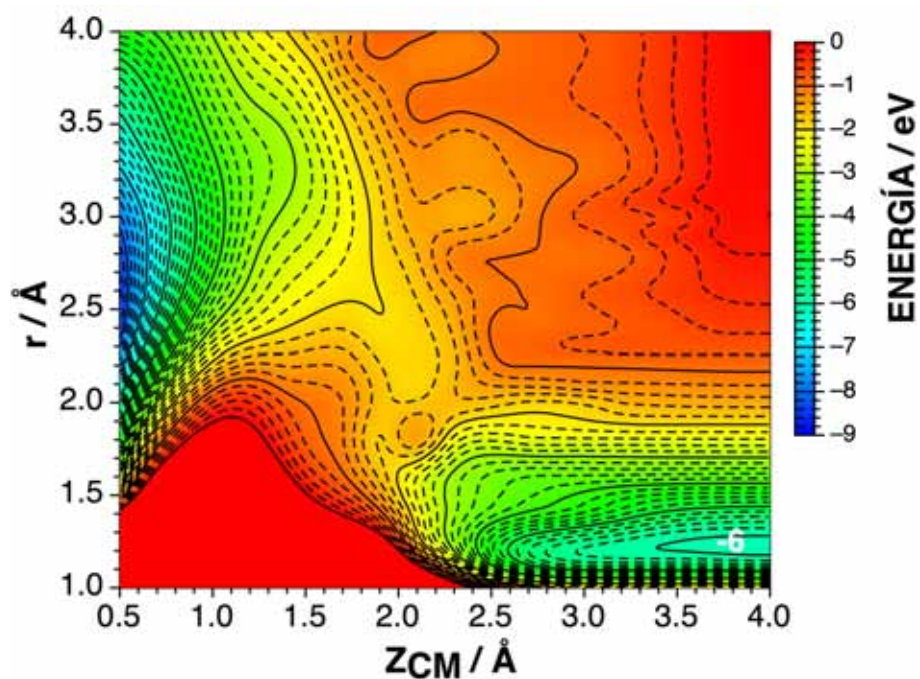


Figura 5.11: Malla de puntos usada en la interpolación para $\theta=90^\circ$, fijados $X_{CM}=X_{Si}$, $Y_{CM}=Y_{Si}$ y $\varphi=90^\circ$. La separación entre curvas es de 0.2 eV.

Con estas mallas se puede interpolar suavemente dentro de los límites establecidos, pero para poder extrapolar se deben fijar unas condiciones que se describen a continuación, para la que la SEP sea continua para cualquier valor de r y Z_{CM} :

- Para valores de $r < 1$ y $Z_{CM} < 0.5 \text{ \AA}$ no se extrapola porque son zonas inaccesibles, ya que la repulsión es muy fuerte.
- Para valores de $r > 4 \text{ \AA}$ se puede asumir que los átomos "no se ven" entre ellos, es decir, la interacción oxígeno-oxígeno es nula, aunque como se observa en la Figura 5.11, el valor de esa región es no nula para la configuración paralela a $Z_{CM} \leq 1.6 \text{ \AA}$. Este comportamiento, se puede atribuir al hecho de que no es lo mismo hacer un cálculo molecular (los dos átomos juntos interaccionando con el *slab*) o considerar dos veces un cálculo atómico. Por tanto, cuando a los datos DFT se les sustrae dos veces la contribución atómica el resultado es no nulo. Otro hecho que puede justificar este resultado es que para distancias interatómicas grandes, los átomos "no se ven" entre ellos, pero sí con su imagen periódica, y este hecho podría "falsear" el resultado DFT. Con la finalidad de corregir este comportamiento se ha hecho uso de una función de "apagado", para que cuando la distancia interatómica sea superior a 4 \AA , el valor sea exactamente igual a cero. Así pues:
 - Para valores de $r < 3.5 \text{ \AA}$, se interpola usando *splines* cúbicos con la base de datos, ya que todavía se puede confiar con los cálculos a nivel DFT.
 - Para valores de r comprendidos entre $3.5 \leq r \leq 4 \text{ \AA}$ se ha construido una función que tiende suavemente a cero a medida que el valor de la distancia interatómica aumenta.

$$f(r) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos \left[\frac{(r - r_1) \cdot \pi}{(r_2 - r_1)} \right] \quad (5.1)$$

siendo r_1 el valor de r a partir del cual empieza el suavizado, que en este caso es 3.5 \AA y r_2 es el primer valor asintótico de r . Esta función de apagado tiene un comportamiento muy suave entre 1 y 0, tal como se puede ver en la Figura 5.12. Así, se multiplicarán los valores inicialmente interpolados por el valor de la función de apagado $f(r)$.

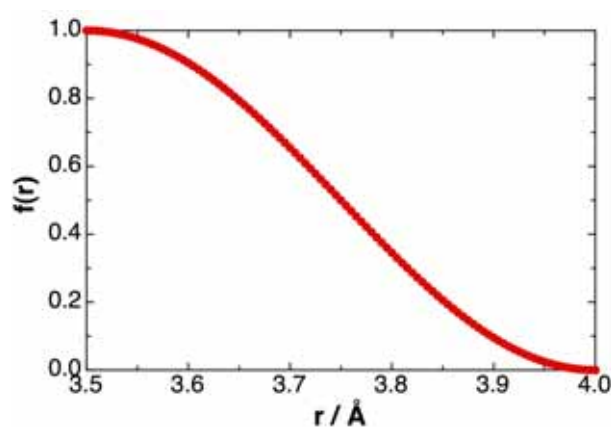


Figura 5.12: Función de apagado usada en la construcción de la SEP interpolada.

- Para $Z_{CM} > 4 \text{ \AA}$ se considera que ambos átomos están lejos de la superficie, por tanto, la interacción debe coincidir con el comportamiento de la molécula en el vacío. Para que la zona asintótica sea suave con la distancia interatómica se parte de los datos DFT de la molécula en el vacío y se ajustan a un potencial tipo Morse (ec. 2.115). Dicho ajuste se representa en la Figura 5.13. Para que la interpolación tienda suavemente al valor asintótico se ha trabajado con una función suave, igual a $f(r)$ (ec. 5.1), dentro del intervalo $3.8 \leq Z_{CM} \leq 4 \text{ \AA}$; a $Z_{CM} = 4 \text{ \AA}$ toma exactamente el valor asintótico.

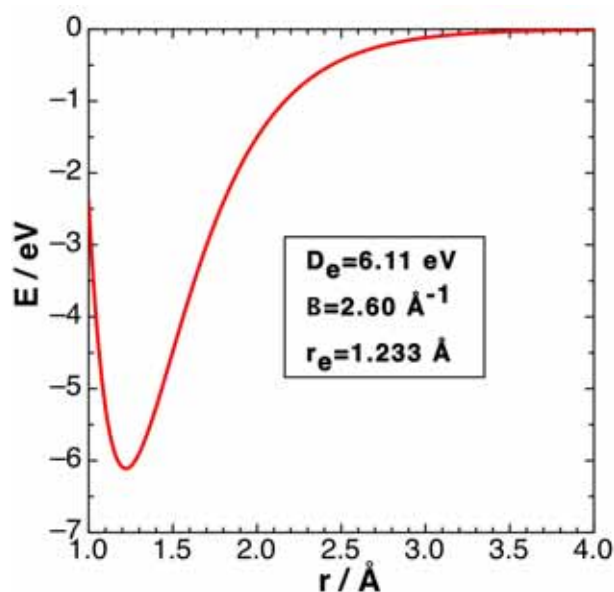


Figura 5.13: Ajuste con un potencial de Morse de la curva DFT de la molécula de O₂.

Una vez fijadas las condiciones de extrapolación, se puede generar una función que contenga la información de la configuración perpendicular y de la paralela. Esta función dependerá de Z_{CM} , r y θ , pero será independiente de X_{CM} e Y_{CM} , ya que sólo se han tenido en cuenta los datos DFT sobre el sitio T1 con coordenadas: ($X_{CM}=X_{S_i}=3.674 \text{ \AA}$, $Y_{CM}=X_{S_i}=3.674 \text{ \AA}$, con $\varphi=90^\circ$). Así, se construye esta función que varía suavemente con el ángulo θ mediante la función $\cos(2\theta)$ (ver Figura 5.14) y en global se hace un promedio dando el mismo peso a ambas contribuciones:

$$I(Z_{CM}, r, \theta) = \frac{1}{2} \left(I(Z_{CM}, r, \theta = 0^\circ) + I(Z_{CM}, r, \theta = 90^\circ) \right) + \frac{1}{2} \left(I(Z_{CM}, r, \theta = 0^\circ) - I(Z_{CM}, r, \theta = 90^\circ) \right) \cdot \cos(2\theta) \quad (5.2)$$

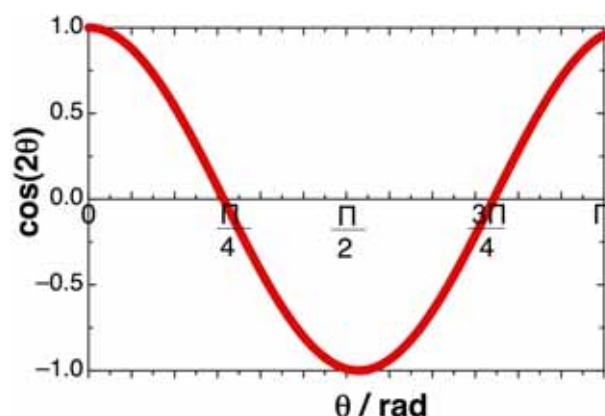


Figura 5.14: Evolución del $\cos(2\theta)$ en función de θ .

Con esta función de interpolación se están tomando las coordenadas X_{CM} e Y_{CM} del O_2 fijas sobre el sitio T1, que es la situación más probable, pero la molécula también se podría encontrar en otra posición diferente, como sería, por ejemplo, sobre un hueco de la celda. En este caso, la interacción de la molécula se puede considerar equivalente a la de la molécula en el vacío, ya que como se ve en la Figura 4.6, en el sitio H1, la molécula está lejos de todos los átomos, por tanto, la única interacción es la que sienten un átomo con otro átomo de oxígeno. Con el objetivo de tener una función que tenga en cuenta la posición de la molécula sobre la superficie, se ha construido una nueva función de interpolación mediante series de Fourier en el espacio recíproco, tal que teniendo en cuenta las propiedades de periodicidad y de reflexión de la celda se llega a la siguiente expresión que varía suavemente con X_{CM} e Y_{CM} :

$$I^{6D}(X_{CM}, Y_{CM}, Z_{CM}, r, \theta) = \frac{1}{2} \left(I_{T1}(Z_{CM}, r, \theta) + I_{H1}(r) \right) + \frac{1}{4} \left(I_{T1}(Z_{CM}, r, \theta) - I_{H1}(r) \right) \cdot \left(\cos \left[\frac{2\pi}{a} (X_{CM} - Y_{CM}) \right] + \cos \left[\frac{2\pi}{a} (X_{CM} + Y_{CM}) \right] \right) \quad (5.3)$$

siendo a el parámetro de red.

Según la información DFT que se quiera tener en cuenta, se emplean varias funciones de interpolación, que han dado lugar a varias SEPs modelo con características algo diferentes. En este trabajo se han considerado las siguientes posibilidades:

1. SEPOO_1.

Esta superficie sólo tiene en cuenta la información DFT del cálculo con la configuración perpendicular ($\theta=0^\circ$) sobre el Si de la primera capa (sitio T1).

2. SEPOO_2.

En este caso sólo se incluye la información DFT para la configuración paralela ($\theta=90^\circ$) sobre el sitio T1.

3. SEPOO_3.

Esta tercera superficie incluye toda la información DFT ($\theta=0^\circ, 90^\circ$) calculada sobre el T1. Así, se interpolará según θ entre 0° y 90° .

4. SEPOO_4.

Es el caso más completo. Mejora la SEPOO_3 incluyendo la diferencia de considerar si el centro de masas de O₂ está sobre T1 o sobre H1, aunque $\varphi=90^\circ$ ^a.

Estas funciones de interpolación corresponden al término $I^{6D}(X_A, Y_A, Z_A, X_B, Y_B, Z_B)$ de la ecuación (ec. 2.79), tanto si la superficie de energía potencial es rígida como si no, y en este estudio se toma la función de interpolación en coordenadas mixtas $I^{6D}(X_{CM}, Y_{CM}, Z_{CM}, r, \theta, \varphi)$.

Si la superficie es rígida, todos los átomos de la superficie están en sus posiciones de equilibrio, por tanto, la SEP tiene dimensión seis (ec. 2.75) y aquí toma la siguiente expresión analítica:

$$V(\vec{R}_A, \vec{R}_B, \{\vec{R}_{slab}^{eq}\}) = V^{3D}(X_A, Y_A, Z_A) + V^{3D}(X_B, Y_B, Z_B) + I^{6D}(X_{CM}, Y_{CM}, Z_{CM}, r, \theta, \varphi) \quad (5.4)$$

Si la superficie es no rígida la SEP es multidimensional (ec. 2.73) siendo también el término $V^{A-B}(\vec{R}_A, \vec{R}_B)$ la función de interpolación $I^{6D}(X_{CM}, Y_{CM}, Z_{CM}, r, \theta, \varphi)$.

En conclusión, se han construido cuatro tipos de SEPs rígidas y las mismas no rígidas, y se ha analizado la topología de los puntos estacionarios más importantes de cada una de ellas.

SEPOO_1

En las Figuras 5.15 y 5.16 se resumen algunos de los puntos estacionarios calculados con la superficie SEPOO_1 rígida y la no rígida, y en las Tablas 5.4 y 5.5 sus propiedades. En primer lugar, se observa que el proceso Eley-Rideal no es directo (a diferencia del camino de mínima energía calculado a nivel DFT con el método NEB), es decir, hay una primera etapa en la que se forma la molécula O₂ sobre la superficie con una configuración perpendicular (o cercana). Después, esta configuración puede dar lugar a la reacción formando la molécula O₂ en fase gas, o bien la molécula queda adsorbida sobre la superficie pero con una configuración paralela. Por otro lado, el mecanismo Langmuir-Hinshelwood será poco probable (como se veía a nivel DFT), debido a la elevada endotermicidad necesaria para que se forme la molécula en fase gas. Los puntos estacionarios son prácticamente los mismos calculados con la superficie rígida y la no rígida, es decir, las superficies tienen la misma topología, pero las barreras de cada etapa son más bajas en la no rígida, ya que en ésta se tiene en cuenta el término del potencial del *slab*, que en general hace que la energía relativa de todos los puntos estacionarios no sea tan estable, disminuyendo así las barreras de las reacciones consideradas; por tanto, la reactividad será más importante en estas superficies no rígidas. Este comportamiento es exactamente el mismo en los cuatro modelos considerados.

En la SEPOO_1 (rígida y no rígida), los dos mínimos de adsorción atómica, el T1 y el T1', tienen unas energías relativas comparables a las calculadas a nivel DFT, pero en esta SEP el T1' no tiene una geometría tan inclinada.

Se han encontrado tres estados de transición con una única frecuencia imaginaria, por tanto, son verdaderos TSs, de manera que permiten pasar de reactivos a productos en cada camino de mínima energía. En el primer paso para la formación del O_{2,g}, se forma la molécula adsorbida con una configuración perpendicular (O_{2,ad(⊥)}) con una energía relativa de esta configuración

^aEn la configuración perpendicular, no importa el valor de φ ; en cambio, cuando $\theta=90^\circ$ y O₂ está adsorbido, la E_{ad} (DFT) es ~ 0.5 eV menos estable para $\varphi=0^\circ$ que para $\varphi=90^\circ$.

y geometría comparables a la DFT ($X_{CM}=3.674$ Å, $Y_{CM}=3.674$ Å, $r=1.399$ Å, $Z_{CM}=2.213$ Å, $\theta=0^\circ$ y $\varphi=90^\circ$). El estado de transición de la reacción Eley-Rideal a nivel DFT se puede comparar con el TS2, aunque a nivel DFT como se deja relajar todo el sistema a la vez, el camino de mínima energía no tiene dos etapas hasta llegar al O_{2g} ; al comparar el TS2 con el estado de transición de la Tabla 5.1 se observa que geometría y frecuencias vibracionales son parecidas, siendo ΔE^\ddagger igual a 0.28 eV a nivel DFT (Figura 5.9), mientras que la barrera efectiva vale 0.90 eV (SEPOO_1 rígida) o 0.26 eV (SEPOO_1 no rígida), tomando como cero de energías $O_g + O_{ad}(T1)$.

Por otro lado, el mínimo $O_{2ad(l)}$ tiene una estabilidad parecida ($E_{ad}=4.84$ eV y 3.16 eV en la rígida y no rígida, respectivamente) a la obtenida a nivel DFT ($E_{ad}=3.16$ eV, Tabla 5.2), aunque la distancia interatómica sea un poco inferior, pero las otras coordenadas son muy parecidas, incluso lo son las frecuencias de vibración.

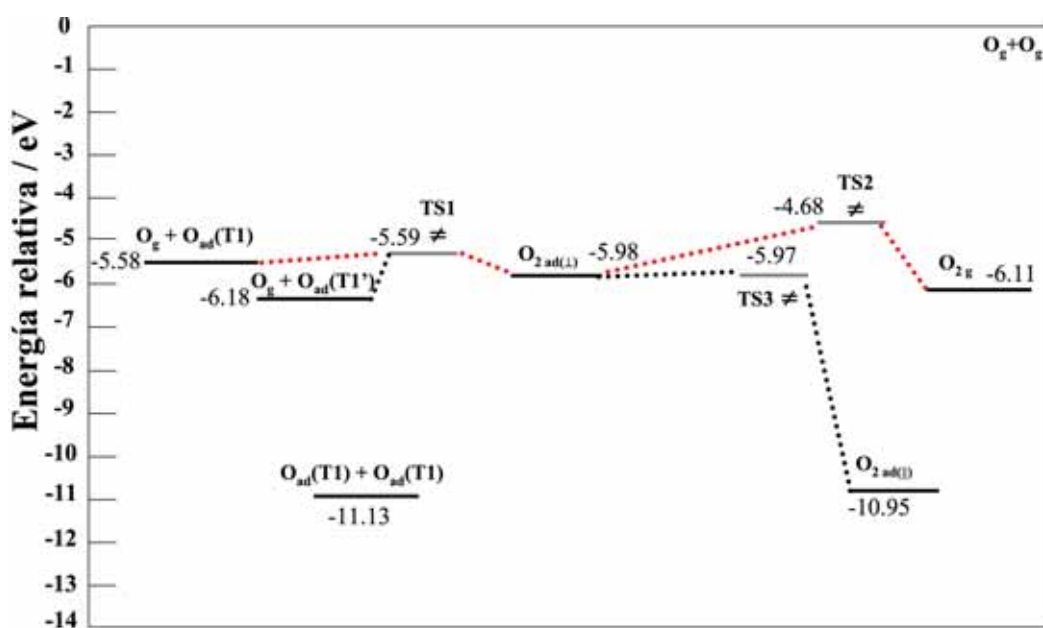


Figura 5.15: Puntos estacionarios de la superficie SEPOO_1 rígida.

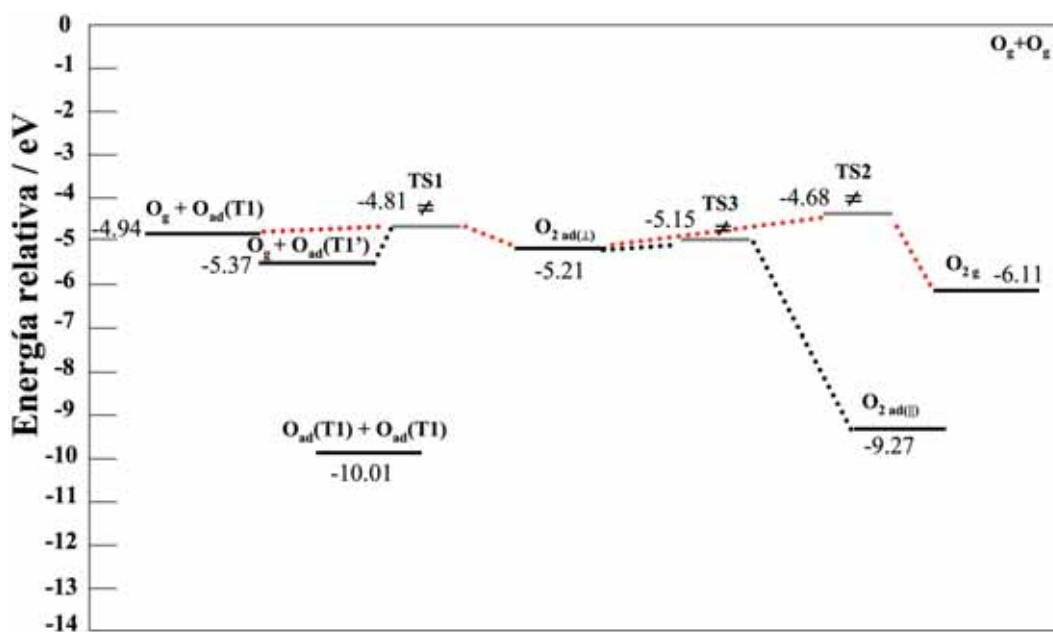


Figura 5.16: Puntos estacionarios de la superficie SEPOO_1 no rígida.

Punto estacionario	X_{CM} / Å	Y_{CM} / Å	Z_{CM} / Å	r / Å	θ / °	φ / °	ν_i / cm ⁻¹		
O _g + O _{ad} (T1)	3.593	3.540	1.519	-	2.6 ^{a)}	-	949.1	240.3	116.0
O _g + O _{ad} (T1')	3.794	3.763	1.579	-	5.5 ^{a)}	-	1338.4	235.2	117.5
O _{2ad} (⊥)	3.716	3.757	2.236	1.402	0.4	89.8	1130.1	510.6	235.9
							116.4	55.6	47.7
O _{2ad} ()	3.674	3.673	1.380	1.391	90.0	36.3	1263.2	940.2	790.8
							326.4	275.4	174.7
TS1	3.719	3.762	2.425	1.780	0.0	89.9	874.3	236.6	118.5
							50.2	45.1	493.3i
TS2	3.674	3.674	2.703	1.287	0.0	90.0	1278.8	368.3	344.4
							148.6	126.9	372.5i
TS3	3.613	3.610	2.166	1.403	22.7	76.5	1163.4	579.3	248.9
							85.4	30.7	127.1i

Tabla 5.4: Geometría y frecuencias vibracionales de los puntos estacionarios de la SEPOO_1 rígida. ^{a)} θ atómico para los mínimos T1 y T1'.

Punto estacionario	X_{CM} / Å	Y_{CM} / Å	Z_{CM} / Å	r / Å	θ / °	φ / °	ν_i / cm ⁻¹		
O _g + O _{ad} (T1)	3.593	3.540	1.519	-	2.6 ^{a)}	-	951.4	245.3	114.2
O _g + O _{ad} (T1')	3.792	3.867	1.560	-	5.5 ^{a)}	-	1339.9	303.9	167.4
O _{2ad} (⊥)	3.630	3.587	2.301	1.392	0.0	90.0	1011.0	469.9	311.1
							138.6	74.2	57.7
O _{2ad} ()	3.674	3.674	1.436	1.390	90.0	44.3	1218.2	764.9	665.0
							385.1	345.6	118.6
TS1	3.729	3.780	2.477	1.761	0.0	90.0	688.4	303.7	131.9
							57.6	51.1	543.6i
TS2	3.674	3.674	2.703	1.287	0.0	90.0	1287.8	368.1	344.4
							148.6	126.9	372.5i
TS3	3.613	3.614	2.169	1.510	23.1	81.0	688.4	303.7	131.9
							57.6	51.0	543.6i

Tabla 5.5: Geometría y frecuencias vibracionales de los puntos estacionarios de la SEPOO_1 no rígida. ^{a)} θ atómico para los mínimo T1 y T1'.

SEPOO_2

Las energías relativas de los puntos estacionarios calculados con la segunda superficie, la SEPOO_2, se esquematizan en la Figura 5.17 (*slab* rígido) y 5.18 (*slab* no rígido). En las Tablas 5.6 y 5.7 se resumen las geometrías y las frecuencias de vibración de dichos puntos estacionarios calculados en cada superficie. La caracterización de los estados de transición se ha realizado con los algoritmos del programa POLYRATE^{59,60}, usando las SEPs rígidas y no rígidas interpoladas. No siempre se ha conseguido encontrar puntos de silla de primera especie para las diferentes SEPs (p. ej., en el TS1 para SEPOO_2). Así, los valores energéticos correspondientes darán una cota superior de la barrera real energética de esos procesos. La existencia de la simetría de la propia celda de la β -cristobalita hace más difícil la búsqueda de sus puntos estacionarios. No obstante, el estudio dinámico (reacción E-R) es independiente de que la caracterización topológica de las SEPs sea más o menos precisa.

En primer lugar, se observa que los mínimos de adsorción T1 y T1' son parecidos (en ambas superficies) a los calculados a nivel DFT, aunque la principal diferencia es que en el T1' el enlace SiO no está tan inclinado, tal como ya se observó en la SEPOO_1.

La reacción Eley-Rideal se caracteriza por la formación de O₂ adsorbido en una configuración completamente perpendicular ($\theta=0^\circ$ en ambas superficies). En este caso sí se adsorbe la molécula (a diferencia del cálculo DFT) con una energía de adsorción de $E_{ad}=2.65$ eV y 1.55 eV en la rígida y en la no rígida, respectivamente, aunque la geometría óptima es muy parecida a la calculada a nivel DFT. El estado de transición TS1 representa una cota superior porque tiene varias frecuencias en ambas SEPs. Según ambas SEPs el proceso E-R es exotérmico y sin barrera efectiva, ya que todos los estados de transición del MEP están a menor energía que la asíntota O_g + O_{ad}(T1). Así, la única barrera energética viene del proceso O_{ad}(T1) a O_{ad}(T1') cuyo valor es ≤ 0.05 eV.

Finalmente, el mínimo de adsorción O_{2,ad(⊥)} tiene una energía de adsorción ($E_{ad}=4.11$ eV y 2.27 eV en la rígida y en la no rígida, respectivamente) comparable con la calculada a nivel DFT, como también lo son su geometría y frecuencias de vibración, tanto en la superficie SEPOO_2 rígida como en la no rígida.

Además, tal como se obtuvo a nivel DFT, el mecanismo Langmuir-Hinshelwood es un proceso muy endotérmico que difícilmente tendrá lugar.

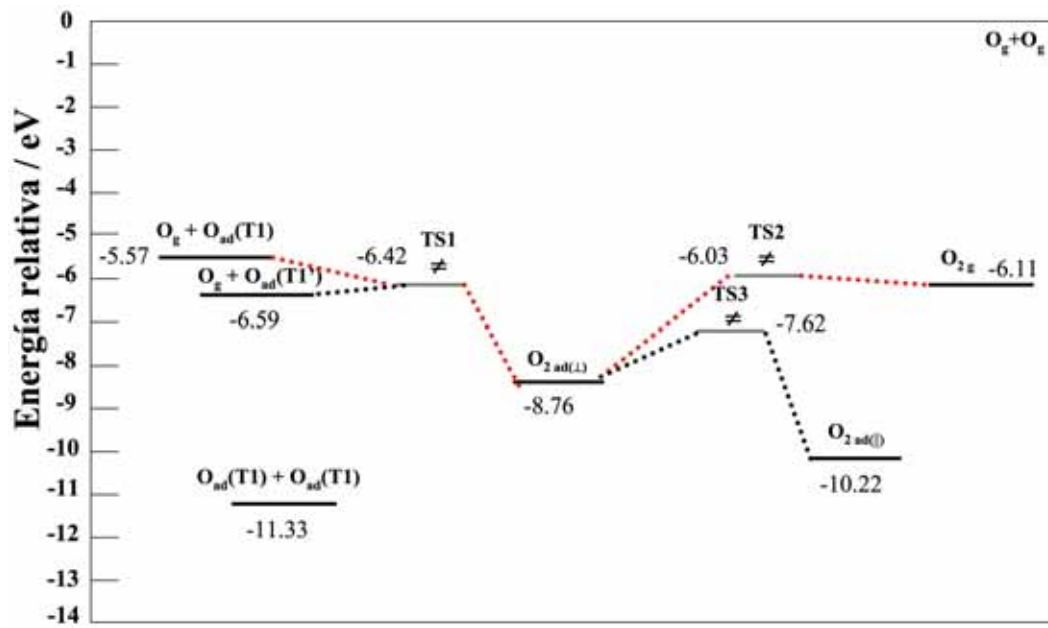


Figura 5.17: Puntos estacionarios de la superficie SEPOO_2 rígida.

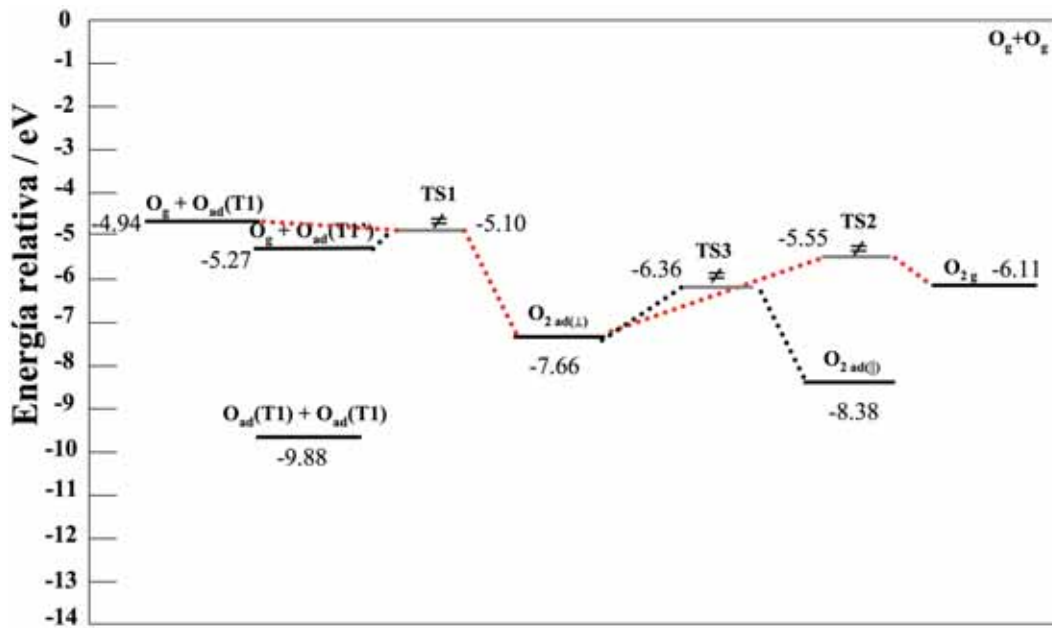


Figura 5.18: Puntos estacionarios de la superficie SEPOO_2 no rígida.

Punto estacionario	X_{CM} / Å	Y_{CM} / Å	Z_{CM} / Å	r / Å	θ / °	φ / °	ν_i / cm ⁻¹		
$O_g + O_{ad}(T1)$	3.593	3.540	1.519	-	2.6 ^{a)}	-	951.1	213.9	73.0
$O_g + O_{ad}(T1')$	3.794	3.763	1.579	-	5.5 ^{a)}	-	1001.4	338.7	238.7
$O_{2ad(\perp)}$	3.674	3.674	2.355	1.570	0.0	90.0	1163.9	519.3	278.9
							160.2	96.8	49.2
$O_{2ad(\parallel)}$	3.674	3.674	1.359	1.777	90.0	35.7	918.2	742.7	359.1
							258.9	181.9	112.8
TS1	3.675	3.675	2.673	2.301	0.1	89.9	792.5	182.2	31.6i
							32.8i	152.5i	919.5i
TS2	3.674	3.674	3.458	1.220	0.0	90.0	1682.7	64.1	61.6
							23.0	19.0	150.7i
TS3	3.447	3.558	1.992	1.638	57.7	50.0	964.7	738.9	315.6
							154.6	125.9	375.6i

Tabla 5.6: Geometría y frecuencias vibracionales de los puntos estacionarios de la SEPOO_2 rígida. ^{a)} θ atómico para los mínimos T1 y T1'.

Punto estacionario	X_{CM} / Å	Y_{CM} / Å	Z_{CM} / Å	r / Å	θ / °	φ / °	ν_i / cm ⁻¹		
$O_g + O_{ad}(T1)$	3.593	3.540	1.519	-	2.6 ^{a)}	-	950.4	245.1	114.0
$O_g + O_{ad}(T1')$	3.792	3.867	1.560	-	5.5 ^{a)}	-	1140.9	305.0	168.1
$O_{2ad(\perp)}$	3.674	3.672	2.486	1.249	0.0	90.0	1572.6	442.3	379.6
							302.9	155.7	108.7
$O_{2ad(\parallel)}$	3.674	3.674	1.402	1.804	90.0	55.0	865.3	659.0	276.9
							273.8	173.5	142.0
TS1	3.785	3.859	2.411	1.700	0.0	89.9	761.4	297.3	133.9
							31.8i	32.5i	147.9i
TS2	3.674	3.674	3.458	1.219	0.0	90.0	1682.7	64.1	61.6
							23.0	19.0	150.7i
TS3	3.421	3.597	1.956	1.645	60.5	44.6	944.9	662.1	393.0
							177.0	135.9	392.8i

Tabla 5.7: Geometría y frecuencias vibracionales de los puntos estacionarios de la SEPOO_2 no rígida. ^{a)} θ atómico para los mínimos T1 y T1'.

SEPOO_3

La tercera superficie es la SEPOO_3, donde se indican las energías relativas de los puntos estacionarios calculados con la superficie rígida y la no rígida en las Figura 5.19 y 5.20, respectivamente; en las Tablas 5.8 y 5.9 se resumen las geometrías y frecuencias de vibración de dichos puntos estacionarios.

Los mínimos de adsorción T1 y T1' son parecidos (en ambas superficies) a los calculados a nivel DFT, aunque la principal diferencia es que en el T1' el enlace SiO está poco inclinado.

La reacción Eley-Rideal no es un proceso directo, sino que hay una primera etapa en la que se produce la adsorción de la molécula en una configuración completamente perpendicular con $E_{ad}=1.30$ eV y 0.41 eV en la SEP rígida y en la no rígida, respectivamente, y con una geometría óptima muy parecida a la configuración calculada a nivel DFT en la superficie rígida; en cambio, con la superficie no rígida este mínimo tiene una configuración intermedia entre la perpendicular y la paralela ($\theta=62.4^\circ$ y $\varphi=51.6^\circ$). Los estados TS1 y TS2, implicados en el MEP de la reacción E-R, presentan tres frecuencias imaginarias por lo que la barrera real será inferior a las calculadas en dichos puntos. Tomando la energía del estado de transición más alta (TS2) en el camino E-R, se puede derivar una barrera efectiva de 0.88 eV (SEP rígida) y de 0.35 eV (SEP no rígida), respecto a $O_g + O_{ad}(T1)$.

Por otro lado, el mínimo de adsorción $O_{2ad(l)}$ tiene una energía de adsorción ($E_{ad}=4.11$ eV y 2.65 eV en la rígida y en la no rígida, respectivamente) comparable con la calculada a nivel DFT, como también lo son su geometría y frecuencias de vibración.

Finalmente, el mecanismo Langmuir-Hinshelwood raramente ocurrirá debido a la fuerte endotermicidad del proceso en ambas superficies.

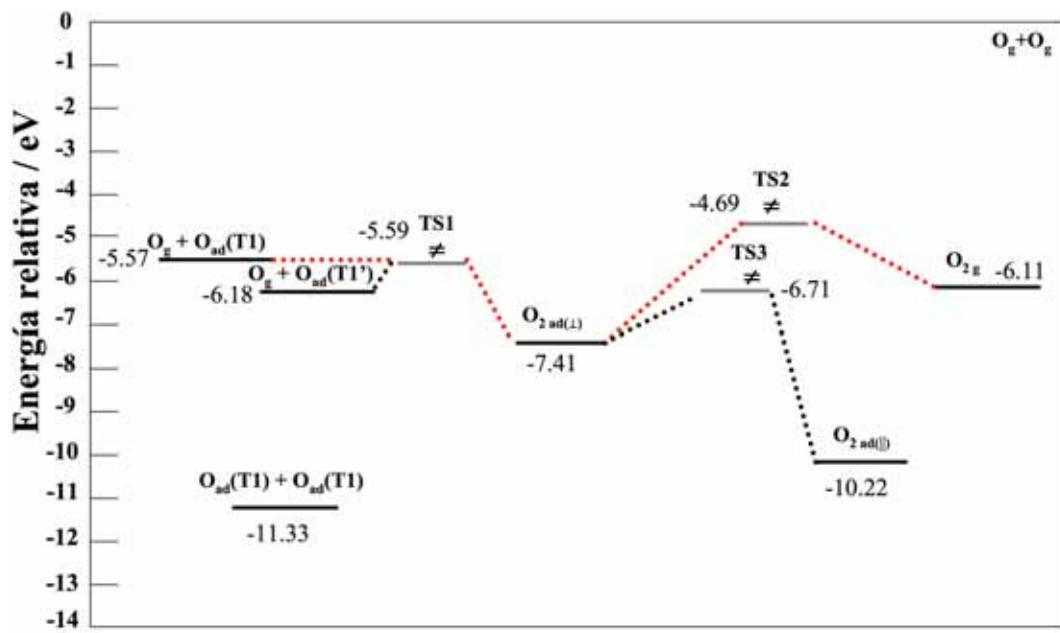


Figura 5.19: Puntos estacionarios de la superficie SEPOO₃ rígida.

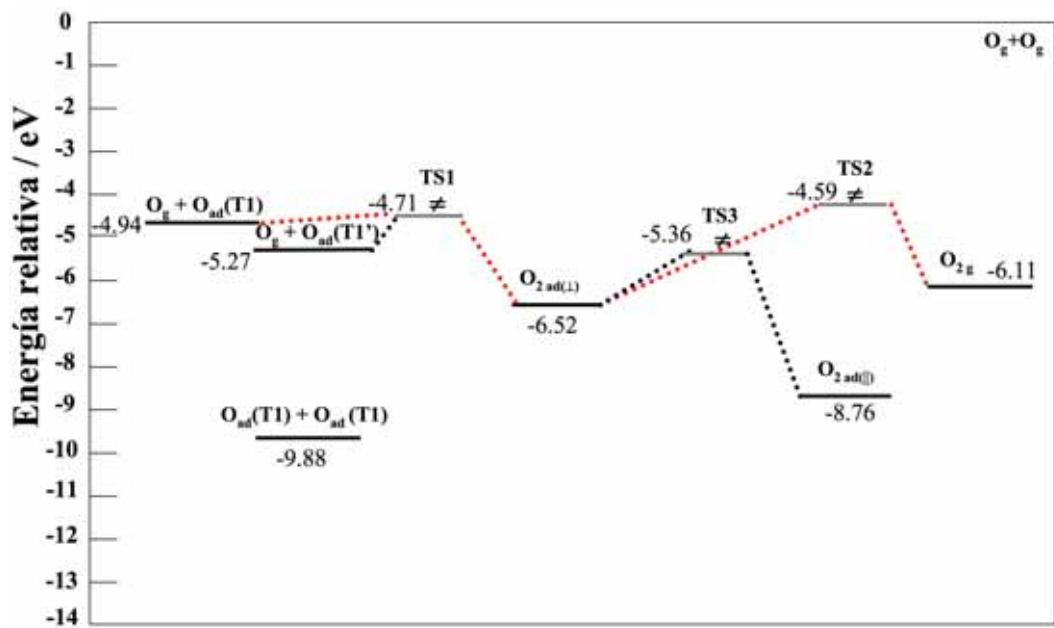


Figura 5.20: Puntos estacionarios de la superficie SEPOO₃ no rígida.

Punto estacionario	X_{CM} / Å	Y_{CM} / Å	Z_{CM} / Å	r / Å	θ / °	φ / °	ν_i / cm ⁻¹		
O _g + O _{ad} (T1)	3.593	3.540	1.519	-	2.6 ^{a)}	-	951.3	213.0	72.7
O _g + O _{ad} (T1')	3.794	3.763	1.579	-	5.5 ^{a)}	-	1316.3	238.7	122.8
O _{2ad} (⊥)	3.674	3.674	2.361	1.578	0.0	90.0	955.4	848.1	497.7
							345.9	252.4	157.3
O _{2ad} ()	3.674	3.673	1.359	1.746	90.0	34.3	918.1	742.7	359.1
							258.9	181.9	112.9
TS1	3.721	3.763	2.426	1.781	0.0	89.9	874.2	195.2	77.7
							188.0i	213.5i	493.5i
TS2	3.674	3.674	2.705	1.290	0.0	90.0	1287.9	236.4	183.1
							101.2i	104.4i	372.5i
TS3	4.248	4.000	1.997	1.383	10.6	80.6	826.4	740.3	210.7
							100.7i	212.4i	251.7i

Tabla 5.8: Geometría y frecuencias vibracionales de los puntos estacionarios de la SEPOO_3 rígida. ^{a)} θ atómico para los mínimos T1 y T1'.

Punto estacionario	X_{CM} / Å	Y_{CM} / Å	Z_{CM} / Å	r / Å	θ / °	φ / °	ν_i / cm ⁻¹		
O _g + O _{ad} (T1)	3.593	3.540	1.519	-	2.6 ^{a)}	-	951.4	245.3	114.2
O _g + O _{ad} (T1')	3.792	3.867	1.560	-	5.5 ^{a)}	-	1142.2	304.8	168.2
O _{2ad} (⊥)	3.211	4.019	1.964	1.412	62.3	51.6	1096.6	754.4	588.3
							307.7	269.1	147.2
O _{2ad} ()	3.674	3.674	1.402	1.804	90.0	55.0	865.3	660.2	276.9
							273.8	173.5	143.7
TS1	3.729	3.780	2.745	1.761	0.0	90.0	688.2	264.1	86.1
							182.2i	214.0i	543.7i
TS2	3.674	3.674	2.703	1.287	0.0	90.0	1287.9	236.4	183.1
							101.2i	104.4i	372.4i
TS3	3.859	3.895	1.879	1.770	45.6	62.1	893.2	659.7	236.7
							170.1	114.9	48.1i

Tabla 5.9: Geometría y frecuencias vibracionales de los puntos estacionarios de la SEPOO_3 no rígida. ^{a)} θ atómico para los mínimos T1 y T1'.

SEPOO_4

Finalmente, para la cuarta SEP (SEPOO_4) se resumen las energías relativas y las barreras de los puntos estacionarios en las Figuras 5.21 y 5.22, y en las Tablas 5.10 y 5.11 sus geometrías y frecuencias vibracionales. La topología entre la superficie rígida y no rígida es muy parecida, y como era de esperar en la no rígida, las barreras son más bajas.

En primer lugar los mínimos de adsorción T1 y T1' son parecidos (en ambas superficies) a los obtenidos a nivel DFT, pero aquí en el mínimo T1' el enlace SiO no está tan inclinado, aunque energéticamente es más estable que el T1.

El mecanismo Eley-Rideal no es un proceso directo; hay una primera etapa en la que la molécula se forma adsorbida en una configuración \perp con una $E_{ad}=1.42$ eV y 0.44 eV en la rígida y en la no rígida, respectivamente, aunque en estas superficies la configuración no es exactamente perpendicular (en la rígida $\theta=67.9^\circ$ y en la no rígida $\theta=58.5^\circ$). Además, la distancia interatómica es más grande que la calculada a nivel DFT ($r=1.399$ Å). El estado de transición TS1, tanto en la superficie rígida como no rígida tienen tres frecuencias imaginarias, por tanto, representan una cota superior de la barrera. El TS2 de la SEP no rígida tiene una única frecuencia imaginaria. La energía del TS2 permite calcular una barrera energética efectiva del proceso E-R de 0.89 eV para la SEP rígida. Sin embargo, para la SEP no rígida habría que utilizar el TS1 (Figura 5.22), dando lugar a una barrera efectiva de 0.21 eV (respecto $O_g + O_{ad}(T1)$).

Por otro lado, la adsorción de la molécula en una configuración paralela corresponde también a un mínimo con una $E_{ad}=4.11$ eV y 2.76 eV en la rígida y en la no rígida, respectivamente, y las seis coordenadas internas e incluso las seis frecuencias de vibración son muy parecidas a las calculadas a nivel DFT.

El mecanismo Langmuir-Hinshelwood no se ha estudiado porque tal como ya se observó con los cálculos DFT, la adsorción de dos átomos de oxígeno es muy fuerte, por tanto, la endotermicidad es tan elevada que consideramos este mecanismo poco probable.

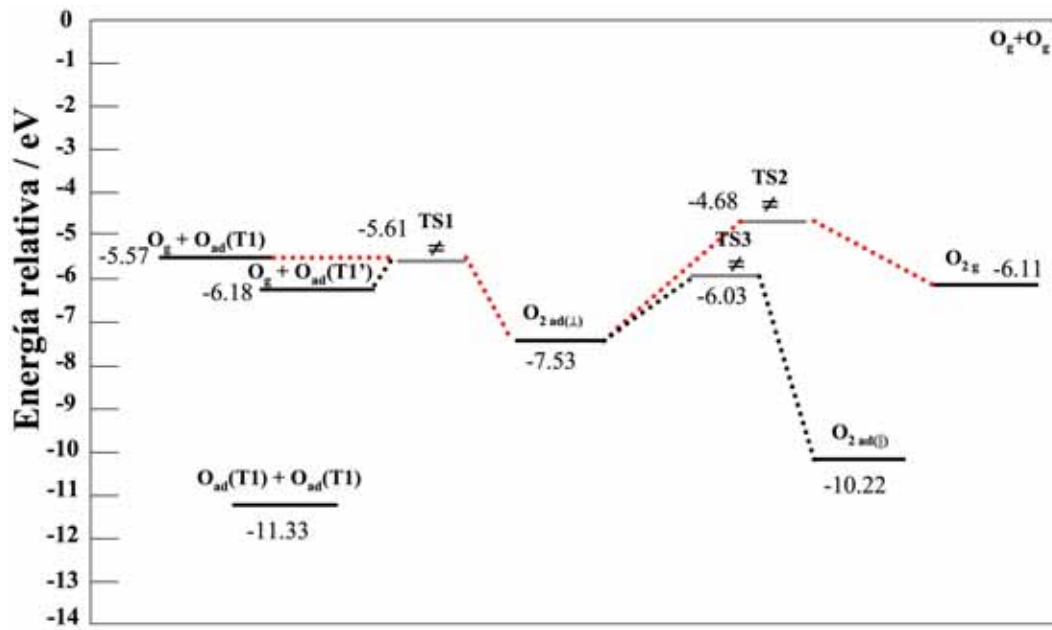


Figura 5.21: Puntos estacionarios de la superficie SEPOO_4 rígida.

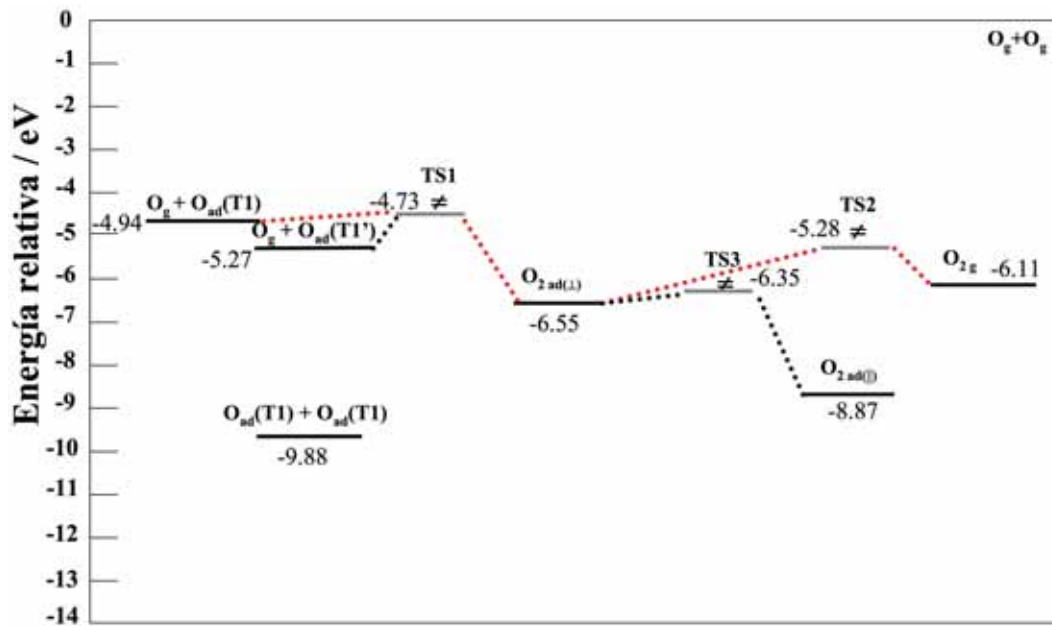


Figura 5.22: Puntos estacionarios de la superficie SEPOO_4 no rígida.

Punto estacionario	X_{CM} / Å	Y_{CM} / Å	Z_{CM} / Å	r / Å	θ / °	φ / °	ν_i / cm ⁻¹		
$O_g + O_{ad}(T1)$	3.593	3.540	1.519	-	2.6 ^{a)}	-	950.0	242.3	114.6
$O_g + O_{ad}(T1')$	3.794	3.763	1.579	-	5.5 ^{a)}	-	1316.2	233.4	112.2
$O_{2ad(\perp)}$	3.233	4.139	1.868	1.697	67.9	56.2	896.1	790.5	472.8
							273.3	241.3	142.7
$O_{2ad(\parallel)}$	3.674	3.674	1.359	1.746	90.0	34.3	918.1	741.1	359.1
							243.6	166.6	112.9
TS1	3.809	3.842	2.415	1.793	2.1	88.7	891.4	250.7	160.0
							179.9i	194.9i	491.2i
TS2	3.674	3.674	2.703	1.287	0.0	90.0	1287.9	221.4	161.4
							122.4i	122.8i	372.5i
TS3	4.248	4.000	1.997	1.384	10.6	80.6	1241.3	651.5	177.9
							144.9i	187.1i	221.2i

Tabla 5.10: Geometría y frecuencias vibracionales de los puntos estacionarios de la SEPOO_4 rígida. ^{a)} θ atómico para los mínimos T1 y T1'.

Punto estacionario	X_{CM} / Å	Y_{CM} / Å	Z_{CM} / Å	r / Å	θ / °	φ / °	ν_i / cm ⁻¹		
$O_g + O_{ad}(T1)$	3.593	3.540	1.519	-	2.6 ^{a)}	-	951.4	245.3	114.2
$O_g + O_{ad}(T1')$	3.792	3.867	1.560	-	5.5 ^{a)}	-	1142.2	304.8	168.2
$O_{2ad(\perp)}$	2.852	3.179	2.035	1.541	58.5	38.8	938.5	647.9	412.4
							238.6	134.7	120.2
$O_{2ad(\parallel)}$	3.669	3.674	1.402	1.790	90.0	55.2	865.3	656.5	273.8
							266.4	173.5	123.2
TS1	3.804	3.862	2.464	1.771	2.2	88.7	700.3	295.9	120.8
							181.7i	198.1i	541i
TS2	2.926	3.298	2.514	1.234	64.1	35.1	1652.5	331.5	209.1
							108.4	26.3	504.4i
TS3	3.433	3.924	1.796	1.616	72.8	47.6	721.5	542.5	319.9
							188.2	111.3i	236.7i

Tabla 5.11: Geometría y frecuencias vibracionales de los puntos estacionarios de la SEPOO_4 no rígida. ^{a)} θ atómico para los mínimos T1 y T1'.

En general, del análisis topológico realizado con las ocho superficies de energía potencial construídas se ha observado que dentro de cada modelo rígido o no rígido, la geometría de cada punto estacionario es prácticamente la misma. Sin embargo, se observan cambios en las energías relativas de los diferentes puntos estacionarios. Las SEPs rígidas suelen originar barreras energéticas, tanto de las diferentes etapas como del proceso Eley-Rideal global, mayores que en el caso de las SEPs no rígidas.

Todas las SEPs muestran un MEP donde la reacción E-R no es un proceso directo. Así, primero se forma O_2 que queda adsorbido en una configuración aproximadamente perpendicular, y luego es posible pasar a O_{2g} o bien a la configuración más estable donde la molécula O_2 se adsorbe paralelamente a la superficie del *slab*. Las propiedades de este mínimo $O_{2ad(\parallel)}$ son parecidas a las DFT. En general, las SEPs no rígidas dan lugar a barreras energéticas efectivas del proceso E-R mucho más cercanas a los resultados DFT (0.28 eV o 0.33 eV incluyendo la corrección vibracional de punto cero) y a los datos experimentales (p. ej., $E_a=0.29$ eV ⁷ entre $800 < T < 1830$ K). Por esta razón, y por su incorporación del movimiento del *slab*, las SEPs no rígidas parecen más adecuadas para un estudio dinámico más completo y riguroso de la reacción E-R.

Finalmente, igual que a nivel DFT, la adsorción de dos átomos de oxígeno es muy fuerte en todas las SEPs, por eso se espera que este sea un canal predominante en el estudio de la dinámica de la colisión atómica sobre β -cristobalita, y en consecuencia el mecanismo Langmuir-Hinshelwood será poco probable debido a la gran endotermicidad que se requiere; por eso no se ha estudiado en este trabajo.

5.3. Dinámica de la reacción Eley-Rideal

5.3.1. Dinámica con las superficies rígidas

Condiciones térmicas

Como un primer paso en el estudio de la reacción Eley-Rideal se ha estudiado el caso en que la superficie se mantiene fija en sus posiciones de equilibrio (SEPs 6D), por tanto, no se puede estudiar el efecto de la temperatura en la superficie. Pero como en la reacción Eley-Rideal se tiene un átomo pre-adsorbido sobre la superficie, se puede estudiar de manera parcial el efecto de la temperatura con este átomo, tal como se explicó en las Secciones 2.6.2 y 2.6.3. La interacción del átomo de oxígeno sobre una superficie de sílice con un átomo de oxígeno puede dar lugar a varios canales de salida. La determinación de dichos canales, después del proceso $O_g + O_{ad}$ ya se explicó en la Sección 2.6.4 y ahora siguiendo la misma notación pasamos a resumir en las Tablas 5.12, 5.13, 5.14 y 5.15 los resultados obtenidos para cada tipo de superficie de energía potencial en condiciones de equilibrio térmico ($T_{O_{ad}}=T_O$) y con incidencia normal ($\theta_i=0^\circ$).

En la primera superficie rígida (SEPOO_1) se obtiene que la adsorción atómica disminuye al aumentar la temperatura, por tanto, aumenta la reflexión atómica (Tabla 5.12). La probabilidad de formación de O_2 en fase gas es cero para las tres temperaturas. Por otro lado, sí se produce el O_2 adsorbido, aunque poco, y dicha probabilidad tiende a disminuir ligeramente al incrementar la temperatura.

En la segunda superficie rígida (SEPOO_2) (Tabla 5.13) la adsorción atómica es el canal más probable, y tiende a disminuir suavemente al incrementar la temperatura, mientras que la reflexión atómica aumenta con la temperatura. La probabilidad de desorción del átomo inicialmente adsorbido ($P_5 + P_6$) y los canales reactivos son muy poco probables.

En el tercer modelo de superficie rígida (SEPOO_3) con $\theta_i=0^\circ$ (Tabla 5.14), la probabilidad de adsorción atómica es la más importante, con un valor prácticamente constante, de ~ 0.91 . La reflexión es el segundo proceso en importancia y los otros son despreciables. En ninguna de las temperaturas estudiadas se forma la molécula en fase gas o se queda adsorbida sobre la superficie.

En la última superficie rígida (SEPOO_4) (Tabla 5.15) se mantiene la misma tendencia observada en las otras: la adsorción atómica es el canal predominante, con una probabilidad superior a 0.91, la cual tiende a disminuir ligeramente con el aumento de la temperatura, mientras que la probabilidad de reflexión tiende a incrementar algo. Por otro lado, se manifiesta la desorción atómica, con una probabilidad muy baja. Los otros procesos son despreciables.

$T_{O_{ad}}=T_O / K$	^{a)} $O_{ad}+O_{ad}$ (1)	O_{2ad} (2)	O_{2g} (3)	O_g+O_{ad} (4)	$(O_{ad}+O_g) / 10^{-3}$ (5)	O_g+O_g (6)
300	0.781±0.003 ^{b)}	0.018±0.001	0	0.192±0.003	0	0
500	0.744±0.003	0.017±0.001	0	0.225±0.003	0.55±0.17	0
1000	0.676±0.003	0.015±0.001	0	0.286±0.003	1.45±0.21	0

Tabla 5.12: Probabilidades de la reacción $O_g + O_{ad}$ sobre β -cristobalita con la SEPOO_1 rígida en condiciones de equilibrio térmico de los reactivos y $\theta_i=0^\circ$. ^{a)} El primer átomo corresponde al O_g inicial. ^{b)} Los errores indicados corresponden a una desviación estándar.

$T_{O_{ad}}=T_O / K$	$O_{ad}+O_{ad}$ (1)	$(O_{2ad}) / 10^{-4}$ (2)	$(O_{2g}) / 10^{-3}$ (3)	O_g+O_{ad} (4)	$O_{ad}+O_g$ (5)	O_g+O_g (6)
300	0.912±0.002	3.00±1.20	5.95±0.54	0.082±0.002	0	0
500	0.907±0.002	1.50±0.87	0.62±0.06	0.086±0.002	0	0
1000	0.907±0.002	1.00±0.70	7.50±0.61	0.085±0.002	0	0

Tabla 5.13: Probabilidades de la reacción $O_g + O_{ad}$ sobre β -cristobalita con la SEPOO_2 rígida en condiciones de equilibrio térmico de los reactivos y $\theta_i=0^\circ$.

$T_{O_{ad}}=T_O / K$	$O_{ad}+O_{ad}$ (1)	O_{2ad} (2)	O_{2g} (3)	O_g+O_{ad} (4)	$(O_{ad}+O_g) / 10^{-4}$ (5)	O_g+O_g (6)
300	0.917±0.002	0	0	0.081±0.002	1.50±0.87	0
500	0.915±0.002	0	0	0.085±0.002	0.50±0.50	0
1000	0.917±0.002	0	0	0.082±0.002	2.00±0.10	0

Tabla 5.14: Probabilidades de la reacción $O_g + O_{ad}$ sobre β -cristobalita con la SEPOO_3 rígida en condiciones de equilibrio térmico de los reactivos y $\theta_i=0^\circ$.

$T_{O_{ad}}=T_O / K$	$O_{ad}+O_{ad}$ (1)	$(O_{2ad}) / 10^{-4}$ (2)	O_{2g} (3)	O_g+O_{ad} (4)	$(O_{ad}+O_g) / 10^{-4}$ (5)	O_g+O_g (6)
300	0.917±0.002	3.00±1.20	0	0.081±0.002	0.12±0.02	0
500	0.914±0.002	4.50±1.20	0	0.085±0.002	5.50±1.66	0
1000	0.915±0.002	6.50±1.80	0	0.083±0.002	9.00±2.12	0

Tabla 5.15: Probabilidades de la reacción $O_g + O_{ad}$ sobre β -cristobalita con la SEPOO_4 rígida en condiciones de equilibrio térmico de los reactivos y $\theta_i=0^\circ$.

Los coeficientes de recombinación térmicos (ec. 2.104) son iguales a las probabilidades para la formación de O_2 (P_2 , P_3 o $P_2 + P_3$) pero son poco relevantes, ya que estas SEPs rígidas son muy poco reactivas. Por ese motivo no se han estudiado más propiedades térmicas y se ha dejado el estudio completo para las superficies no rígidas.

Condiciones estado específicas

A continuación, se presentan los resultados fijando la temperatura del átomo de oxígeno pre-adsorbido, a 500 K y se varía la energía de colisión del átomo incidente. A parte del estudio con $T_{O_{ad}}=500$ K se realizaron más cálculos a $T_{O_{ad}}=300$ y 1000 K, pero los resultados eran similares; por tanto sólo se muestran sólo los resultados con una temperatura intermedia.

En la primera superficie analizada (SEPOO_1) para $T_{O_{ad}}=500$ K fija y $\theta_i=0^\circ$ (Tabla 5.16), la adsorción atómica es el canal más importante, y sobre todo lo es a energías de colisión bajas. La reflexión atómica tiende a incrementar al aumentar la energía de colisión E_i . La desorción atómica (procesos (5) o (6)) es muy poco importante. La formación de O_{2ad} es pequeña y disminuye con la energía de colisión. La probabilidad de formación del O_{2g} es también muy pequeña. Al cambiar el ángulo de incidencia a $\theta_i=45^\circ$ (Tabla 5.17) se observa un comportamiento totalmente distinto, pues la reflexión atómica pasa a ser el canal predominante. Tanto la probabilidad de adsorción atómica como la formación de O_{2ad} han disminuido notablemente, y en ningún caso se forma el O_2 en fase gas.

E_i / eV	$O_{ad}+O_{ad}$ (1)	$(O_{2ad}) / 10^{-2}$ (2)	$(O_{2g}) / 10^{-4}$ (3)	O_g+O_{ad} (4)	$(O_{ad}+O_g) / 10^{-3}$ (5)	O_g+O_g (6)
0.05	0.752±0.003	1.76± 0.09	0	0.230±0.003	0.35± 0.13	0
0.5	0.617±0.003	0.86± 0.07	0	0.371±0.003	0.30±0.04	0
1	0.624±0.003	0.48±0.05	1.00±0.71	0.364±0.003	6.65±0.60	0
1.5	0.643±0.003	0.36±0.04	0	0.348±0.003	4.90±0.50	0
2	0.662±0.003	0.37±0.04	2.50±1.12	0.330±0.003	4.75±0.50	0

Tabla 5.16: Probabilidades de la reacción $O_g + O_{ad}$ sobre β -cristobalita con la SEPOO_1 rígida con $T_{O_{ad}}=500$ K y $\theta_i=0^\circ$.

E_i / eV	$O_{ad}+O_{ad}$ (1)	$(O_{2ad}) / 10^{-3}$ (2)	O_{2g} (3)	O_g+O_{ad} (4)	$(O_{ad}+O_g) / 10^{-4}$ (5)	O_g+O_g (6)
0.05	0.466±0.004	2.35±0.34	0	0.532±0.004	1.00±0.71	0
0.5	0.261±0.003	0.30±0.12	0	0.739±0.004	1.00±0.71	0
1	0.328±0.003	0.10±0.07	0	0.672±0.004	2.00±0.10	0
1.5	0.373±0.003	0.30±0.12	0	0.627±0.004	1.00±0.71	0
2	0.417±0.003	0	0	0.583±0.004	0.50±0.50	0

Tabla 5.17: Probabilidades de la reacción $O_g + O_{ad}$ sobre β -cristobalita con la SEPOO_1 rígida con $T_{O_{ad}}=500$ K y $\theta_i=45^\circ$.

En la segunda superficie rígida (SEPOO_2) para $T_{O_{ad}}=500$ K y $\theta_i=0^\circ$ (Tabla 5.18), el canal predominante para cualquier valor de la energía E_i es la adsorción atómica ~ 0.9 ; el valor medio de la probabilidad de reflexión es del orden de $\sim 8.5 \cdot 10^{-2}$. La desorción atómica ($P_5 + P_6$) es poco importante. La formación de O_{2ad} es un canal poco probable; sólo para $E_i=2$ eV, la probabilidad es $(6.00 \pm 1.37) \times 10^{-4}$; en cambio, sí se forma el O_2 en fase gas, cuya probabilidad es máxima a $E_i=1$ eV. Cuando $\theta_i=45^\circ$ (Tabla 5.19) se observa que el canal predominante es la reflexión atómica. Los otros canales son poco importantes.

E_i / eV	$O_{ad}+O_{ad}$ (1)	$(O_{2ad}) / 10^{-4}$ (2)	$(O_{2g}) / 10^{-2}$ (3)	$(O_g+O_{ad}) / 10^{-2}$ (4)	$(O_{ad}+O_g) / 10^{-4}$ (5)	O_g+O_g (6)
0.05	0.906±0.003	1.50± 0.87	0.57±0.05	8.87±0.25	0	0
0.5	0.899±0.002	2.50± 1.12	1.01± 0.07	9.09±0.02	1.00±0.07	0
1	0.892±0.002	4.50±1.50	2.40± 0.01	8.36±0.02	0	0
1.5	0.903±0.002	3.00±1.22	1.20± 0.07	8.49±0.20	1.00±0.07	0
2	0.905±0.002	6.00±1.37	0.93±0.07	8.54± 0.20	0.50±0.50	0

Tabla 5.18: Probabilidades de la reacción $O_g + O_{ad}$ sobre β -cristobalita con la SEPOO_2 rígida con $T_{O_{ad}}=500$ K y $\theta_i=0^\circ$.

E_i / eV	$O_{ad}+O_{ad}$ (1)	$(O_{2ad}) / 10^{-4}$ (2)	$(O_{2g}) / 10^{-4}$ (3)	O_g+O_{ad} (4)	$O_{ad}+O_g$ (5)	O_g+O_g (6)
0.05	0.505±0.003	0	2.00±0.10	0.494±0.004	0	0
0.5	0.311±0.003	0.50±0.50	1.00±0.07	0.689±0.003	0	0
1	0.368±0.003	0.50±0.50	1.00±0.07	0.631±0.003	0	0
1.5	0.407±0.003	0.50±0.50	0.50±0.05	0.593±0.003	0	0
2	0.446±0.003	2.50±1.12	0	0.554±0.003	0	0

Tabla 5.19: Probabilidades de la reacción $O_g + O_{ad}$ sobre β -cristobalita con la SEPOO_2 rígida con $T_{O_{ad}}=500$ K y $\theta_i=45^\circ$.

En la tercera superficie (SEPOO_3) para $T_{O_{ad}}=500$ K y $\theta_i=0^\circ$ (Tabla 5.20) la adsorción atómica es muy elevada ~ 0.9 , para cualquier valor de E_i . Le sigue en importancia la reflexión atómica, que tiende a disminuir a medida que la E_i aumenta. La probabilidad de desorción atómica ($P_5 + P_6$) tiene un valor medio de $(3.50\pm 0.40)\times 10^{-4}$. Por otro lado, la formación de O_{2ad} y O_{2g} es poco probable y sólo aparece a energías de colisión muy elevadas. Para $T_{O_{ad}}=500$ K y $\theta_i=45^\circ$ (Tabla 5.21) ocurre lo mismo que en las anteriores superficies; la reflexión atómica es el canal más importante, que tiende a aumentar con la E_i , a diferencia de la probabilidad de adsorción atómica, que tiende a decrecer. También son prácticamente nulos los otros procesos.

E_i / eV	$O_{ad}+O_{ad}$ (1)	$(O_{2ad}) / 10^{-4}$ (2)	$(O_{2g}) / 10^{-4}$ (3)	$(O_g+O_{ad}) / 10^{-2}$ (4)	$(O_{ad}+O_g) / 10^{-4}$ (5)	O_g+O_g (6)
0.05	0.912±0.002	0	0	8.80±0.20	2.00± 0.10	0
0.5	0.912±0.002	0.50±0.50	0	8.73±0.20	3.00±0.10	0
1	0.919±0.002	0	0	8.05±0.20	0.50±0.50	0
1.5	0.920±0.002	1.50±0.87	0	7.92±0.20	4.00±0.14	0
2	0.921±0.002	1.50±0.87	4.50± 0.50	7.68±0.20	6.50±0.18	0

Tabla 5.20: Probabilidades de la reacción $O_g + O_{ad}$ sobre β -cristobalita con la SEPOO_3 rígida con $T_{O_{ad}}=500$ K y $\theta_i=0^\circ$.

E_i / eV	$O_{ad}+O_{ad}$ (1)	$(O_{2ad}) / 10^{-4}$ (2)	O_{2g} (3)	O_g+O_{ad} (4)	$(O_{ad}+O_g) / 10^{-4}$ (5)	O_g+O_g (6)
0.05	0.505±0.003	0	0	0.495±0.004	0.50±0.50	0
0.5	0.311±0.003	0	0	0.689±0.003	0.50±0.50	0
1	0.368±0.003	0	0	0.632±0.003	0	0
1.5	0.406±0.003	1.00±0.71	0	0.594±0.003	0	0
2	0.445±0.003	0	0	0.555±0.003	0	0

Tabla 5.21: Probabilidades de la reacción $O_g + O_{ad}$ sobre β -cristobalita con la SEPOO_3 rígida con $T_{O_{ad}}=500$ K y $\theta_i=45^\circ$.

La cuarta superficie rígida analizada (SEPOO_4) es la superficie de energía potencial que contiene más información DFT; para $T_{O_{ad}}=500$ K y $\theta_i=0^\circ$ (Tabla 5.22) se obtiene al igual que en las otras superficies, que la adsorción atómica es el canal más importante, con una probabilidad del orden de ~ 0.91 para cualquier valor de E_i . La reflexión atómica tiene como valor medio una probabilidad de $\sim (8.75\pm 0.20)\times 10^{-2}$. La desorción atómica (procesos (5) + (6)) es poco probable, del orden de $\sim 10^{-4}$. Se obtiene también la formación de O_{2ad} con un valor máximo para $E_i=1$ eV, y sólo se forma el O_2 en fase gas a partir de $E_i=1.5$ eV con una probabilidad más pequeña que para O_{2ad} . Cuando $\theta_i=45^\circ$ (Tabla 5.23), tal como era de esperar, la reflexión atómica aumenta y lo hace a medida que E_i incrementa, mientras que la adsorción atómica disminuye con E_i . Además, los dos canales reactivos E-R también decrecen respecto a $\theta_i=0^\circ$.

E_i / eV	$O_{ad}+O_{ad}$ (1)	$(O_{2ad}) / 10^{-2}$ (2)	$(O_{2g}) / 10^{-2}$ (3)	$(O_g+O_{ad}) / 10^{-2}$ (4)	$(O_{ad}+O_g) / 10^{-3}$ (5)	O_g+O_g (6)
0.05	0.911±0.002	0.03±0.01	0	8.76±0.20	1.05±0.19	0
0.5	0.905±0.002	0.51± 0.05	0	8.92±0.21	0.55±0.17	0
1	0.903±0.002	1.22± 0.08	0	8.44±0.20	0	0
1.5	0.904±0.002	0.73±0.06	0.03± 0.01	8.81±0.20	0.10± 0.07	0
2	0.906±0.002	0.42±0.05	0.08±0.02	8.82±0.20	0.45± 0.15	0

Tabla 5.22: Probabilidades de la reacción $O_g + O_{ad}$ sobre β -cristobalita con la SEPOO_4 rígida con $T_{O_{ad}}=500$ K y $\theta_i=0^\circ$.

E_i / eV	$O_{ad}+O_{ad}$ (1)	$(O_{2ad}) / 10^{-4}$ (2)	$(O_{2g}) / 10^{-4}$ (3)	O_g+O_{ad} (4)	$(O_{ad}+O_g) / 10^{-4}$ (5)	O_g+O_g (6)
0.05	0.505±0.003	2.00±0.10	0	0.494±0.004	2.50±1.12	0
0.5	0.310±0.003	0.50±0.50	0	0.649±0.003	3.00± 1.22	0
1	0.366±0.003	1.00±0.07	0	0.634±0.003	0.50±0.50	0
1.5	0.404±0.004	3.00±1.22	0	0.596±0.003	0.50±0.50	0
2	0.443±0.004	3.00±1.22	0.50±0.50	0.557±0.004	0	0

Tabla 5.23: Probabilidades de la reacción sobre β -cristobalita $O_g + O_{ad}$ con la SEPOO_4 rígida con $T_{O_{ad}}=500$ K y $\theta_i=45^\circ$.

De los resultados obtenidos en las cuatro SEPs rígidas para una temperatura del átomo de oxígeno adsorbido $T_{O_{ad}}=500$ K y variando E_i se obtiene que la adsorción atómica es el canal predominante. Además, la probabilidad de adsorción tiende a disminuir o a mantenerse más o menos constante con E_i y la probabilidad de reflexión tiende a aumentar, porque la superficie es rígida y por tanto, no hay intercambio de energía entre la superficie y el átomo incidente, es decir, al aumentar E_i , el átomo tiene mucha más energía cinética que no cede a la superficie, sino que le permite escapar, aumentando así la reflexión. Este efecto aumenta con $\theta_i=45^\circ$, en el que el canal inelástico es notablemente el canal más probable. En general, estas superficies son poco reactivas, ya que al fijar los átomos de la superficie en sus posiciones de equilibrio no se está permitiendo el intercambio de energía. La reactividad E-R también se ve afectada al variar

θ_i , ya que la probabilidad de formación de la molécula de O_2 tanto adsorbida sobre la superficie como en fase gas disminuyen notablemente.

En conclusión, las superficies rígidas son poco reactivas (procesos E-R); sólo en la segunda SEP (SEPOO_2) se obtienen unas probabilidades más elevadas en la formación del O_2 en fase gas, y en la primera SEP (SEPOO_1) en la formación de O_2 adsorbido, pero ambas superficies contienen poca información DFT, ya que cada una de ellas sólo contiene datos para un tipo de configuración particular (paralela o perpendicular) de la molécula. Por eso, nos fijamos más en los resultados de las SEPOO_3 y SEPOO_4, de las cuales podemos decir que son poco reactivas, tal como se esperaba. Además, la adsorción atómica es el canal predominante. En las cuatro superficies, la probabilidad de adsorción tiende a disminuir con el aumento de la temperatura, ya que aumenta la reflexión y la desorción atómica, tal como ya se observó en el estudio dinámico de la colisión atómica, tanto en la SEP1 como en la SEP2 (Capítulo 4). Sin embargo, el comportamiento de la probabilidad de adsorción variando la E_i en estas superficies es opuesto al que se obtuvo en la SEP2, porque por un lado al ser superficies rígidas no hay intercambio de energía entre el átomo y la superficie, y por otro hay un átomo pre-adsorbido, siendo por tanto, las condiciones iniciales son distintas.

No se han analizado los niveles vibracionales y rotacionales de las moléculas O_2 en fase gas, porque al haber tan poca reactividad, los errores estadísticos que se cometerían serían muy grandes; se pospone este análisis para las superficies no rígidas, que son de mayor interés.

5.3.2. Dinámica con las superficies no rígidas

Las condiciones iniciales (temperatura, energía de colisión, ángulo de incidencia, ...) y el tratamiento realizado (número de trayectorias, paso de integración, tiempo máximo de integración, ...) en el estudio de la dinámica sobre las superficies no rígidas han sido las mismas que las realizadas sobre las rígidas, pero ahora sí se permite la relajación de los átomos de la superficie, ya que sobre ellos se aplica el método de los osciladores de Langevin (Sección 2.6.2), de manera que la temperatura de la superficie T_S se mantiene constante durante toda la dinámica. Como en el estudio de la reacción Eley-Rideal, hay un átomo pre-adsorbido, éste forma parte de la misma superficie; así, todos los átomos se mueven con una velocidad correspondiente a la de una distribución Maxwell-Boltzmann correspondiente a la temperatura de la superficie T_S .

Condiciones térmicas

En la primera superficie no rígida analizada (SEPOO_1) en condiciones de equilibrio térmico e incidencia normal (Tabla 5.24) se observa que al aumentar la temperatura aumenta la adsorción atómica, disminuyendo a la vez la formación de O_{2ad} , siendo estos dos canales los predominantes. El tercer canal en importancia es la reflexión del átomo incidente (canal (4)) que se mantiene constante al variar T_S . La formación de O_{2g} , que aumenta con T_S , y los demás canales son minoritarios o nulos.

El comportamiento difiere claramente de la SEP rígida correspondiente (Tabla 5.12) que limitaba la reacción E-R (canales (2) y (3)), favoreciendo la adsorción atómica (canal (1)). Las trayectorias con ángulo de incidencia de 45° (Tabla 5.24) muestran a su vez un cambio de comportamiento respecto a las de incidencia normal, disminuyendo drásticamente la reacción E-R e incrementando a su vez la adsorción atómica. Parece que la alta corrugación observada en las SEPs, con uno (Capítulo 4) o dos átomos de oxígeno, favorece que el átomo incidente

colisionando con $\theta_i \neq 0^\circ$ prefiera adsorberse o penetrar en el *slab* que formar O_{2ad} o O_{2g} , proceso donde el acercamiento perpendicular favorecerá la interacción $O_g - O_{ad}$, minimizando también las interacciones O_g con el *slab*.

$T_S = T_O$ / K	^{a)} $O_{ad} + O_{ad}$ (1)	O_{2ad} (2)	$(O_{2g})/10^{-3}$ (3)	$O_g + O_{ad}$ (4)	$(O_{ad} + O_g)/10^{-4}$ (5)	$(O_g + O_g)/10^{-4}$ (6)
300	0.395±0.003 ^{b)}	0.527±0.004	3.00± 2.00	0.075±0.002	0	0
500	0.458±0.003	0.459±0.004	11.00±0.10	0.073±0.002	0	0
1000	0.557±0.004	0.342±0.003	25.00±0.10	0.075±0.002	1.40±0.81	0.50±0.50
300	0.803±0.004	0.087±0.003	0.37±0.21	0.110±0.003	0	0
500	0.822±0.004	0.070±0.002	0.56±0.23	0.107±0.003	0	0
1000	0.841±0.003	0.050±0.002	2.57±0.41	0.106±0.002	0	0

Tabla 5.24: Probabilidades de la reacción $O_g + O_{ad}$ sobre β -cristobalita con la SEPOO_1 no rígida en condiciones de equilibrio térmico de los reactivos, con $\theta_i = 0^\circ$ (arriba) y $\theta_i = 45^\circ$ (abajo). ^{a)} El primer átomo corresponde al O_g inicial. ^{b)} Los errores indicados corresponden a una desviación estándar.

$T_S = T_O$ / K	$O_{ad} + O_{ad}$ (1)	O_{2ad} (2)	$(O_{2g}) / 10^{-3}$ (3)	$O_g + O_{ad}$ (4)	$O_{ad} + O_g$ (5)	$O_g + O_g$ (6)
300	0.287±0.003	0.668±0.003	0.25±0.11	0.048±0.002	0	0
500	0.363±0.003	0.593±0.004	1.65± 0.29	0.043±0.002	0	0
1000	0.507±0.003	0.453±0.004	6.00±0.55	0.034±0.002	0	0
300	0.856±0.003	0.033±0.002	0.35±0.20	0.111±0.002	0	0
500	0.867±0.002	0.034±0.002	1.22±0.04	0.104±0.001	0	0
1000	0.875±0.003	0.031±0.001	5.20±0.03	0.089±0.002	0	0

Tabla 5.25: Probabilidades de la reacción $O_g + O_{ad}$ sobre β -cristobalita con la SEPOO_2 no rígida en condiciones de equilibrio térmico de los reactivos, con $\theta_i = 0^\circ$ y $\theta_i = 45^\circ$.

$T_S = T_O$ / K	$O_{ad} + O_{ad}$ (1)	O_{2ad} (2)	$(O_{2g}) / 10^{-3}$ (3)	$O_g + O_{ad}$ (4)	$(O_{ad} + O_g) / 10^{-3}$ (5)	$O_g + O_g$ (6)
300	0.683±0.003	0.267±0.003	4.80±0.49	0.045±0.002	0.70±0.19	0
500	0.777±0.003	0.156±0.003	5.85±0.54	0.049±0.002	0.40±0.14	0
1000	0.772±0.003	0.183±0.003	8.75± 0.66	0.035±0.002	1.20±0.24	0
300	0.877±0.003	0.018±0.001	0.56± 0.25	0.103±0.003	0	0
500	0.855±0.003	0.017±0.001	0.57±0.22	0.097±0.003	0	0
1000	0.897±0.002	0.012±0.008	0.95±0.24	0.090±0.002	0.18±0.10	0

Tabla 5.26: Probabilidades de la reacción $O_g + O_{ad}$ sobre β -cristobalita con la SEPOO_3 no rígida en condiciones de equilibrio térmico de los reactivos, con $\theta_i = 0^\circ$ y $\theta_i = 45^\circ$.

$T_S = T_O$ / K	$O_{ad} + O_{ad}$ (1)	O_{2ad} (2)	$(O_{2g}) / 10^{-3}$ (3)	$O_g + O_{ad}$ (4)	$(O_{ad} + O_g) / 10^{-4}$ (5)	$O_g + O_g$ (6)
300	0.415±0.003	0.524±0.004	1.30±0.25	0.046±0.002	0.50±0.50	0
500	0.444±0.004	0.512±0.004	2.15±0.33	0.041±0.002	3.50±1.32	0
1000	0.502±0.004	0.459±0.004	4.55±0.48	0.033±0.002	8.00± 2.00	0
300	0.864±0.003	0.042±0.002	1.23±0.37	0.093±0.003	0	0
500	0.859±0.003	0.044±0.002	0.96±0.29	0.096±0.003	0.87± 0.87	0
1000	0.870±0.003	0.036±0.001	3.50±0.70	0.092±0.002	2.50±0.13	0

Tabla 5.27: Probabilidades de la reacción $O_g + O_{ad}$ sobre β -cristobalita con la SEPOO_4 no rígida en condiciones de equilibrio térmico de los reactivos, con $\theta_i=0^\circ$ y $\theta_i=45^\circ$.

En general, de las cuatro superficies no rígidas, se observa que el canal más importante es la adsorción atómica. La probabilidad de adsorción atómica tiende a aumentar un poco con la temperatura. Este comportamiento es aparentemente opuesto al que se obtuvo en el estudio de la colisión atómica, tanto en la primera superficie SEP1, como en la segunda, SEP2, pero ahora hay un átomo pre-adsorbido, que implica un mayor recubrimiento inicial, y puede modificar la adsorción del átomo de O incidente. Además, aquí (como en el Capítulo 4) se trata la adsorción total (*sticking*) como la suma de dos canales, el de la adsorción pura sobre la superficie más la absorción o penetración. Ahora, el de adsorción pura está limitado por el átomo adsorbido, por tanto, el mecanismo que cabe esperar que predomine es será el de absorción, tal como se observó en la SEP1 (Figura 4.19(b)) y SEP2 (Figura 4.27(b)), al aumentar T_S se incrementan también los movimientos de los átomos dentro del *slab*, favoreciendo así la penetración de los átomos incidentes. Por otro lado, al aumentar T_S disminuye la reacción E-R ($P_2 + P_3$). La reflexión es pequeña y constante al variar T_S , y los demás canales de desorción atómica ($P_5 + P_6$) son despreciables. Además, la probabilidad de formación del O_{2ad} disminuye con la temperatura, al contrario que para la formación del O_{2g} aumenta.

Como hemos trabajado en condiciones de equilibrio térmico, se puede calcular el coeficiente de recombinación atómica de la formación del O_{2g} y del O_{2ad} a partir del cálculo de probabilidades. En las superficies rígidas, las probabilidades de recombinación atómica E-R eran cero o muy pequeñas, en cambio, el efecto de introducir la temperatura en la superficie, es decir, el movimiento de los átomos del sólido, ha hecho posible que se permite el intercambio de energía entre dichos átomos y el átomo de O incidente, facilitando los dos mecanismos de recombinación (canales (2) y (3)).

La adsorción atómica sigue siendo un canal muy importante, hecho que no se observaba en otros trabajos en los que se estudiaba también la reacción Eley-Rideal sobre metales^{103, 104}, pero las superficies con las que se trabajaba eran LEPS, que se caracterizan por ser superficies muy repulsivas, en cambio, nuestra superficie de energía potencial es muy atractiva y por tanto, facilita el *sticking*. Por otro lado, tampoco se había caracterizado previamente el mínimo correspondiente a la adsorción de O_2 sobre SiO_2 , ni se había tenido en cuenta en superficies semiempíricas previas utilizadas para estudiar la dinámica de recombinación de oxígeno atómico sobre cuarzo¹⁰⁵ o β -cristobalita¹⁰⁶, si bien en esos estudios se observó que una parte de las moléculas O_2 formadas quedaban también adsorbidas, como en este trabajo. La estructura y tamaño de la celda de β -cristobalita y los dos *dangling bonds* de cada Si de la primera capa facilitan la adsorción y la penetración de la molécula O_2 en la misma, tal como han revelado

nuestros estudios DFT, así como otros estudios previos análogos ^{81, 82, 95, 96} sobre O₂ con SiO₂.

El coeficiente térmico de recombinación atómica para las superficies rígidas no se ha calculado porque la probabilidad de recombinación es nula o muy pequeña. En cambio, en las superficies no rígidas, $\gamma_O(T)$ corresponde directamente a las probabilidades de reacción E-R (procesos (2) o (3)), asumiendo que la contribución debida al mecanismo L-H (no estudiada aquí) es despreciable por ser muy endotérmica. Su dependencia con la temperatura sigue a veces un comportamiento Arrheniano:

$$\gamma_O(T) = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5.5)$$

siendo E_a la energía de activación y A el factor pre-exponencial. Así, se han ajustado los valores calculados a varias temperaturas para las cuatro SEPs no rígidas ($\theta_i=0^\circ$), cuyos valores considerando sólo la formación de O_{2g} se resumen en la Tabla 5.28.

	A	E _a / eV
SEPOO_1	0.063	0.077
SEPOO_2	0.024	0.12
SEPOO_3	0.011	0.022
SEPOO_4	0.007	0.046
β -cristobalita (exp. 800-1830 K) ⁷	0.502	0.29
α -cuarzo (exp. 850-1430 K) ⁷	0.068	0.16

Tabla 5.28: *Parámetros de Arrhenius del ajuste de $\gamma_O(T)$ (O_{2g}) sobre β -cristobalita para las cuatro SEPs no rígidas ($\theta_i=0^\circ$) y para algunos datos experimentales ⁷.*

Podemos comparar estos resultados con datos experimentales ^{7, 44, 107} que miden el coeficiente de recombinación atómico $\gamma_O(T)$ con medidas de espectroscopía de emisión óptica, donde miden el flujo de átomos de oxígeno que se recombinan en la muestra haciendo un balance de masas entre los que llegan a la superficie por difusión con los que recombinan. No obstante, en este tipo de medidas la incertidumbre en γ_O fue de un $\pm 30\%$.

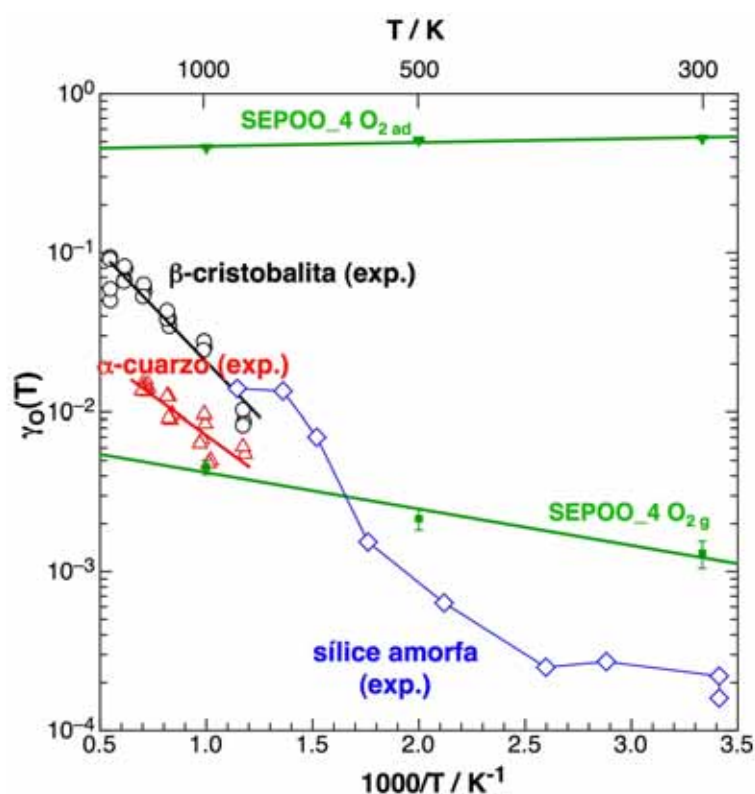


Figura 5.23: Coeficiente de recombinación atómico para la SEPOO_4 no rígida ($\theta_i=0^\circ$) comparado con algunos datos experimentales: (a) β -cristobalita ⁷ \circ , (b) α -cuarzo ⁷ Δ y (c) sílice amorfa (vitreosil) ¹⁰⁸ \diamond .

En la Figura 5.23 se ha representado el ajuste Arrheniano de la superficie de energía potencial SEPOO_4 no rígida para la formación de O_2 en fase gas y también para la formación del O_2 adsorbido. Estos ajustes se comparan con datos experimentales que disponemos para la β -cristobalita ⁷, el α -cuarzo ⁷ y la sílice amorfa ¹⁰⁸. De la Figura 5.23 se observa que el coeficiente térmico experimental cambia bastante con los tipos de sílice (β -cristobalita, α -cuarzo, sílice amorfa, ...). Si bien en nuestro estudio el modelo de *slab* de SiO_2 para la β -cristobalita corresponde a una red cristalina con propiedades cercanas a este polimorfo de la sílice, los resultados experimentales corresponden a una fina capa de SiO_2 formada *in situ* durante el experimento, oxidando SiC, razón por la cual sólo se forman unas pocas capas de SiO_2 que los autores asignan de manera poca precisa (sólo espectros XPS) a β -cristobalita o α -cuarzo. Las diferencias observadas en estas medidas de γ_0 sobre otras sílices amorfas (p. ej., RCG) y el error de un $\pm 30\%$ en γ_0 medido para α -cuarzo y β -cristobalita hace pensar que la extrapolación de los resultados teóricos de $\gamma_0(O_{2g})$ a altas temperaturas son aceptables, teniendo en cuenta los resultados de las cuatro SEPs usadas (Figura 5.24).

La formación de O_{2g} es parecida en las cuatro SEPs, y tiende a aumentar ligeramente al aumentar la temperatura (Figura 5.23). Con tiempo suficiente (tiempos de colisión mayores) las moléculas de O_2 adsorbidas (canal (2)) pueden desorberse y formar O_{2g} , cosa que incrementaría el valor de $\gamma_0(T)(O_{2g})$, pero también podría dar lugar a otros canales (p. ej., (1), (4), (5) o (6)); en este último caso $\gamma_0(T)$ no cambiaría. Por otro lado, las medidas experimentales se basan en medir la evolución de la concentración atómica de oxígeno (no miden el producto O_{2g})

sobre la muestra sólida, a lo largo del tiempo mediante actinometría, realizando importantes aproximaciones; por ejemplo, la variación de concentración de oxígeno atómico se asigna al proceso de recombinación atómica (E-R o L-H), pero no se consideran las aportaciones de los otros canales (p. ej., adsorción atómica (1), desorción atómica (5) y (6)) que podrían modificar los valores reales de $\gamma_O(T)$. Así, la importante adsorción atómica observada en nuestro estudio teórico podría indicar que las γ_O medidas pueden estar algo sobredimensionadas, ya que en el experimento estarían incluidas dentro de los valores reportados de γ_O .

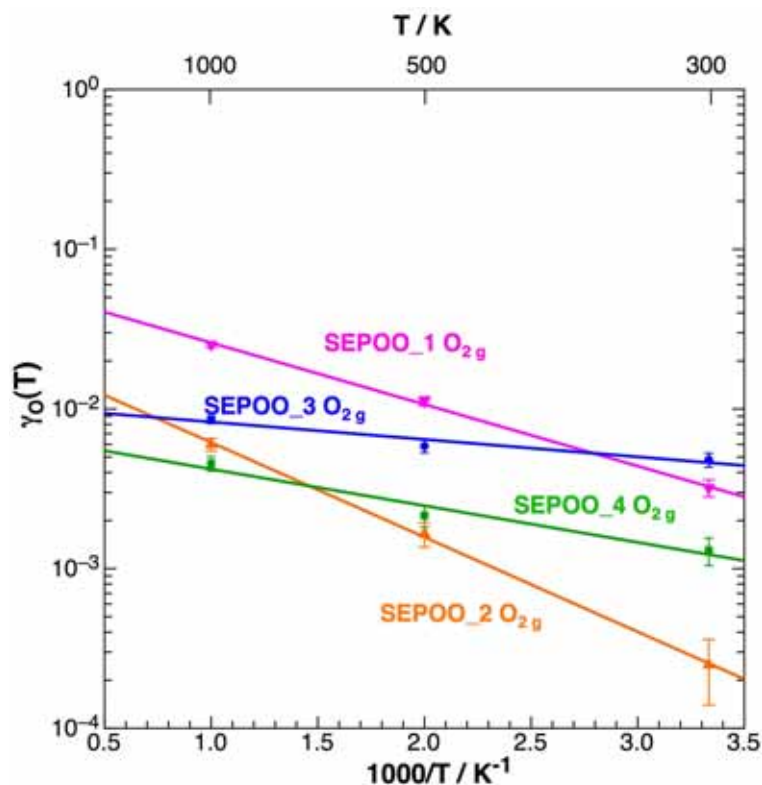


Figura 5.24: Coeficiente de recombinación de O atómico sobre β -cristobalita ($\theta_i=0^\circ$) para las cuatro SEPs no rígidas con formación de O_{2g} .

Además del coeficiente de recombinación atómico también se ha calculado el coeficiente térmico de acomodación energético ($f_{slab} \equiv \beta$), que da información de la parte de energía disponible que va a la superficie sólida después de la reacción (ec. 2.100). Después de la formación del O_2 en fase gas, toda esta energía pasa a grados de libertad de la molécula: energía interna (vibracional y rotacional) y traslacional. La energía restante es la que se transfiere a la superficie. En la Figura 5.25 presentamos nuestros resultados obtenidos para el coeficiente térmico de acomodación energético para la recombinación de oxígeno ($\beta_O(T)$). Experimentalmente, este coeficiente es muy difícil de medir, así, que en muchos trabajos se asume que $\beta_O(T)=1$.

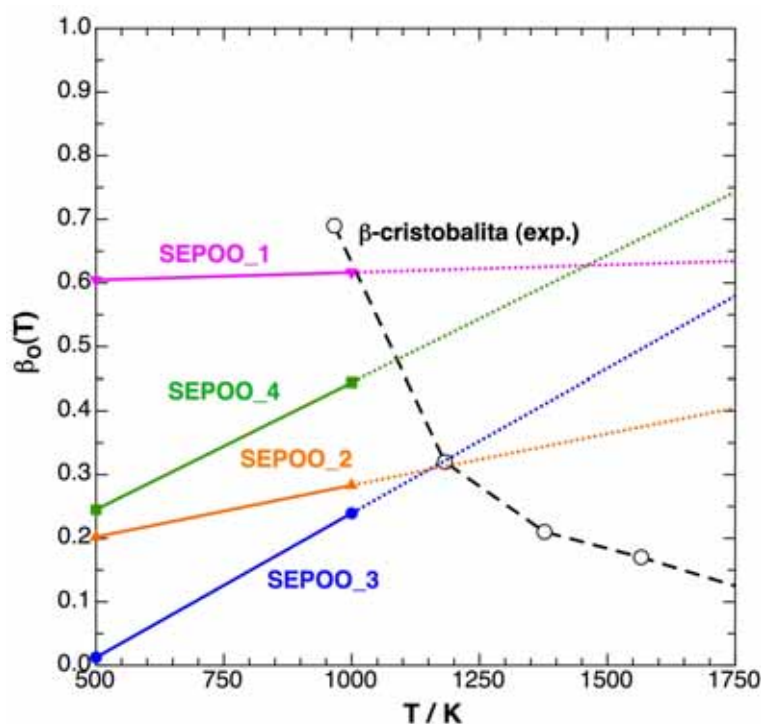


Figura 5.25: Coeficiente de acomodación atómico para las cuatro SEPs no rígidas ($\theta_i=0^\circ$). La línea a puntos son extrapolaciones a altas temperaturas. Comparados con los datos experimentales para la β -cristobalita ¹⁰⁹.

En la Figura 5.25 se representa el coeficiente $\beta_o(T)$ calculado (y extrapolado a partir de 1000 K) con las cuatro superficies, y se compara con el único trabajo experimental disponible ¹⁰⁹. Se observa que los comportamientos respecto la temperatura son algo distintos. En el intervalo de temperaturas calculadas (500-1000 K), los valores calculados con las diferentes SEPs están en el intervalo $0.25 \leq \beta_o \leq 0.60$. Los datos experimentales se encuentran entre $0.15 \leq \beta_o \leq 0.70$, para 1000-1750 K. Por tanto, cerca de 1000 K el acuerdo es razonable, si bien la dependencia con la temperatura en cada intervalo es inversa a la medida en este trabajo. Por otro lado, hay que mencionar que las moléculas que quedan adsorbidas según el canal E-R (2) darán lugar a una transferencia total de energía ($\beta=1$) sino se desorben en un tiempo corto (no muy diferente al del canal E-R (3)).

En algunos trabajos experimentales se intenta determinar el coeficiente de recombinación total $\gamma_o'(T)$ (ec. 2.103), aunque asumen a menudo que $\beta_o(T)=1$, y consideran que miden $\gamma_o(T)$ para flujos de baja entalpía y $\gamma_o'(T)$ en el caso de flujos de elevada entalpía como en el caso del *Reaction Cured Glass* (RCG) del que hemos tomado los datos medidos según ^{110, 111}. Así, en la Figura 5.26 se han representado nuestros resultados y se comparan con los datos experimentales para RCG y para β -cristobalita ¹⁰⁹, en el que $\beta_o(T)$ es medido directamente.

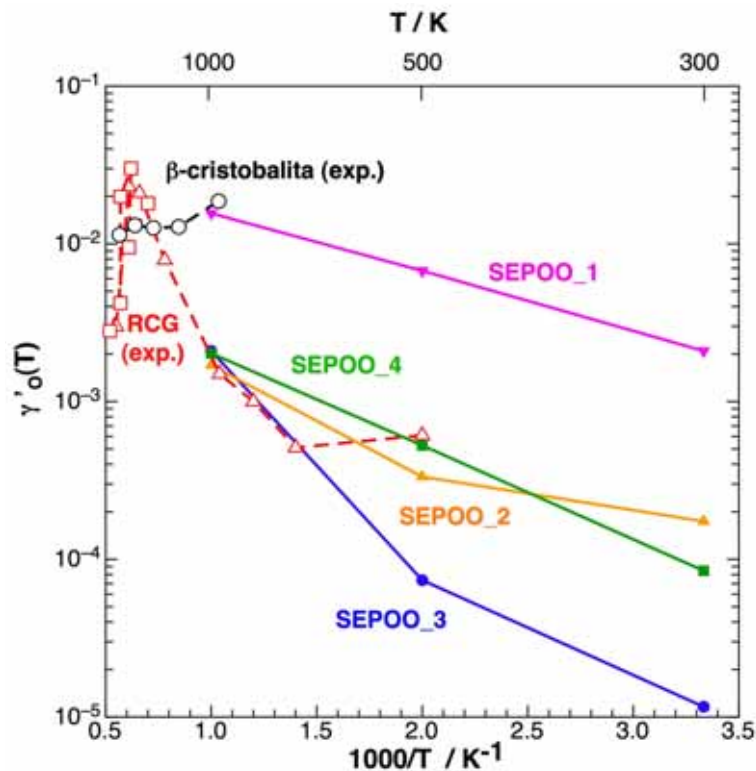


Figura 5.26: Coeficientes de recombinación atómico total (γ_o') para las cuatro SEPs no rígidas ($\theta_i=0^\circ$), comparados con los datos experimentales: (a) β -cristobalita¹⁰⁹ \circ , (b) RCG¹¹⁰ Δ y (c) RCG¹¹¹ \square .

Como se observó con los valores del coeficiente térmico de recombinación atómica, los datos experimentales según el tipo de sílice considerado cambian apreciablemente. Por otro lado, se observa en la Figura 5.26 como los resultados teóricos (p. ej., la SEPOO_4) se encuentran dentro del conjunto de datos experimentales (para RCG), o si se extrapola a temperaturas más elevadas.

De las trayectorias reactivas se ha analizado con mucho detalle la molécula diatómica O_2 formada en fase gas. Dicho análisis se ha hecho como se explicó en la Sección 2.6.4. Así, se ha calculado el promedio de la energía vibracional, rotacional y traslacional de las moléculas y las fracciones correspondientes (f_i) (ec. 2.101).

Los resultados obtenidos con las cuatro superficies no rígidas son muy parecidos; así, que del análisis detallado de la molécula de O_2 en fase gas sólo se presentan en esta sección los resultados calculados con la superficie más completa, que es la SEPOO_4; los resultados obtenidos con las otras SEPs: SEPOO_1, SEPOO_2 y SEPOO_3 se presentan en los Apéndices B, C y D, respectivamente.

En la Figura 5.27 se observa que la mayor parte de la energía accesible se transfiere a la superficie sólida, y esta fracción de energía (f_{slab}) incrementa con la temperatura. Las moléculas O_2 quedan vibracionalmente muy frías, mientras que se observa una alta excitación rotacional y vibracional.

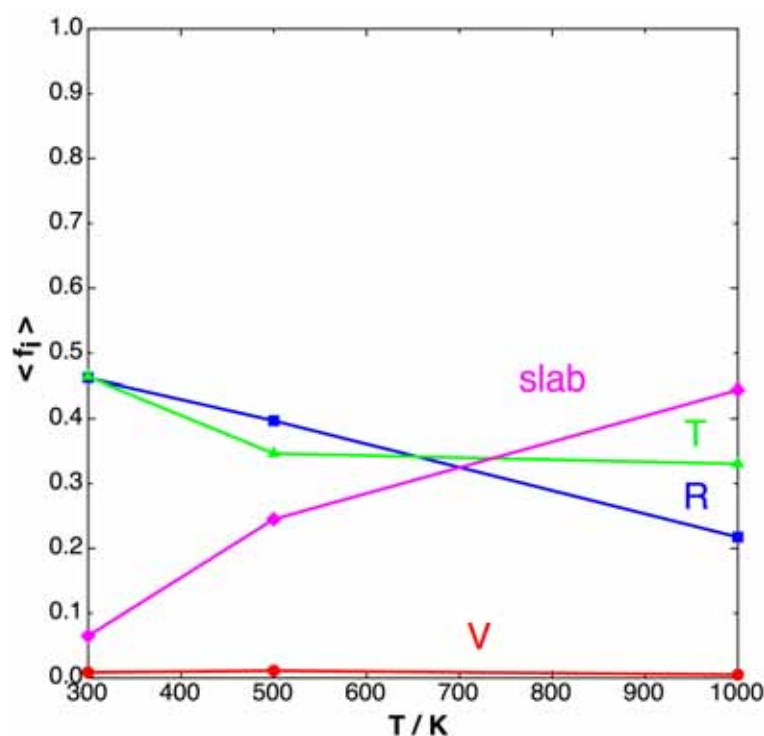


Figura 5.27: Fracción de energía promedio vibracional, rotacional y traslacional de la molécula de O_{2g} formada en la reacción E-R y la fracción de energía que se transfiere a la superficie en función de la temperatura para $\theta_i=0^\circ$ con la superficie no rígida SEPOO_4.

La distribución rotacional para $v' = 0$ presenta un máximo alrededor de $j' = 30$. En una distribución térmica de O_2 a 1000 K el máximo estaría alrededor de $j' = 15$ para $v' = 0$, lo cual indica que hay una fuerte excitación rotacional. De hecho, queda claramente reflejado en las distribuciones cuantizadas de los estados vibrorrotacionales (v', j') de las moléculas de O_2 formadas. Por ejemplo, $P(v' = 0, j')$ (Figura 5.28) correspondería a una distribución con una temperatura rotacional del orden de unos 4000 K (aunque no es completamente térmica).

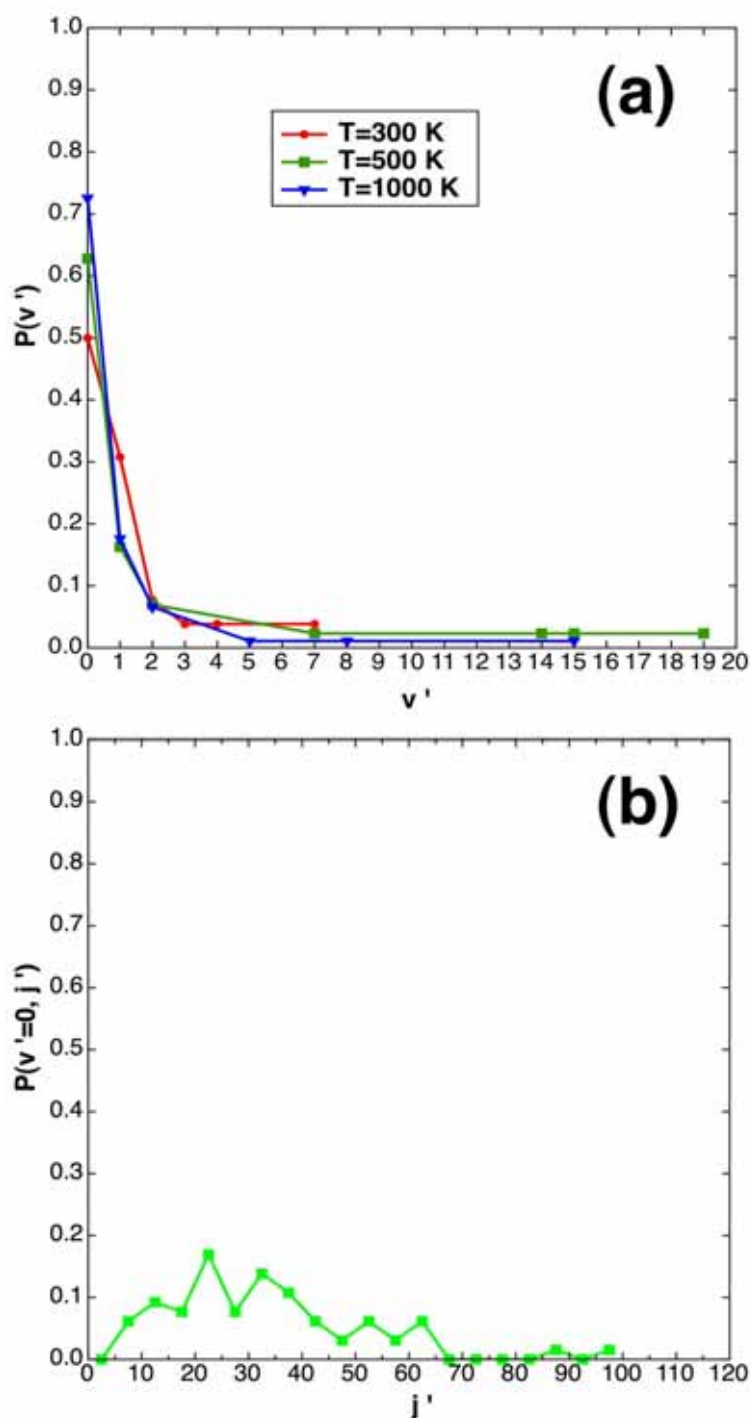


Figura 5.28: (a) Distribución vibracional de las moléculas de O_{2g} formadas en la reacción E-R calculada con varias temperaturas y $\theta_i=0^\circ$. (b) Distribución rotacional en $v'=0$ para $T=1000\text{ K}$ y $\theta_i=0^\circ$ (SEPOO_4 no rígida).

A parte del estudio de la dinámica, también se puede hacer un estudio cinético y calcular las constantes de velocidad de cada canal reactivo, en particular para la formación del O_2 en fase gas. La sección eficaz de reacción térmica se puede determinar a partir del área de la celda unidad 1×1 muestrada ($7.348 \text{ \AA} \times 7.348 \text{ \AA}$) y la probabilidad de reacción:

$$\sigma_r(T) = P_r(T) \times A \quad (5.6)$$

siendo A el área de la celda unidad.

La constante de velocidad se puede obtener de la expresión:

$$k(T) = \sigma_r(T) \cdot \langle v_r \rangle_T \quad (5.7)$$

siendo $\langle v_r \rangle_T$ la velocidad relativa media a la temperatura T (asumiendo la velocidad de los átomos del *slab* despreciable), calculada como:

$$\langle v_r \rangle_T \simeq \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} \quad (5.8)$$

donde μ es la masa relativa del sistema que se puede aproximar a la masa del átomo incidente (m_O), ya que la masa del *slab* es mucho más grande:

$$\mu = \left(\frac{m_O \cdot m_{slab+O}}{m_O + m_{slab+O}} \right) \approx m_O \quad (5.9)$$

Así que, según la ec. 5.7 y las probabilidades térmicas para la formación del O_{2g} presentadas en las Tablas 5.24, 5.25, 5.26 y 5.27 (tomando $\theta_i=0^\circ$) se han calculado las constantes de velocidad calculadas para las tres temperaturas estudiadas en las cuatro superficies no rígidas (Tabla 5.29).

T / K	$k^{E-R} / \text{átomo}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$			
	SEPOO_1	SEPOO_2	SEPOO_3	SEPOO_4
300	1.02074×10^{-18}	8.50619×10^{-20}	1.63319×10^{-18}	4.42322×10^{-19}
500	4.83183×10^{-18}	7.24775×10^{-19}	2.56966×10^{-18}	9.44404×10^{-19}
1000	1.55301×10^{-17}	3.72722×10^{-18}	5.43554×10^{-18}	2.82648×10^{-18}

Tabla 5.29: Constantes de velocidad de la reacción E-R para varias T calculadas a partir de las trayectorias clásicas con las cuatro SEPs no rígidas ($\theta_i=0^\circ$).

En la Figura 5.29 se han prepresentado las constantes de velocidad $k^{E-R}(T)$ para la reacción Eley-Rideal (Tabla 5.29) en función de $1000/T$ para compararlas entre ellas y con la temperatura. Se observa como todas aumentan al aumentar la temperatura, pues también se comporta así el coeficiente de recombinación térmico, y en la Tabla 5.30 se dan los parámetros de Arrhenius correspondientes. A la vista de la dependencia de la probabilidad de reacción con θ_i (disminuye

al pasar de 0° a 45°) cabía esperar que las $k(T)$ fueran algo menores si se hubieran podido muestrear los valores de θ_i entre 0° y $\sim 90^\circ$. Con la SEPOO_1 se obtienen los valores de la $k^{E-R}(T)$ más grandes y con la SEPOO_2 los más pequeños, siendo la diferencia máxima entre ellas de un orden de magnitud. En este caso no se compara con datos experimentales pues estos sólo han sido reportados en forma de $\gamma_O(T)$ o $\gamma_O'(T)$, tal como se han indicado anteriormente.

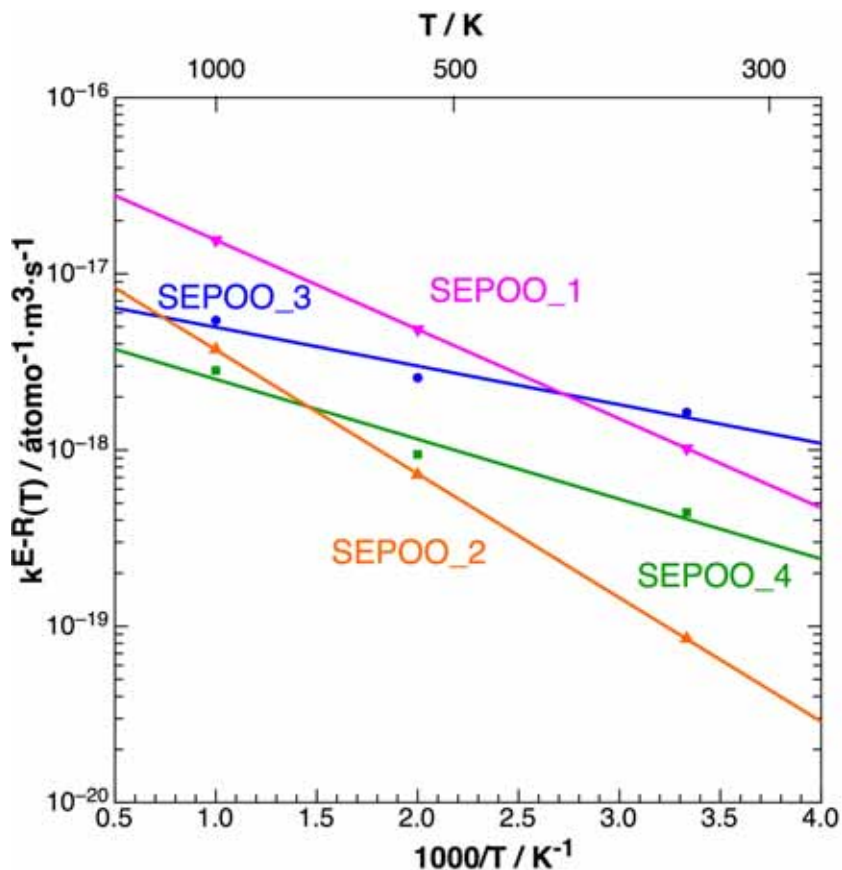


Figura 5.29: Constantes de velocidad calculadas a partir de las trayectorias clásicas para la reacción Eley-Rideal (O_{2g}) en función de la temperatura para las cuatro SEPOs no rígidas ($\theta_i=0^\circ$).

	$A' / \text{átomo}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	E_a' / eV
SEPOO_1	4.99×10^{-17}	0.10
SEPOO_2	1.87×10^{-17}	0.14
SEPOO_3	8.25×10^{-18}	0.044
SEPOO_4	5.52×10^{-18}	0.067

Tabla 5.30: Parámetros del ajuste de Arrhenius de $k^{E-R}(T)$ (O_{2g}) para las cuatro SEPOs no rígidas $\theta_i=0^\circ$.

Condiciones estado específicas

Se ha hecho también un estudio detallado del cálculo de probabilidades de los seis canales que pueden ocurrir en la interacción de un átomo incidente con un átomo pre-adsorbido sobre la superficie, variando la energía de colisión del O incidente (E_i) para una T_S fija. En esta sección se presentan los resultados obtenidos con la superficie no rígida SEPOO_4 porque es la que contiene más información a nivel DFT. Los resultados de las otras SEPs se presentan en los Apéndices B (SEPOO_1), C (SEPOO_2) y D (SEPOO_3).

E_i / eV	^{a)} $\text{O}_{ad}+\text{O}_{ad}$ (1)	O_{2ad} (2)	$(\text{O}_{2g}) / 10^{-3}$ (3)	$(\text{O}_g+\text{O}_{ad}) / 10^{-2}$ (4)	$(\text{O}_{ad}+\text{O}_g) / 10^{-4}$ (5)	O_g+O_g (6)
0.05	0.433±0.004 ^{b)}	0.517±0.004	2.45±0.35	4.80±0.15	1.00±0.71	0
0.5	0.684±0.003	0.271±0.003	2.00±0.30	4.33±0.14	2.00±0.10	0
1	0.830±0.003	0.126±0.002	0.70±0.18	4.32±0.14	2.00±0.14	0
1.5	0.864±0.003	0.092±0.001	0.65±0.18	4.28±0.14	1.50±0.87	0
2	0.880±0.003	0.078±0.001	0.05±0.05	4.10±0.13	0.50±0.50	0
0.05	0.864±0.003	33.10±2.00	7.71±0.23	0.102±0.002	0.14±0.10	0
0.5	0.863±0.002	31.03±2.00	5.00±0.35	0.105±0.002	0.05±0.05	0
1	0.902±0.002	5.35±0.45	3.50±1.32	0.092±0.002	0	0
1.5	0.909±0.002	3.55±0.20	1.50±0.87	0.087±0.002	0	0
2	0.905±0.002	4.15±0.15	2.50±1.12	0.090±0.002	0	0

Tabla 5.31: Probabilidades de la reacción $\text{O}_g + \text{O}_{ad}$ sobre β -cristobalita con la SEPOO_4 no rígida con $T_S=500 \text{ K}$ y $\theta_i=0^\circ$ (arriba) y 45° (abajo). ^{a)} El primer átomo corresponde al O_g inicial. ^{b)} Los errores indicados corresponden a una desviación estándar.

En la Tabla 5.31 se presentan los resultados para la SEPOO_4 con incidencia normal y a 45° , a $T_S=500 \text{ K}$, en función de la energía de colisión E_i . Para una T_S fija, existen dos canales en competición, la adsorción atómica y la formación de O_{2ad} . La primera, tal como era de esperar, aumenta con E_i (Figura 4.26(a)), mientras que la segunda disminuye muchísimo al aumentar E_i . La probabilidad de reflexión atómica (canal 4) también tiende a disminuir muy suavemente con E_i . Aparece la desorción atómica (canal 6), aunque es poco probable y no se obtiene para ningún valor de E_i el canal de reflexión más desorción atómica. Finalmente, la formación del O_2 en fase gas, es más elevada para energías de colisión bajas, que serían las más cercanas a las correspondientes dentro una distribución Maxwell-Boltzmann de velocidades. Cuando E_i aumenta, la probabilidad de reacción disminuye, ya que se favorece el proceso de adsorción atómica ^b. Este comportamiento se mantiene para varias temperaturas estudiadas, $T_S=300$ y 1000 K , en particular, en la Tabla 5.32 se presentan los resultados obtenidos para $T_S=1000 \text{ K}$ e incidencia normal. Si comparamos las probabilidades de formación del O_{2ad} (P_2) para $T_S=500 \text{ K}$ (Tabla 5.31) y para $T_S=1000 \text{ K}$ (Tabla 5.32) se observa que tiende a disminuir, en cambio, la formación del O_{2g} (P_3) tiende a aumentar, en acuerdo con el resultado obtenido en condiciones de equilibrio térmico. El comportamiento de la probabilidad de *sticking* (P_1) depende de la E_i que se fije, por ejemplo, cuando $E_i=1 \text{ eV}$, la probabilidad P_1 tiende a disminuir suavemente

^bEn este Capítulo adsorción y *sticking* se toman como equivalentes, es decir no se distingue entre adsorción y absorción (penetración).

cuando T_S pasa de 500 K (Tabla 5.31) a 1000 K (Tabla 5.32), en cambio, cuando $E_i=0.05$ eV, la probabilidad P_1 tiende a aumentar con la temperatura, por tanto, no podemos predecir un comportamiento como se hizo en el estudio la colisión atómica sobre una superficie limpia (con la SEP1 y SEP2), ya que ahora hay un átomo inicialmente adsorbido, que modifica las condiciones iniciales.

E_i / eV	$O_{ad}+O_{ad}$ (1)	O_{2ad} (2)	$(O_{2g})/10^{-3}$ (3)	$(O_g+O_{ad})/10^{-2}$ (4)	$(O_{ad}+O_g)/10^{-4}$ (5)	O_g+O_g (6)
0.05	0.457±0.004	0.498±0.004	5.40±0.52	3.88±0.10	5.00±0.40	0
0.5	0.708±0.003	0.243±0.003	4.45±0.47	4.44±0.12	4.50±0.10	0
1	0.806±0.003	0.148±0.003	2.00±0.18	4.29±0.11	3.50±0.10	0
1.5	0.848±0.003	0.109±0.001	0.85±0.20	4.17±0.11	1.50±0.87	0
2	0.859±0.003	0.097±0.002	0.50±0.20	4.39±0.13	0.50±0.50	0

Tabla 5.32: Probabilidades de la reacción $O_g + O_{ad}$ sobre β -cristobalita con la SEPOO_4 no rígida con $T_S=1000$ K y $\theta_i=0^\circ$.

Para el caso de 45° se observa que la adsorción atómica es el canal más probable, mucho más que en el caso de incidencia normal. Además, como era de esperar, la probabilidad de adsorción aumenta con E_i . Por otro lado, la reflexión atómica es más importante que en el caso de $\theta_i=0^\circ$, mientras que la probabilidad de desorción ($P_5 + P_6$) es poco probable. El canal más afectado al variar el ángulo de incidencia es la formación del O_{2ad} , que disminuye muchísimo, tal como ya se predijo en el caso térmico (Tabla 5.27), mientras que la formación del O_2 en fase gas disminuye a energías de colisión bajas.

Así pues, al aumentar el ángulo de incidencia (de 0° a 45°) incrementa la adsorción atómica, aunque también lo hace la reflexión atómica y sobre todo disminuye la formación del O_2 adsorbido sobre la superficie, mientras que la formación del O_2 en fase gas aumenta respecto los valores obtenidos a 0° .

A diferencia de las superficies rígidas, sí se producen los procesos reactivos E-R, y como ya se ha ido comentando la probabilidad de *sticking* aumenta con E_i , mientras que en las superficies rígidas tendía a disminuir, pues no era posible el intercambio de energía entre los átomos de la superficie y el átomo incidente. El comportamiento de la adsorción atómica con la energía es el mismo que el que se observó con el estudio mediante trayectorias de la adsorción atómica con la SEP2. En este estudio en el estado inicial existía un átomo adsorbido, mientras que en el análisis de la colisión atómica la superficie estaba totalmente limpia, por tanto, existen diferencias debidas al recubrimiento y a la competición directa con los otros canales reactivos.

Los resultados del cálculo de probabilidades con las otras SEPs no rígidas presentados en los Apéndices B, C y D muestran un comportamiento muy parecido al que se ha obtenido con la SEPOO_4 no rígida. Es decir, los procesos de adsorción atómica y de formación del O_{2ad} son los canales principales, aunque la formación de O_{2g} no es despreciable, sobre todo a bajas E_i .

En la Figura 5.30 se ha representado la fracción de energía promedio vibracional, rotacional, traslacional y la que se transfiere al sólido para la superficie no rígida SEPOO_4. Se observa que la mayor parte de la energía accesible se transfiere al sólido, y esta fracción de energía se incrementa con la energía de colisión. Por otro lado, hay una fracción de energía rotacional elevada, es decir la molécula se forma en niveles rotaciones excitados. La fracción de energía

traslacional con la que se aleja la molécula O_2 del sólido también es relevante. En cambio, la molécula se forma con muy poca vibración ($\langle f_v \rangle < 0.05$). Este comportamiento también se obtiene en las otras SEPs no rígidas (Apéndices B, C y D). La diferencia más significativa es que en la SEPOO_2 las moléculas de O_{2g} formadas lo hacen sólo con niveles vibracionales $v'=0$ y $v'=1$.

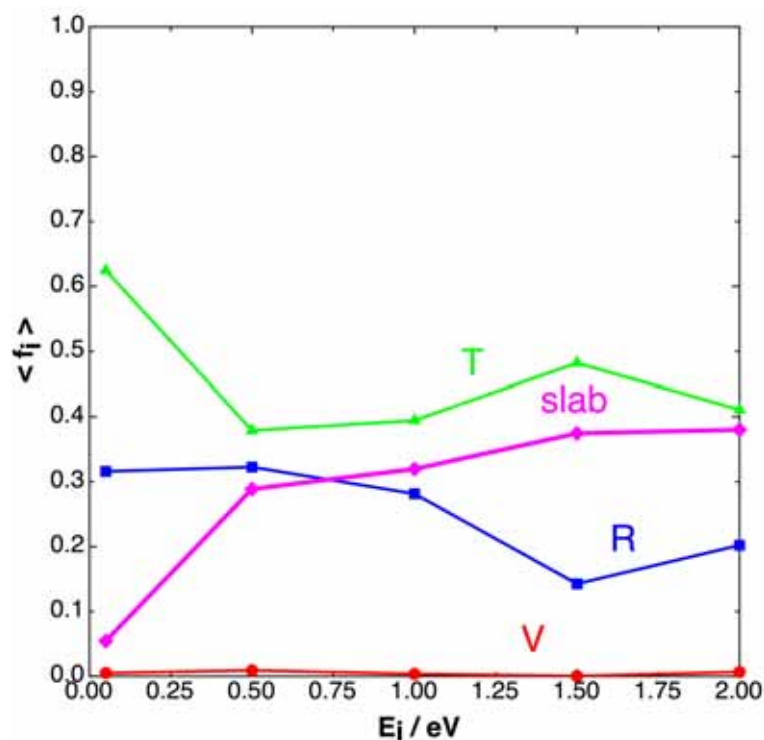


Figura 5.30: Fracción de la energía promedio vibracional, rotacional y traslacional de la molécula de O_{2g} y del sólido, para la reacción E-R en función de la energía de colisión con $T_S=500$ K y $\theta_i=0^\circ$ (SEPOO_4 no rígida).

Se ha calculado la distribución vibracional para varias energías de colisión con la superficie no rígida SEPOO_4 (Figura 5.31(a)). Se observa que el estado vibracional fundamental es el más poblado, si bien a E_i elevadas también se pueblan niveles vibracionales más excitados, y su población no es despreciable; no obstante, se debe tener en cuenta que hay muy pocas trayectorias que dan lugar a la formación de O_{2g} a E_i elevadas, por tanto, los errores estadísticos aumentan. Este resultado concuerda con el resultado obtenido en la Figura 5.30 en que la fracción de energía vibracional es pequeña (< 0.05) y por tanto, se puede asumir que la molécula formada en fase gas es vibracionalmente fría. Este resultado se mantiene para todos los valores de la energía de colisión analizados, y además, la función de distribución tiene un comportamiento muy próximo al térmico. Como el estado vibracional fundamental es el más poblado se ha calculado para este estado la distribución rotacional que se representa en la Figura 5.31(b) calculada para $E_i=0.05$ eV porque es con la energía que hay más trayectorias reactivas. Se puede decir que la molécula en fase gas se forma con elevados niveles rotacionales excitados. Este resultado concuerda con la fracción del promedio de energía rotacional mostrado en la Figura 5.30.

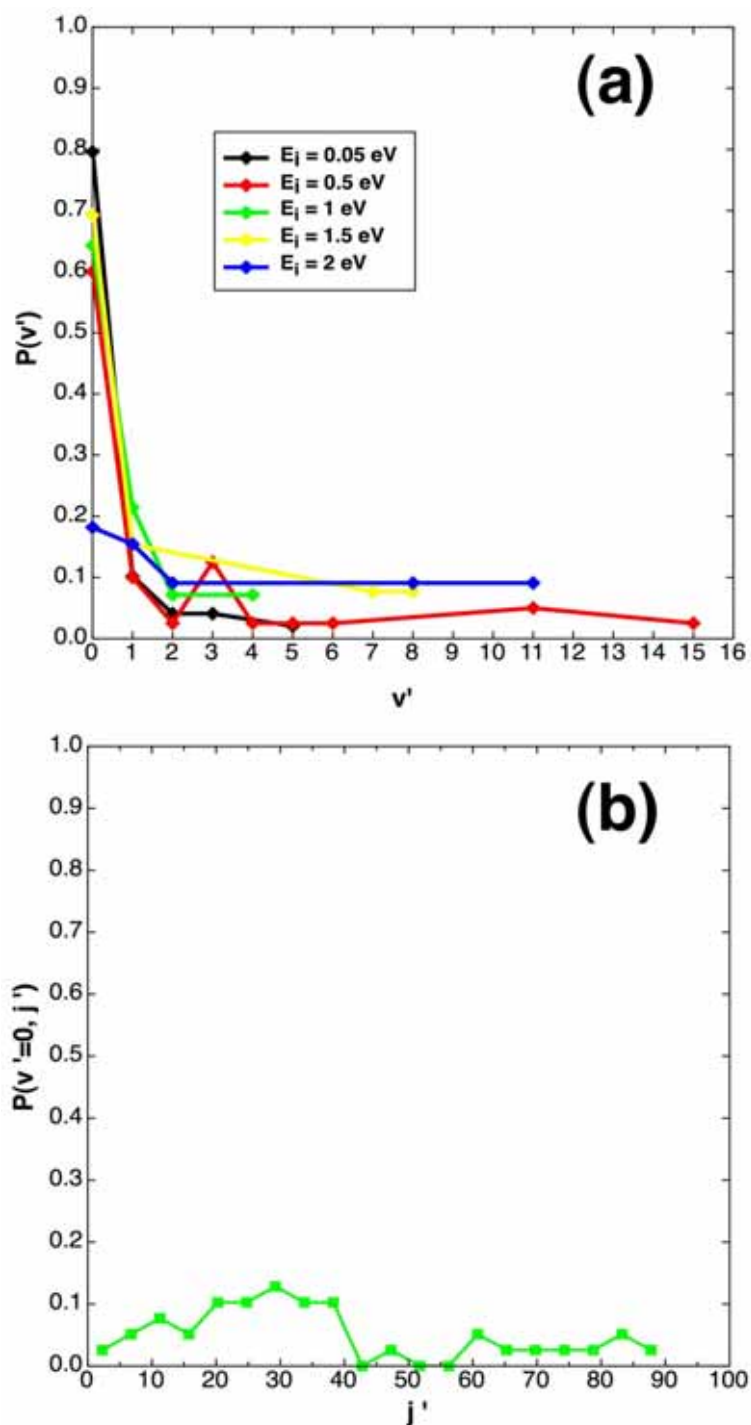


Figura 5.31: (a) Distribución vibracional de las moléculas de O_2g formadas en la reacción E-R calculada con varias energías de colisión E_i para $T_S=500$ K y $\theta_i=0^\circ$. (b) Distribución rotacional en $v'=0$ para $E_i=0.05$ eV, $T_S=500$ K y $\theta_i=0^\circ$ (SEPOO_4 no rígida).

Para finalizar el estudio de la dinámica clásica mediante trayectorias se ha hecho un breve análisis del mecanismo microscópico de los canales reactivos de interés, para $T_S=500$ K, $E_i=0.05$ eV y $\theta_i=0^\circ$ con la SEPOO_4 no rígida. En la Figura 5.32 se muestran los valores de (X_{CM}, Y_{CM}) finales de un conjunto de trayectorias que terminan formando O_{2ad} , y se observa como la posición de las moléculas adsorbidas que se han formado se encuentra (para la mayoría del conjunto de trayectorias) alrededor del Si del centro de la celda. Las posiciones iniciales no se han dibujado, ya que este canal es muy reactivo y las trayectorias iniciales han sido muestreadas sobre toda la celda unidad 1x1; por tanto, sería difícil predecir a partir de ellas si el mecanismo es directo o no. Por eso, hemos analizado algunas de las trayectorias que terminan formando O_{2ad} ; así en la Figura 5.33(a) se representa la evolución temporal de las coordenadas (X_O, Y_O, Z_O) del átomo inicial en fase gas (O_g) y del átomo inicialmente adsorbido (O_{ad}) para la formación final de O_{2ad} . Se observa como el átomo O_g se acerca muy rápidamente a la superficie ($t < 0.3$ ps), y cuando ya está cerca de la superficie sus coordenadas (X_O, Y_O) cambian, ya que empieza la interacción con el átomo O_{ad} , que no se mueve mucho en Z_O , y finalmente forman el O_{2ad} con una distancia interatómica $r=1.38$ Å. Este comportamiento se ha observado en todas las trayectorias analizadas, por tanto, es un mecanismo muy directo.

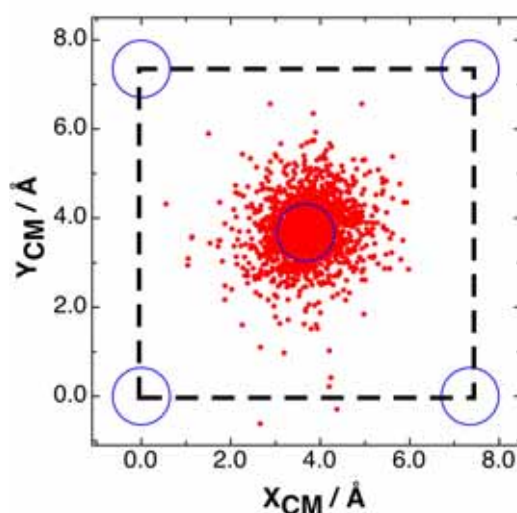


Figura 5.32: Posiciones finales del centro de masas de las moléculas O_{2ad} formadas para $T_S=500$ K, $E_i=0.05$ eV y $\theta_i=0^\circ$ con la SEPOO_4 no rígida. Los círculos en azul representan los átomos de Si sobre la superficie.

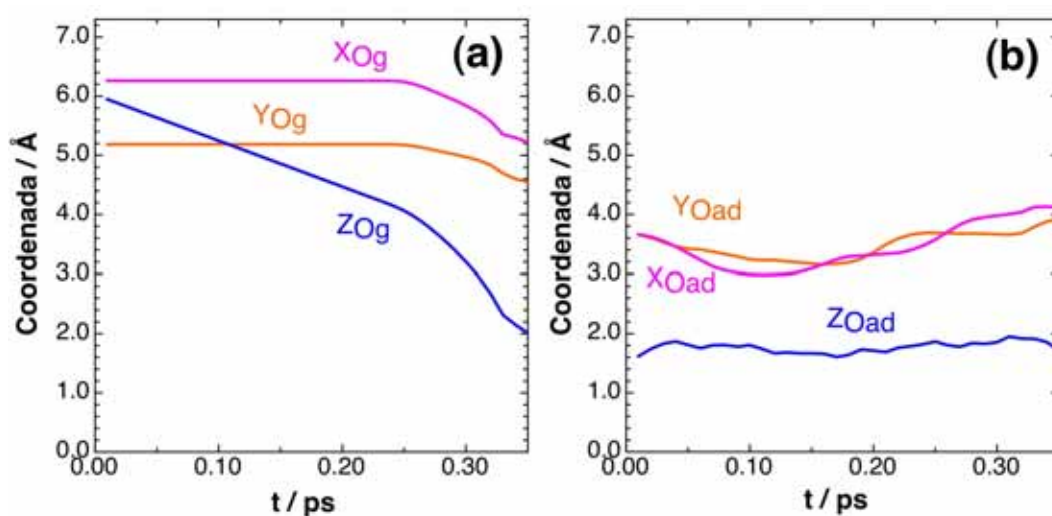


Figura 5.33: Evolución temporal de las coordenadas (X , Y , Z) del átomo O_g (a) y O_{ad} (b) en una trayectoria de la reacción E-R con formación final de O_{2g} , con $T_S=500$ K, $E_i=0.05$ eV y $\theta_i=0^\circ$ (SEPOO_4 no rígida).

El otro canal importante es la formación del O_{2g} ; por eso, se ha representado la posición inicial (del átomo incidente de todo el conjunto de trayectorias que forman O_g) en la Figura 5.34(a), y en la Figura 5.34(b) se han dibujado las posiciones finales de la molécula (X_{CM} , Y_{CM}) formada. Se observa que las posiciones iniciales del átomo incidente en fase gas (de todo el conjunto de trayectorias que forman O_g) están bastante lejos del Si del centro, que es donde se encuentra adsorbido el O; así parecería que el mecanismo Eley-Rideal no es tan directo como se podría pensar. Si bien aparentemente el mecanismo Eley-Rideal para la formación de O_{2g} podría ser un mecanismo en que los átomos en fase gas deben desplazarse mucho para reaccionar con el átomo adsorbido, es decir podría ser un mecanismo de *hot atom*, en la Figura 5.35(a) se demuestra que no es así. Se observa como sus coordenadas (X_g , Y_g) dan un cambio brusco sobre la superficie cuando $t \sim 0.4$ ps, que corresponde al tiempo en que su coordenada Z_g está más cerca de la superficie. Así, se ve como el O_g pasa un cierto tiempo interactuando con el O_{ad} y finalmente, los dos se alejan de la superficie (como se puede ver Figura 5.35(b) en la que la Z_{Oad} pasa de ser ~ 1.6 a 2 \AA en el mismo intervalo en que el O_g está cerca de la superficie). Por tanto, cuando el O_g se acerca a la superficie, no interacciona con ella (p. ej., quedándose adsorbido) sino que siente la presencia del átomo O_{ad} e interaccionan muy rápidamente, dando lugar a la formación de O_{2g} , con un mecanismo directo (no *hot atom*).

Además, en la Figura 5.36 se representa sobre la celda unidad las coordenadas (X_O , Y_O) del átomo colisionante (O_g) durante toda la trayectoria, señalando su posición final y también la posición final del O inicialmente adsorbido (O_{ad}), confirmando dicho mecanismo.

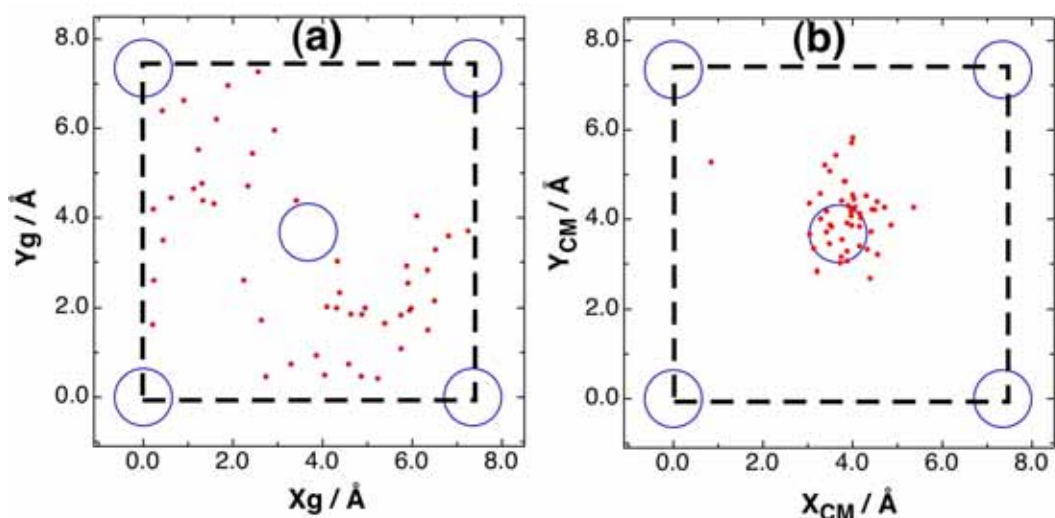


Figura 5.34: (a) Posición inicial del átomo incidente de las trayectorias que terminan formando el O_{2g} y (b) posiciones finales del centro de masas de las moléculas formadas en fase gas con $T_S=500$ K, $E_i=0.05$ eV y $\theta_i=0^\circ$ (SEPOO_4 no rígida). Los círculos en azul representan los átomos de Si sobre la superficie.

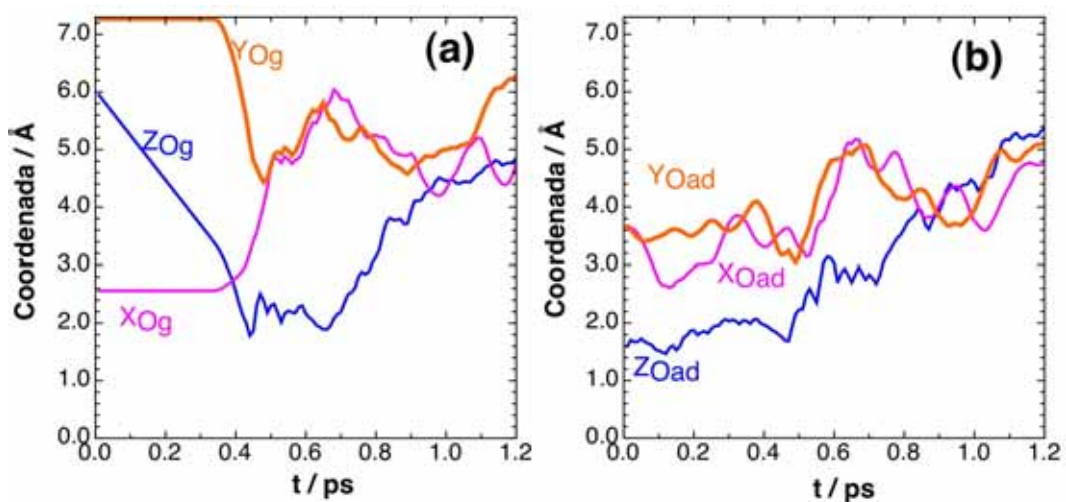


Figura 5.35: Evolución temporal de las coordenadas (X, Y, Z) del átomo O_g (a) y O_{ad} (b) en una trayectoria de la reacción E-R con formación final de O_{2g} , con $T_S=500$ K, $E_i=0.05$ eV y $\theta_i=0^\circ$ (SEPOO_4 no rígida)

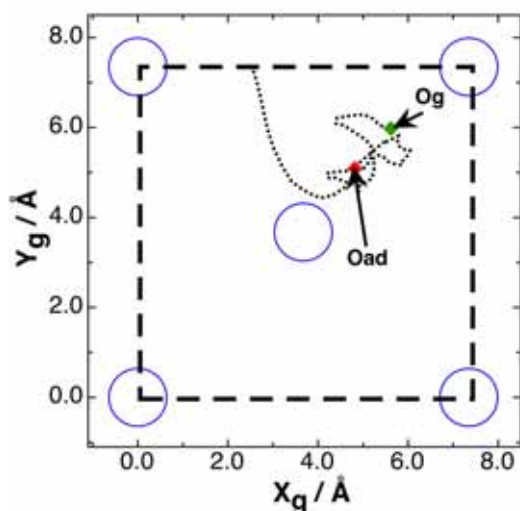


Figura 5.36: Secuencia de posiciones (X_O, Y_O) del átomo de O_g que da lugar al mecanismo E-R (O_{2g}) para $T_S=500$ K, $E_i=0.05$ eV y $\theta_i=0^\circ$ con la SEPOO_4 no rígida. En rojo, la posición final del átomo que estaba inicialmente adsorbido y en verde la posición final del átomo en fase gas incidente.

5.3.3. Discusión

En esta sección se han presentado los resultados de la dinámica mediante cálculos de trayectorias clásicas en el estudio de la reacción Eley-Rideal, considerando una superficie rígida o no rígida.

En primer lugar, se ha estudiado en el caso de la superficie rígida para los cuatro SEPs modelo, en condiciones de equilibrio térmico y en condiciones estado específicas, observando que en general son superficies poco reactivas según el canal E-R. Los canales predominantes son la adsorción atómica (*sticking*) y la reflexión. Luego, al variar el ángulo de incidencia $\theta_i=45^\circ$ la adsorción atómica disminuye y aumenta la reflexión. Con estas superficies sólo se ha realizado el cálculo de probabilidades, no se han analizado las propiedades térmicas ni el análisis dinámico de las moléculas de O_2 en fase gas porque los errores estadísticos serían muy grandes.

En el caso de las superficies no rígidas se ha mostrado en condiciones de equilibrio térmico los resultados obtenidos con los cuatro modelos. En general, la adsorción atómica (*sticking*), la formación de O_{2ad} y la reflexión son los canales más probables. En cambio, la desorción atómica ($P_5 + P_6$) es prácticamente nula en todas las condiciones. Al incrementar la temperatura se observa como la probabilidad de formación de la molécula en fase gas también aumenta. De este cálculo de probabilidades se ha comparado el coeficiente de recombinación térmico con datos experimentales calculados sobre varios tipos de sílice y se observan diferencias apreciables entre los datos experimentales según el tipo de sólido sobre el que se han realizado las medidas. Los resultados obtenidos están de acuerdo con dichos datos experimentales (se mueven dentro del mismo intervalo), sobre todo a temperaturas elevadas. Se ha calculado también otro coeficiente, que es el factor térmico de acomodación energético. Sólo se dispone de una referencia experimental en la que determinan $\beta_O(T)$ (en la mayoría de los trabajos experimentales consideran $\beta_O(T)=1$) y se ha comparado los resultados obtenidos con los cuatro modelos de SEPs y si bien muestran un comportamiento diferente con la temperatura, a temperaturas altas (p. ej.,

1000 K) el acuerdo teoría - experimento es razonable.

Además de la fracción de energía que se transfiere al sólido, también se ha calculado la fracción de energía vibracional, rotacional y traslacional y se observa como parte de esta energía pasa a grados de libertad rotacionales y traslacionales; en cambio, la molécula es vibracionalmente fría. En concordancia con este último resultado las distribuciones vibracionales muestran que el estado más poblado es el estado fundamental y que en las distribuciones rotacionales para el estado vibracional fundamental se forman niveles rotacionales muy excitados.

Finalmente, en condiciones de equilibrio térmico, a parte del estudio dinámico también se ha realizado un estudio cinético, calculando las constantes de velocidad en las cuatro superficies ($k^{E-R}(T)$) a partir de las probabilidades de reacción (P_3) y la sección eficaz reactiva.

Por otro lado, también se ha trabajado en condiciones estado específicas, donde hemos presentado los resultados obtenidos con la SEPOO_4, porque es la más completa, ya que contiene más información DFT. Los resultados con las otras SEPs no rígidas son muy parecidos y se han resumido en los Apéndices B (SEPOO_1), C (SEPOO_2) y D (SEPOO_3). Los canales más reactivos son la adsorción atómica (*sticking*), la formación de O_{2ad} y la reflexión. Por otro lado, la formación de O_2 en fase gas es más elevada a E_i bajas, mientras que la formación de O_{2ad} disminuye con E_i . Al cambiar el ángulo de incidencia, de 0° a 45° se observó principalmente que la reactividad, tanto en la formación del O_{2ad} como la molécula en fase gas tendía a disminuir en comparación con los resultados obtenidos con incidencia normal. Para completar el estudio de las moléculas de O_2 en fase gas formadas se han calculado sus niveles vibrorrotacionales tal como se hizo en las condiciones de equilibrio térmico. Al calcular la fracción de energía que se transfiere a la superficie en función de E_i se observa que β_O incrementa con E_i . Además, parte de la energía inicial accesible se transfiere en grados de libertad rotacionales y también traslacionales; sin embargo, las moléculas se forman vibracionalmente frías. Tal como se hizo en condiciones de equilibrio térmico, de acuerdo con la fracciones de energía vibracional y rotacional calculadas, se ha calculado la distribución vibracional y se ha obtenido que es máxima en el estado fundamental ($v'=0$), y también se ha visto que la distribución rotacional para el estado vibracional fundamental ($P(v'=0, j')$) contiene niveles rotacionales excitados.

5.4. Estudio cinético de la reacción Eley-Rideal

Para obtener un conocimiento más detallado de las reacciones químicas es necesario hacer un estudio de su cinética. Por eso, en este trabajo se ha iniciado el estudio de la cinética de los procesos que dan lugar a la reacción Eley-Rideal. A partir del análisis de las superficies de energía potencial construidas (p. ej., Figura 5.16) y del estudio posterior de la dinámica mediante trayectorias clásicas, se puede considerar la siguiente propuesta de mecanismo para la reacción Eley-Rideal:



Además, se puede considerar una cuarta etapa si se trata la reacción E-R como la formación de O₂, tanto adsorbido como en fase gas:



El tratamiento analítico pasa por plantear las ecuaciones diferenciales para todas las concentraciones de todas las especies químicas, teniendo en cuenta todas las etapas (0, 1, 2 y 3).

Para llevar a cabo la resolución analítica o numérica de las mismas hace falta antes conocer las constantes de velocidad (k_0 , k_1 , k_2 , k_3 , k_{-0} , k_{-1} , k_{-2} y k_{-3}) y las condiciones iniciales de la reacción (p. ej., temperatura, concentraciones iniciales de las especies, ...). Otra alternativa consiste en aplicar el método de Monte Carlo dinámico (o cinético) ¹¹² donde los procesos elementales son tratados de forma estocástica con una probabilidad de acuerdo con su constante de velocidad (k_i), y que ha mostrado ser de gran utilidad elucidar los detalles microscópicos de la cinética reactiva en superficies (p. ej., oxidación de metanol sobre O-Cu(110) ¹¹³).

El cálculo de las k_i puede ser realizado empleando la teoría standard (TST) o variacional (VTST) del estado de transición (Sección 2.7), usando la información de los estados de transición y MEPs de las SEPs no rígidas de nuestro sistema. Para ello se ha usado el programa POLYRATE (versión 9.7) ^{59, 60}. En las Figuras 5.37, 5.38, 5.39 y 5.40 se representan los resultados TST, VTST, y se considera también la inclusión semiclásica del efecto túnel con una corrección de pequeña curvatura (Sección 2.7) para las etapas 0, 1, 2 y 3, a varias temperaturas usando la SEPOO_1 no rígida, ya que para esta superficie todos los estados de transición caracterizados contienen una única frecuencia imaginaria. Se aprecia claramente (como era de esperar) que las constantes de velocidad a nivel VTST son inferiores a las calculadas a nivel TST, y que el efecto túnel semiclásico sólo es relevante a bajas temperaturas.

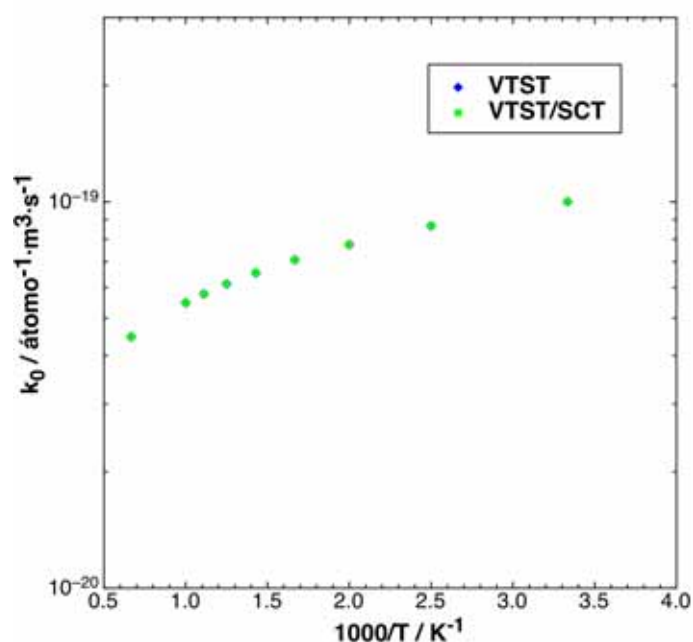


Figura 5.37: Constantes de velocidad calculadas a nivel TST y VTST, considerando el efecto túnel semiclásico con la corrección de Small Curvature para la SEPOO_1 no rígida para la etapa: $O_g \rightarrow O_{ad}$.

Se observa en el proceso de adsorción (Figura 5.37) es el comportamiento típico de un proceso sin barrera energética, disminuyendo k_0 al aumentar la temperatura. Como las etapas 2 y 3 ((ec. 5.12) y (ec. 5.13)) representan un proceso competitivo, podemos comparar k_2 y k_3 (Figuras 5.39 y 5.40) observando que la etapa donde se forma $O_{2ad(l)}$ es más rápida que la que forma O_{2g} , por lo que cabe esperar mayor formación de las moléculas adsorbidas que en fase gas, de acuerdo como ha revelado el estudio dinámico con trayectorias clásicas.

Las tres etapas 1, 2 y 3 presentan una dependencia típica Arrheniana, como era de esperar debido a la topología de la SEPOO_1 no rígida considerada. En la Tabla 5.33 se dan los parámetros de Arrhenius de las constantes VTST.

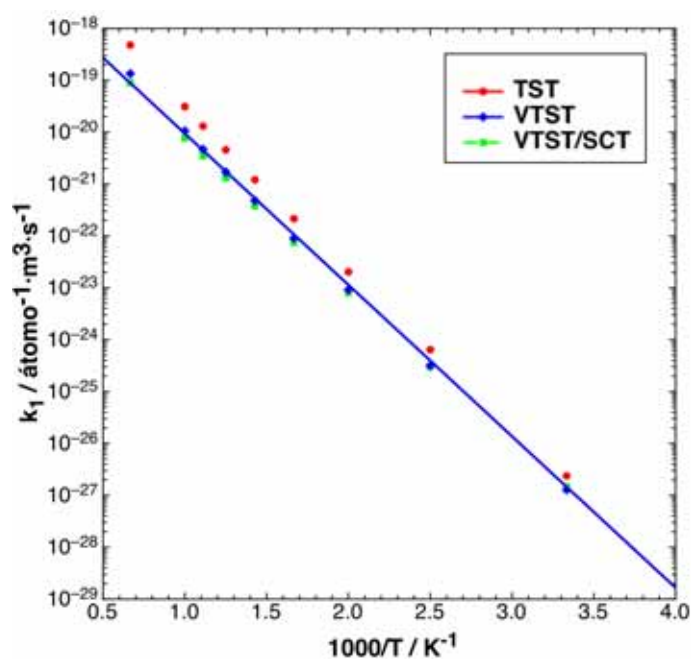


Figura 5.38: Constantes de velocidad calculadas a nivel TST y VTST, considerando el efecto túnel semiclásico con la corrección de Small Curvature para la SEPOO_1 no rígida para la etapa: $O_g + O_{ad} \rightarrow O_{2ad(\perp)}$.

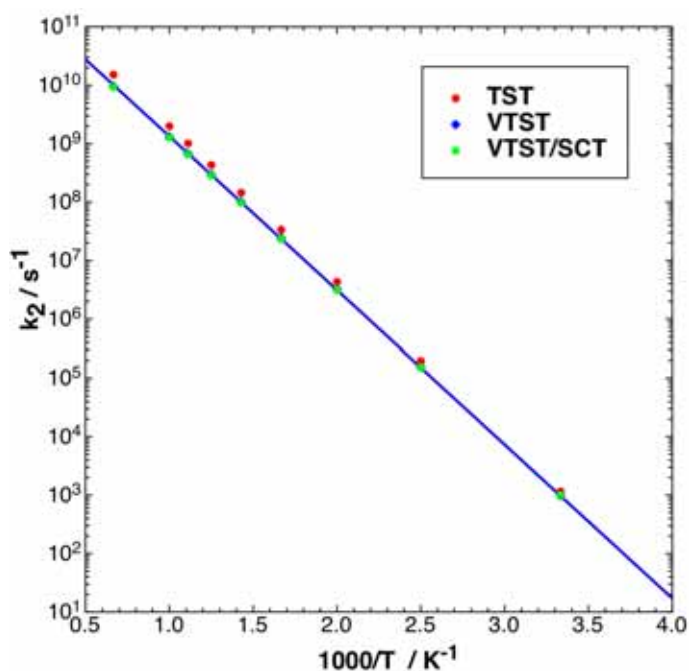


Figura 5.39: Constantes de velocidad calculadas a nivel TST y VTST, considerando el efecto túnel semiclásico con la corrección de Small Curvature para la SEPOO_1 no rígida para la etapa: $\text{O}_{2ad(\perp)} \rightarrow \text{O}_{2g}$.

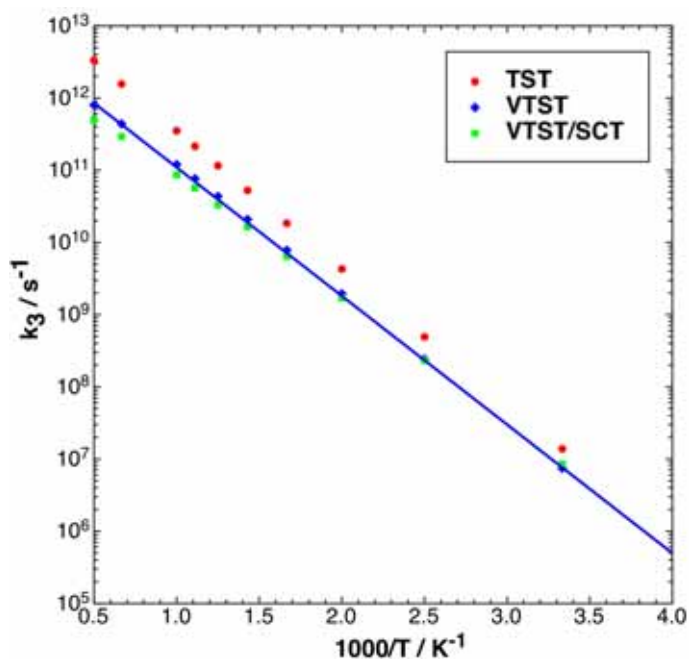


Figura 5.40: Constantes de velocidad calculadas a nivel TST y VTST, considerando el efecto túnel semiclásico con la corrección de Small Curvature para la SEPOO_1 no rígida para la etapa: $\text{O}_{2ad(\perp)} \rightarrow \text{O}_{2ad(\parallel)}$.

	A' / s^{-1}	E_a' / eV
1	$7.83 \times 10^{-18} *$	0.58
2	5.72×10^{11}	0.52
3	6.64×10^{12}	0.35

Tabla 5.33: *Parámetros del ajuste de Arrhenius de las constantes de velocidad calculadas a nivel VTST para las etapas 1, 2 y 3. * En la primera etapa A' se expresa en $\text{átomo}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.*

Podemos comparar la E_a' (Tabla 5.33) de cada etapa con sus respectivas barreras de energía sin (ΔE^\ddagger) y con corrección (ΔE_0^\ddagger) de punto cero. Así, en la Tabla 5.34 se comparan las E_a' con ambas barreras y como era de esperar se observa que los valores comparados son muy parecidos.

	E_a' / eV	$\Delta E^\ddagger / eV$	$\Delta E_0^\ddagger / eV$
1	0.58	0.56	0.54
2	0.52	0.53	0.54
3	0.35	0.40	0.35

Tabla 5.34: E_a' para las etapas 1, 2 y 3 en comparación con las barreras ΔE^\ddagger y ΔE_0^\ddagger .

Un tratamiento simplificado del mecanismo E-R (O_{2g}) podría ser realizado asumiendo una barrera efectiva para todo el perfil del MEP. Por ejemplo, en la SEPOO_1 no rígida (Figura 5.16) se podría tomar el TS2 ($\Delta E^\ddagger=0.26$ eV y $\Delta E_0^\ddagger=0.32$ eV) y estimar por ejemplo a nivel TST las constantes de velocidad (Figura 5.41). Se obtienen unos valores de $A'=6.81\times 10^{-19}$ $\text{átomo}^{-1}\cdot\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ y $E_a'=0.36$ eV (muy parecida a la ΔE_0^\ddagger). La comparación con los resultados de trayectorias (Tabla 5.30) demuestra que los valores TST son bastante inferiores a los valores de las constantes de velocidad calculados con el método de trayectorias clásicas, seguramente porque la barrera efectiva usada en el cálculo TST es demasiado grande comparada con la que se deriva de la E_a del cálculo de trayectorias ($E_a'=0.10$ eV, Tabla 5.30).

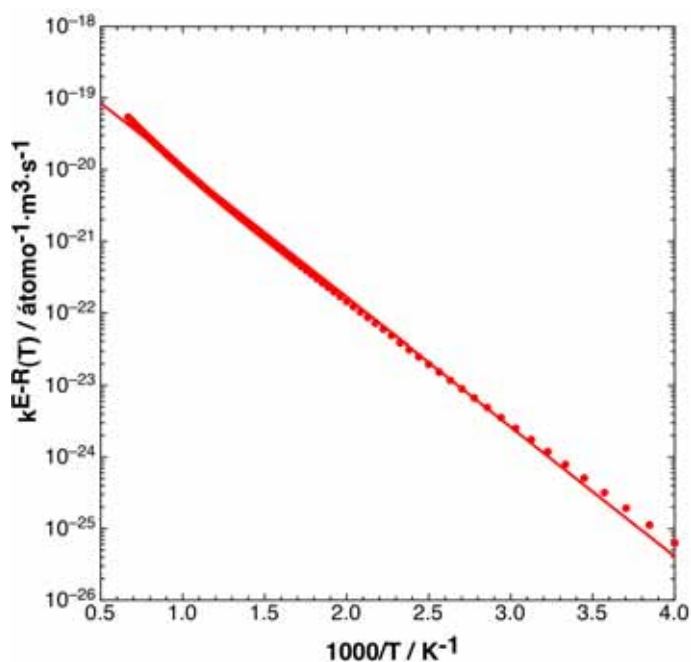


Figura 5.41: Constantes de velocidad calculadas a nivel TST con la SEPOO_1 no rígida tomando una barrera efectiva del mecanismo global de la reacción E-R.

En el mecanismo E-R propuesto (ec. 5.10) - (ec. 5.13) se puede considerar la existencia de una etapa limitante atendiendo a los valores relativos de las k_i , o directamente a la altura de las barreras energéticas de cada una de las etapas elementales. Por ejemplo, si la etapa limitante es la 1, la expresión de la velocidad de la reacción E-R sería igual a ¹⁰⁰:

$$v^{E-R} = \frac{\left(\frac{k_0 k_1}{k_{-0}}\right) p_O^2 (1/\beta) - \left(\frac{k_{-1} k_{-2}}{k_2}\right) p_{O_2} (1/\beta)}{1 + \left(\frac{k_0}{k_{-0}}\right) p_O + \left(\frac{k_{-2}}{k_2}\right) p_{O_2}} \quad (5.14)$$

o bien si lo es la 2,

$$v^{E-R} = \frac{\left(\frac{k_0 k_1 k_2}{k_{-0} k_{-1}}\right) p_O^2 (1/\beta) - k_{-2} p_{O_2} (1/\beta)}{1 + \left(\frac{k_0}{k_{-0}}\right) p_O + \left(\frac{k_0 k_1}{k_{-0} k_{-1}}\right) p_O^2} \quad (5.15)$$

donde $(1/\beta)$ es el número inicial de sitios libres para la adsorción de un átomo de O en la celda unidad, y p_O y p_{O_2} indican las presiones parciales de ambos gases a la temperatura (T) de la reacción. De acuerdo con el MEP de la SEPOO_1 no rígida (Figura 5.16) y partiendo de reactivos $O_g + O_{ad}(T1)$, podríamos considerar que la etapa 2 es la limitante (ec. 5.15), y calcular v^{E-R} con la ec. 5.15, tal como se presenta en la Figura 5.42. Así, se ha calculado la velocidad de la reacción E-R (O_{2g}) en función de la presión de O. Se observa (Figura 5.42) como la velocidad E-R (O_{2g}) es más grande a temperaturas y presión de O elevadas, para bajas presiones de O_{2g} ($0 < P_{O_{2g}} < 0.1$ Pa).

Haría falta disponer de datos cinéticos experimentales para poder verificar esta dependencia.

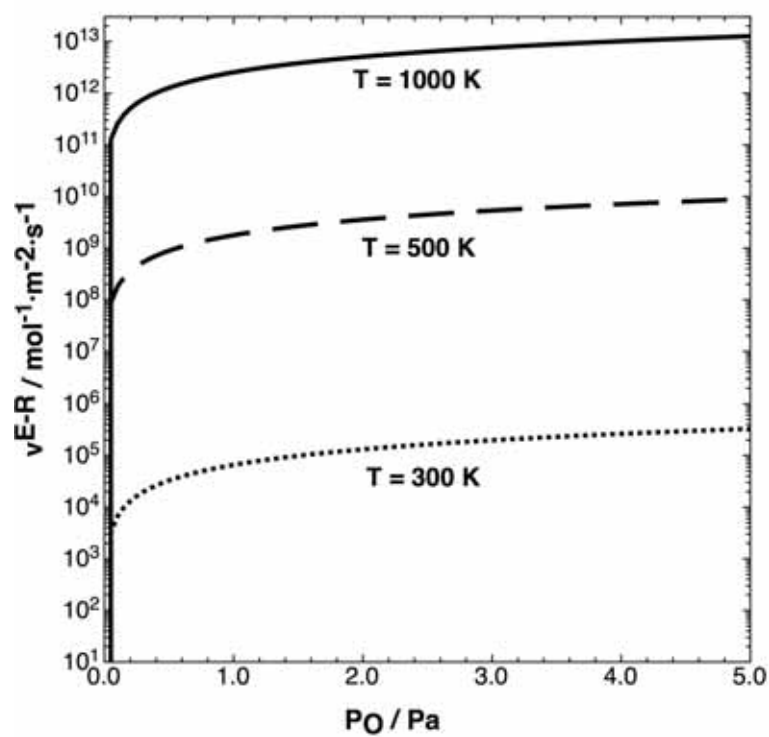


Figura 5.42: Velocidad de la reacción global E-R en función de la presión de oxígeno atómico, calculada con la SEPOO_1 no rígida a las temperaturas de reacción de 300, 500 y 1000 K.

Capítulo 6

Conclusiones

El objetivo principal de esta tesis ha sido el estudio desde primeros principios de los procesos químicos con oxígeno y nitrógeno sobre uno de los polimorfos de la sílice, la β -cristobalita. Las conclusiones que se han sacado en cada uno de los capítulos ya se han ido avanzando en su momento, no obstante, aquí se presentan de nuevo, dando una visión global de ellas y del trabajo futuro:

- Del estudio de las propiedades de la β -cristobalita:
 1. La aproximación GGA tiende a sobreestimar las distancias y ajusta mejor las energías respecto los datos experimentales, y la aproximación LDA sobreestima las energías.
 2. Si bien las energías de cohesión son parecidas, la estabilidad de la β -cristobalita en los tres grupos espaciales de simetría estudiados es la siguiente: $I\bar{4}2d$ (o $Fdd2$) $< Fd3m < P2_13$.
- Del estudio de la adsorción de O y N sobre β -cristobalita (100):
 1. En la cara acabada en Si se encuentran dos mínimos de adsorción estables, uno sobre Si (T1) y otro en un puente entre dos Si (B1).
 2. En la cara acabada en O se encuentra un mínimo de adsorción estable entre dos O (B3). También se aprecia la formación de O_2 y NO al interactuar en otras zonas de la cara (T2).
 3. El estudio sobre la cara (111) muestra resultados parecidos a la cara (100).
 4. Si en lugar del grupo espacial $Fd3m$ se usa el $Fdd2$ se observa un nuevo mínimo de adsorción (T1') algo más estable que el T1 y el B1, donde el enlace SiO tiende a ser más paralelo al sólido.
- De las superficies de energía potencial construidas (SEP1 y SEP2) para el sistema O + β -cristobalita:
 1. La SEP1, que se basa en pocos datos DFT (curvas T1 y S2) ajusta bien el mínimo T1 y es repulsiva en otras zonas de la celda.
 2. La SEP2, basada en una malla densa de puntos DFT, ajusta correctamente los mínimos T1 y T1', dando lugar a un carácter mucho más atractivo que la SEP1.

3. El método CRP usado en la construcción de las SEPs, usado hasta este trabajo sólo con metales, ha resultado ser muy costoso debido a la elevada corrugación del sistema estudiado junto al gran tamaño de la celda de β -cristobalita.
- Del estudio de la dinámica clásica del sistema O + β -cristobalita:
 1. La probabilidad de *sticking* es muy elevada ($\sim 85-95\%$) para cualquier condición inicial y para ambas SEPs.
 2. El proceso de *sticking* del O con ambas SEPs es directo y presenta un doble mecanismo: adsorción o absorción (penetración). La SEP1 favorece la adsorción mientras que la SEP2 la absorción, debido claramente a la presencia del mínimo T1'. Por tanto, cabe esperar que dicha absorción no favorezca la reacción Eley-Rideal.
 3. Si bien la probabilidad de *sticking* disminuye al aumentar la temperatura del sólido con ambas SEPs al igual que ocurre con la probabilidad de adsorción, la probabilidad de absorción disminuye en el sentido contrario. Además, la probabilidad de adsorción disminuye al aumentar la energía de colisión, contrariamente a la probabilidad de absorción.
 4. El ángulo de incidencia no afecta prácticamente a las probabilidades estudiadas, de acuerdo con un comportamiento típico de *total energy scaling*.
 5. El coeficiente inicial de *sticking* térmico calculado depende del tipo de sílice, siendo los resultados de trayectorias clásicas mucho más fiables que los obtenidos con algunos modelos cinéticos previos.
 - Del estudio DFT del sistema O₂/ β -cristobalita(100):
 1. La reacción Eley-Rideal es casi homotérmica mientras que la reacción Langmuir-Hinshelwood es muy endotérmica. Además, la primera presenta una barrera atrasada de unos 0.28 eV, cercana a la energía de activación experimental.
 2. La molécula O₂ se adsorbe fuertemente ($E_{ad}=3.16$ eV).
 - De las superficies de energía potencial construidas para el sistema O₂/ β -cristobalita(100):
 1. Si bien las SEPs rígidas y no rígidas presentan una topología similar, en las rígidas, las barreras son mucho más altas, y la reactividad E-R disminuye apreciablemente.
 2. En todas las SEPs, la reacción Eley-Rideal presenta un mecanismo, con la posible formación de O₂ gas o adsorbido sobre el sólido.
 - Del estudio de la dinámica clásica para la reacción O_g + O_{ad} sobre β -cristobalita(100):
 1. En las SEPs rígidas, para cualquier condición inicial, los principales canales son la adsorción atómica y la reflexión. Al variar el ángulo de incidencia la adsorción atómica disminuye mientras que la reflexión aumenta.
 2. En las SEPs no rígidas, la adsorción atómica, la reacción E-R formando O_{2ad} y la reflexión atómica son los canales más importantes. No obstante, la reacción E-R formando O_{2g} es significativa dependiendo de las condiciones estudiadas, por ejemplo a energías de colisión bajas y temperaturas elevadas.

3. Al variar el ángulo de incidencia disminuye la reactividad E-R para ambos productos.
 4. El coeficiente de recombinación energético $\gamma_O(T)$ calculado con las SEPs no rígidas, está en acuerdo con los datos experimentales, sobre todo a temperaturas elevadas, considerando sólo la formación de O_2 gas.
 5. Las moléculas O_2 gas formadas en la reacción E-R presentan una alta excitación rotacional y traslacional, mientras que vibracionalmente están muy frías (principalmente en $v' = 0$). No obstante, gran parte de la energía accesible del sistema va a parar al sólido. Así, el coeficiente de acomodación energético ($\beta_O(T)$) calculado es cercano al valor experimental hacia 1000 K, si bien la extrapolación a temperaturas más altas discrepa de los valores experimentales disponibles.
- Del estudio cinético de la reacción $O_g + O_{ad}$ sobre β -cristobalita(100):
1. La dependencia con la temperatura de las constantes de velocidad según la teoría variacional del estado de transición de las etapas principales de la reacción E-R (1, 2 y 3) es de tipo Arrheniano, tal como se observa en el estudio de trayectorias clásicas de la reacción global E-R.
 2. Las constantes de velocidad VTST de las etapas 2 y 3 de la reacción E-R indican que la formación de O_{2ad} ha de ser más importante que el canal de formación de O_{2g} , en buen acuerdo con el estudio dinámico mediante trayectorias clásicas.

Apéndice A

Modelos de Baule y del hard-cube

A.1. Modelo de Baule

Según el modelo de Baule ¹⁰⁰ se aproxima la colisión de un átomo o molécula con una superficie sólida a la colisión con un modelo de esferas rígidas asumiendo que hay un átomo implicado (aislado de los otros) de la superficie que inicialmente está en reposo. Este modelo fue mejorado y se introdujo la dependencia con el ángulo de incidencia θ_i . Así, la probabilidad de adsorción (o atrapamiento) dependerá de la energía de colisión E_i , la temperatura de la superficie T_S , el ángulo de incidencia θ_i , la energía de adsorción E_{ad} , y de las masas del átomo incidente m_g y de la superficie M .

$$P_{ad}(E_i) = \left[1 - \frac{\left(1 + \frac{m_g}{M}\right)^2 E_i \cos^2 \theta_i}{4 \left(\frac{m_g}{M}\right) (E_i \cos^2 \theta_i - E_S + w)} \right], (P_{ad} > 0) \quad (\text{A.1})$$

$$P_{ad} = 0 \text{ (en otro caso)}$$

siendo E_S la energía de acomodación térmica del átomo ($3k_B T_S$) y w es la profundidad del pozo de potencial ($w \equiv E_{ad}$).

Este modelo ha sido usado para ajustar datos experimentales tratando w y M como parámetros ajustables. En general w suele ser menor que la energía de adsorción (E_{ad}).

Este modelo predice según que:

- La probabilidad de adsorción tiende a uno cuando la E_{ad} aumenta.
- Los átomos o moléculas que se mueven lentamente (E_i bajas) tendrán una P_{ad} más elevada que las que se mueven a E_i mayores.
- Aunque la dependencia con la temperatura de la superficie es poco rigurosa, predice que la probabilidad de atrapamiento disminuye a medida que T_S aumenta.
- Habrá más transferencia de energía para θ_i mayores ($\neq 0^\circ$), es decir, la P_{ad} aumenta con el ángulo de incidencia.

A.2. Modelo del hard-cube

En este modelo (*hard-cube model*, HCM) ⁹⁹ se estima la probabilidad de atrapamiento (*trapping*) en la adsorción atómica. Para ello se asume que un átomo de masa m_g con una velocidad v_g (o energía cinética E_i) colisiona con un cubo de masa efectiva M que se está moviendo libremente a una velocidad de una distribución maxwelliana $P(v_c)$, atraído por un pozo atractivo de potencial de profundidad E_{ad} (Figura A.1). Así, si la energía cinética final del átomo es inferior a E_{ad} se considera que el átomo quedará adsorbido.

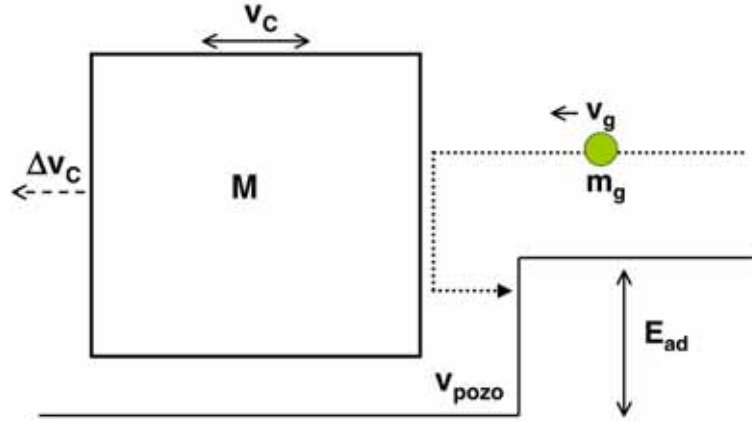


Figura A.1: Esquema del HCM

Así pues, la probabilidad de adsorción (P_{ad}) será función de: E_i , T_S , E_{ad} , m_g y M . Haciendo el desarrollo teniendo en cuenta la conservación de la energía y de su momento lineal, se llega a la expresión:

$$P_{ad}(v_g) \equiv P_{ad}(E_i) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{erf}(\alpha \cdot v_{lim}) + \frac{\exp(-\alpha^2 v_{lim}^2)}{2 \sqrt{\pi} \alpha v_{pozo}} \quad (\text{A.2})$$

donde

$$\alpha = \sqrt{\frac{M}{2k_B T_S}} \quad (\text{A.3})$$

$$v_{lim} = \frac{\mu + 1}{2} \sqrt{\frac{2E_{ad}}{m_g}} - \frac{\mu - 1}{2} \cdot v_{pozo} \quad (\text{A.4})$$

siendo

$$\mu = \frac{m_g}{M} \quad (\text{A.5})$$

$$v_{pozo} = -\sqrt{\frac{2(E_i + E_{ad})}{m_g}} = -\sqrt{v_g^2 + \frac{2E_{ad}}{m_g}} \quad (\text{A.6})$$

En este modelo la descripción de la temperatura de la superficie es más riguroso que en el de Baule, y predice que la P_{ad} disminuye al aumentar T_S . La dependencia de la probabilidad con E_i y E_{ad} es la misma que para el modelo de Baule.

Apéndice B

Resultados de la dinámica E-R con la SEPOO_1 no rígida

En este apéndice se presentan las tablas y figuras adicionales del estudio mediante trayectorias clásicas de $O_g + O_{ad}$ con la SEPOO_1 no rígida para condiciones térmicas o estado específicas de los reactivos.

B.1. Condiciones térmicas

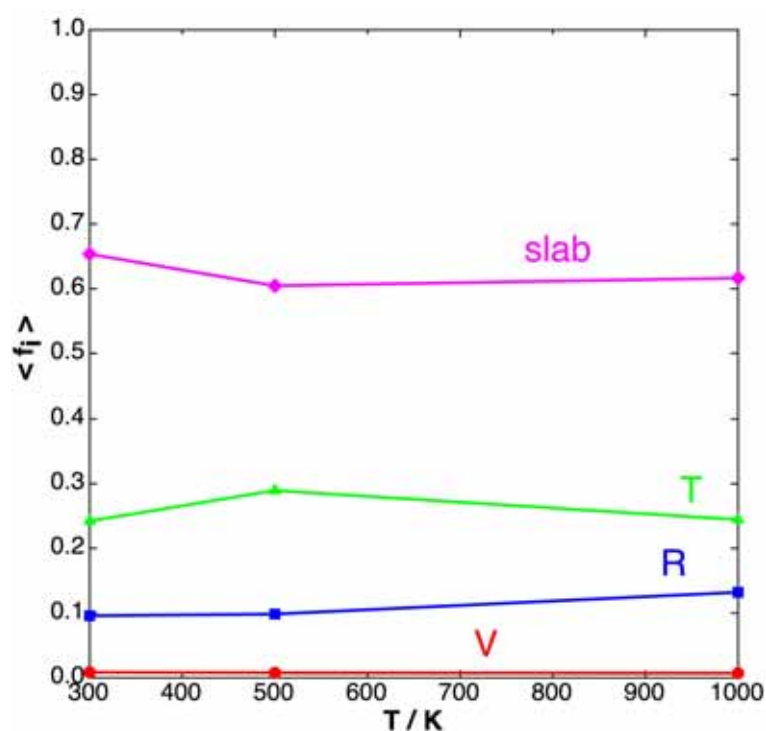


Figura B.1: Fracción de energía promedio vibracional, rotacional y traslacional de la molécula de O_{2g} formada en la reacción E-R y de la fracción de energía que se transfiere al sólido en función de la temperatura para $\theta_i=0^\circ$ (SEPOO_1 no rígida).

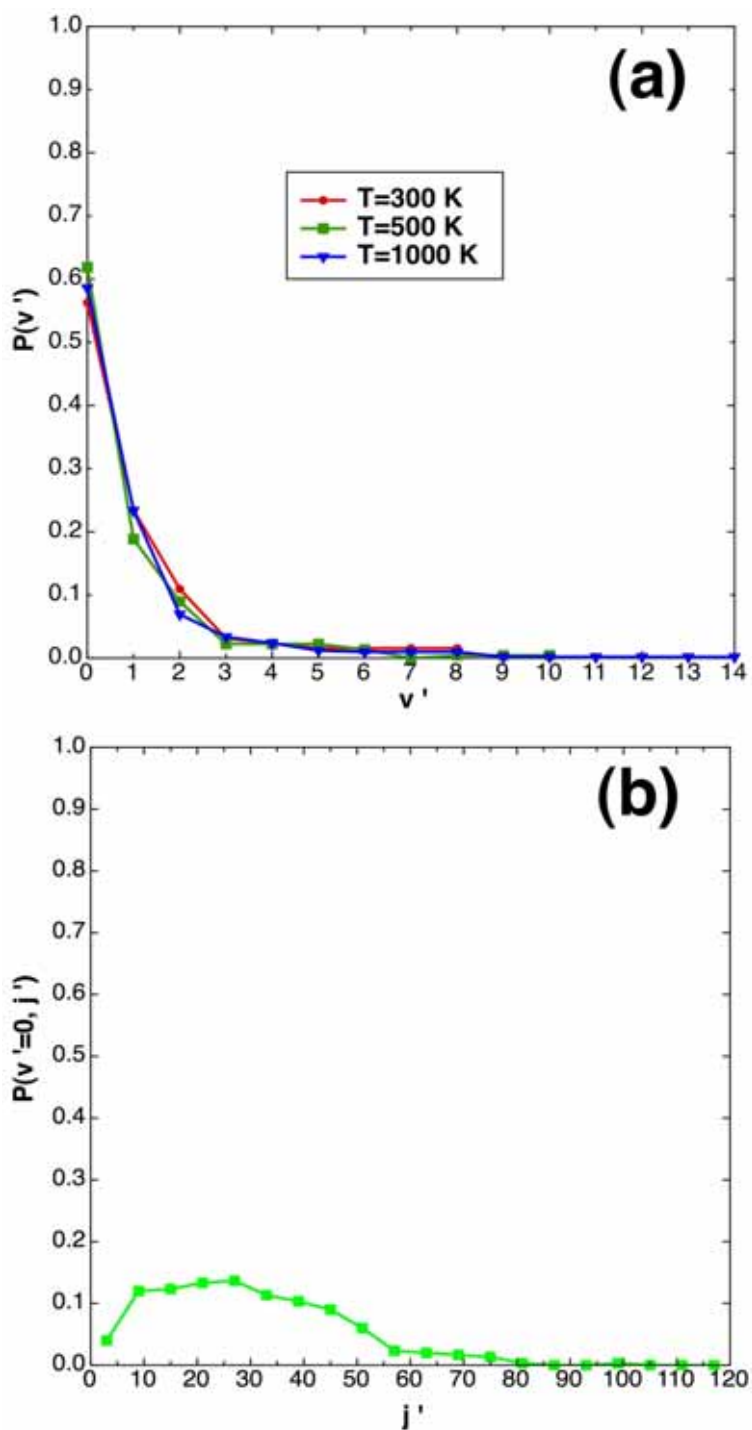


Figura B.2: (a) Distribución vibracional de las moléculas de O_{2g} formadas en la reacción E-R calculada con varias temperaturas y $\theta_i=0^\circ$. (b) Distribución rotacional en $v'=0$ para $T=1000$ K, y $\theta_i=0^\circ$ (SEPOO_1 no rígida).

B.2. Condiciones estado específicas

E_i / eV	^{a)} $O_{ad}+O_{ad}$ (1)	O_{2ad} (2)	$(O_{2g})/10^{-3}$ (3)	O_g+O_{ad} (4)	$O_{ad}+O_g$ (5)	O_g+O_g (6)
0.05	0.654±0.002 ^{b)}	0.199±0.002	11.75±0.76	0.135±0.002	0	0
0.5	0.693±0.002	0.128±0.002	8.50±0.65	0.171±0.002	0	0
1	0.773±0.002	0.108±0.002	3.40±0.41	0.116±0.002	0	0
1.5	0.825±0.002	0.125±0.002	0.90±0.22	0.050±0.002	0	0
2	0.810±0.002	0.123±0.003	0.46±0.21	0.067±0.002	0	0
0.05	0.882±0.002	7.70±0.62	3.50±1.32	0.110±0.003	0	0
0.5	0.850±0.002	24.85±1.10	1.50±0.87	0.125±0.003	0	0
1	0.857±0.002	16.65±0.29	0.50±0.50	0.126±0.003	0	0
1.5	0.881±0.002	1.43±0.31	0	0.117±0.003	0	0
2	0.881±0.002	0.99±0.24	0	0.118±0.003	0	0

Tabla B.1: Probabilidades de la reacción $O_g + O_{ad}$ sobre β -cristobalita con la SEPOO_1 no rígida con $T_S=500$ K, $\theta_i=0^\circ$ (arriba) y 45° (abajo). ^{a)} El primer átomo corresponde al O_g inicial. ^{b)} Los errores indicados corresponden a una desviación estándar.

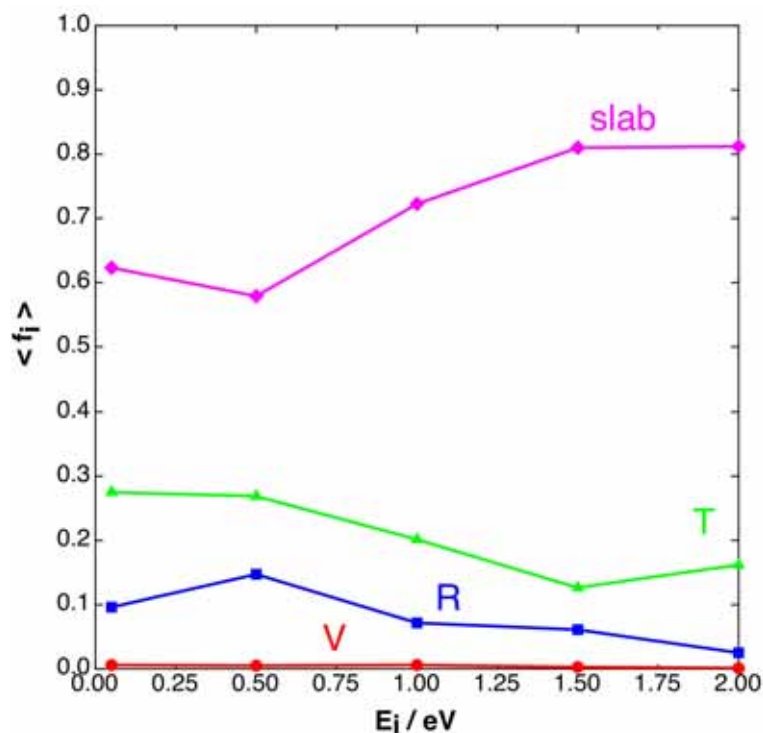


Figura B.3: Fracción de la energía promedio vibracional, rotacional y traslacional de la molécula de O_{2g} formada en la reacción E-R y de la fracción de energía que se transfiere al sólido en función de la energía de colisión para $T_S=500$ K y $\theta_i=0^\circ$ (SEPOO_1 no rígida).

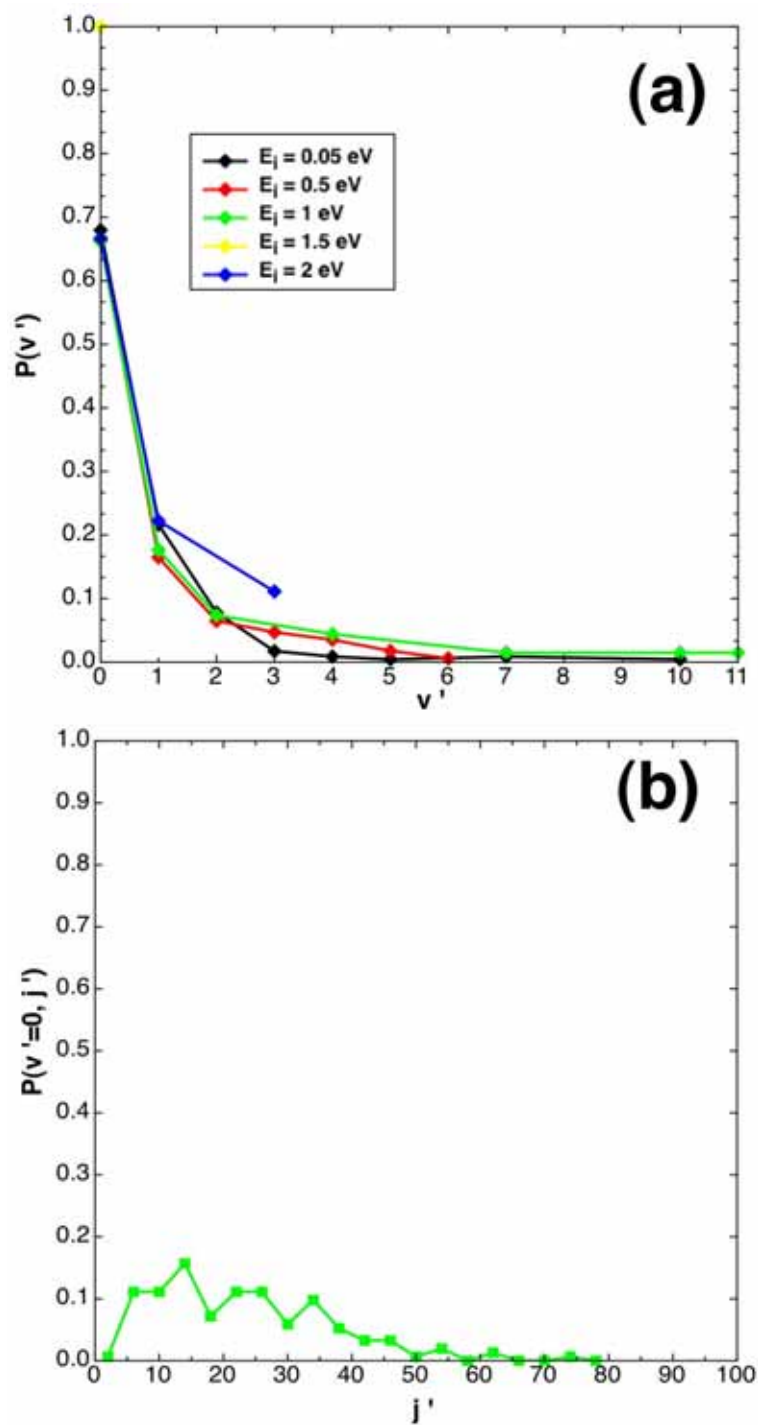


Figura B.4: (a) Distribución vibracional de las moléculas de O_{2g} formadas en la reacción E-R calculada con varias energía de colisión E_i para $T_S = 500$ K y $\theta_i = 0^\circ$. (b) Distribución rotacional en $v' = 0$ para $E_i = 0.05$ eV, $T_S = 500$ K y $\theta_i = 0^\circ$ (SEPOO_1 no rígida).

Apéndice C

Resultados de la dinámica E-R con la SEPOO_2 no rígida

En este apéndice se presentan las tablas y figuras adicionales del estudio mediante trayectorias clásicas de $O_g + O_{ad}$ con la SEPOO_2 no rígida para condiciones térmicas o estado específicas de los reactivos.

C.1. Condiciones térmicas

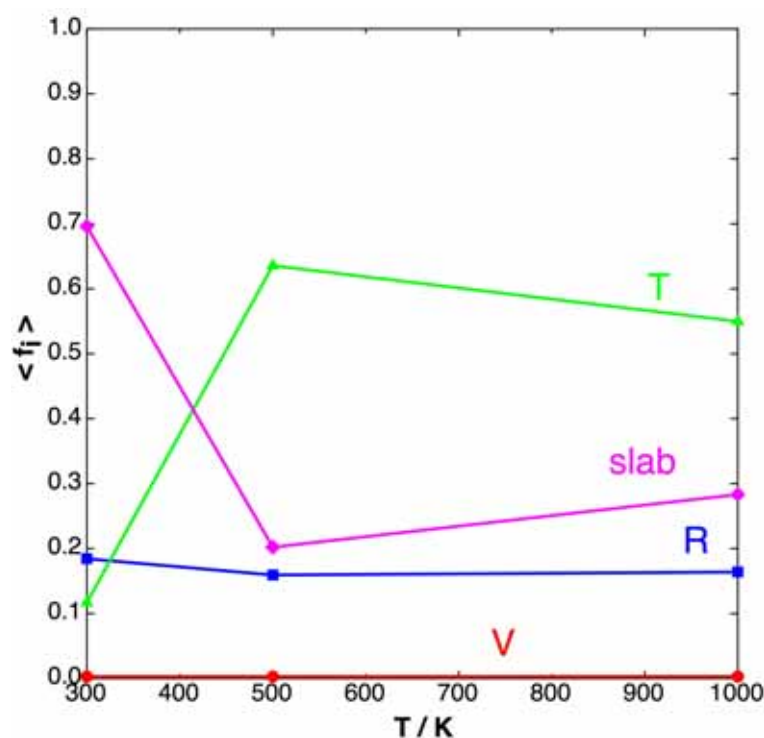


Figura C.1: Fracción de energía promedio vibracional, rotacional y traslacional de la molécula de O_{2g} formada en la reacción E-R y de la fracción de energía que se transfiere al sólido en función de la temperatura para $\theta_i=0^\circ$ (SEPOO_2 no rígida).

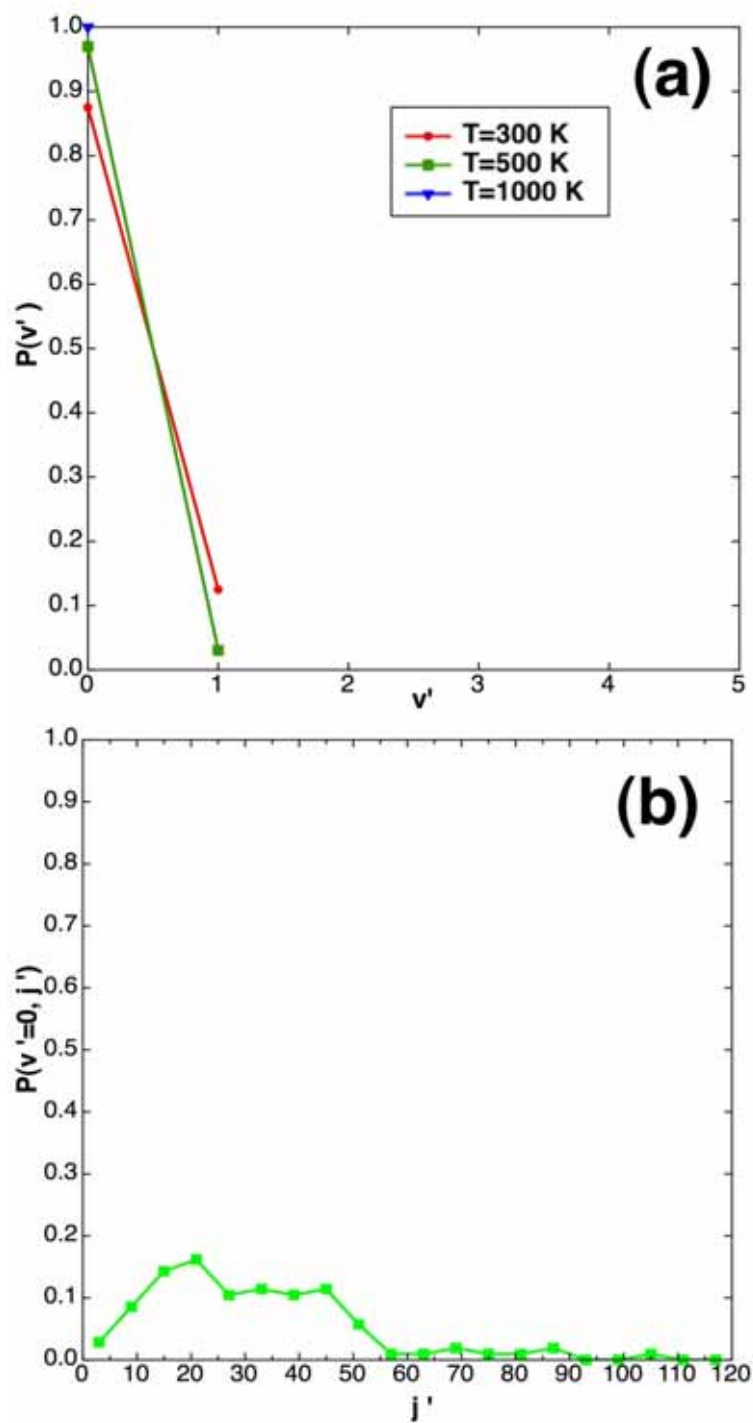


Figura C.2: (a) Distribución vibracional de las moléculas de O_{2g} formadas en la reacción E-R calculada con varias temperaturas y $\theta_i=0^\circ$. (b) Distribución rotacional en $v'=0$ para $T=1000$ K, y $\theta_i=0^\circ$ (SEPOO_2 no rígida).

C.2. Condiciones estado específicas

E_i / eV	^{a)} $O_{ad}+O_{ad}$ (1)	O_{2ad} (2)	$(O_{2g}) / 10^{-3}$ (3)	O_g+O_{ad} (4)	$O_{ad}+O_g$ (5)	O_g+O_g (6)
0.05	0.738 ± 0.003 ^{b)}	0.200 ± 0.003	1.55 ± 0.30	0.047 ± 0.002	0	0
0.5	0.843 ± 0.003	0.111 ± 0.002	0.65 ± 0.20	0.045 ± 0.002	0	0
1	0.893 ± 0.003	0.064 ± 0.002	0.25 ± 0.11	0.043 ± 0.002	0	0
1.5	0.906 ± 0.002	0.045 ± 0.001	0.15 ± 0.08	0.049 ± 0.003	0	0
2	0.921 ± 0.002	0.032 ± 0.001	0.15 ± 0.08	0.047 ± 0.002	0	0
0.05	0.875 ± 0.002	27.15 ± 1.15	1.50 ± 0.87	0.098 ± 0.002	0	0
0.5	0.866 ± 0.002	20.00 ± 0.99	0	0.114 ± 0.002	0	0
1	0.891 ± 0.002	12.65 ± 0.79	0	0.096 ± 0.002	0	0
1.5	0.899 ± 0.002	10.85 ± 0.73	0	0.090 ± 0.002	0	0
2	0.902 ± 0.002	8.05 ± 0.63	0	0.089 ± 0.002	0	0

Tabla C.1: Probabilidades de la reacción $O_g + O_{ad}$ sobre β -cristobalita con la SEPOO_2 no rígida con $T_S = 500 \text{ K}$, $\theta_i = 0^\circ$ (arriba) y 45° (abajo). ^{a)} El primer átomo corresponde al O_g inicial. ^{b)} Los errores indicados corresponden a una desviación estándar.

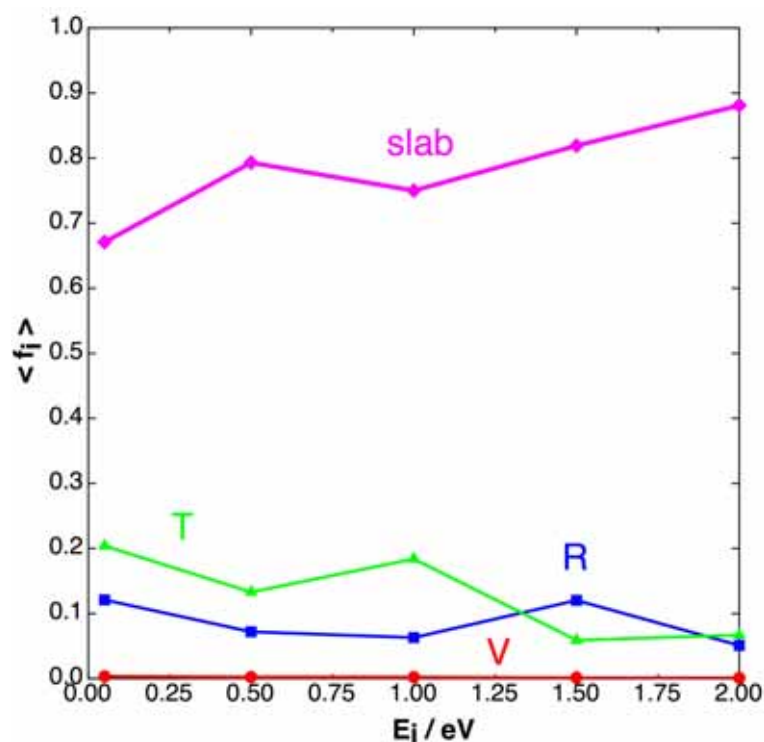


Figura C.3: Fracción de la energía promedio vibracional, rotacional y traslacional de la molécula de O_{2g} formada en la reacción E-R y de la fracción de energía que se transfiere al sólido en función de la energía de colisión para $T_S = 500 \text{ K}$ y $\theta_i = 0^\circ$ (SEPOO_2 no rígida).

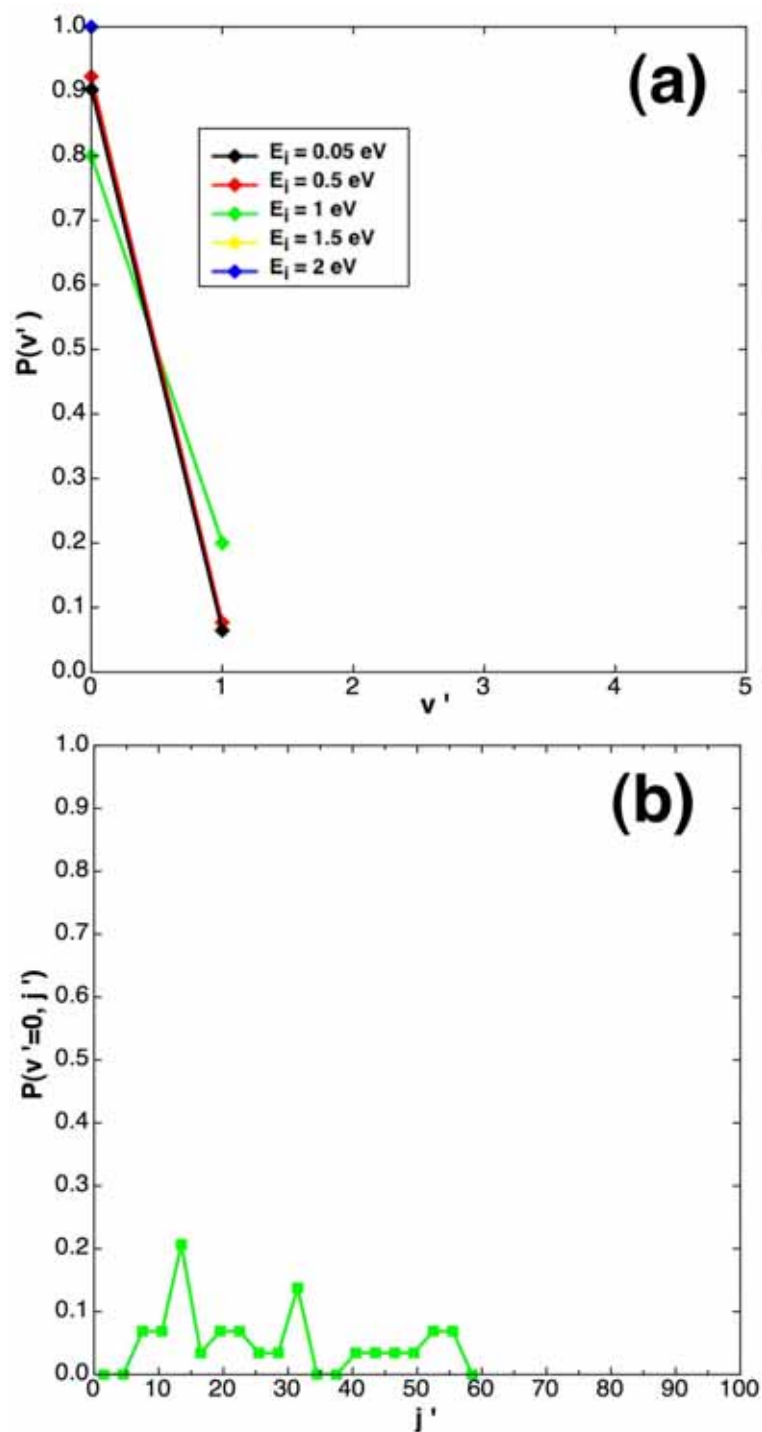


Figura C.4: (a) Distribución vibracional de las moléculas de O_{2g} formadas en la reacción E-R calculada con varias energía de colisión E_i para $T_S = 500$ K y $\theta_i = 0^\circ$. (b) Distribución rotacional en $v' = 0$ para $E_i = 0.05$ eV, $T_S = 500$ K y $\theta_i = 0^\circ$ (SEPOO_2 no rígida).

Apéndice D

Resultados de la dinámica E-R con la SEPOO_3 no rígida

En este apéndice se presentan las tablas y figuras adicionales del estudio mediante trayectorias clásicas de $O_g + O_{ad}$ con la SEPOO_3 no rígida para condiciones térmicas o estado específicas de los reactivos.

D.1. Condiciones térmicas

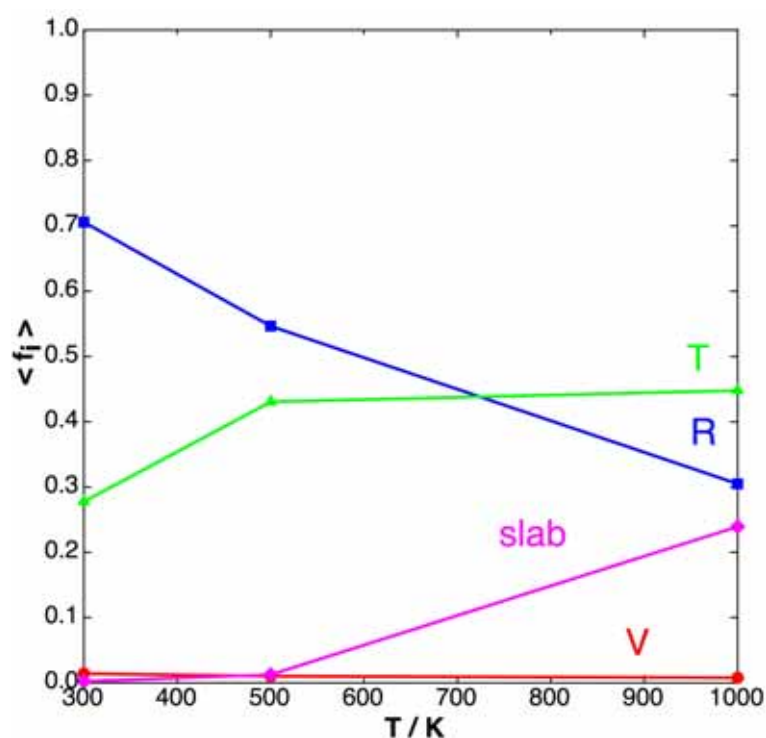


Figura D.1: Fracción de energía promedio vibracional, rotacional y traslacional de la molécula de O_{2g} formada en la reacción E-R y de la fracción de energía que se transfiere al sólido en función de la temperatura para $\theta_i=0^\circ$ (SEPOO_3 no rígida).

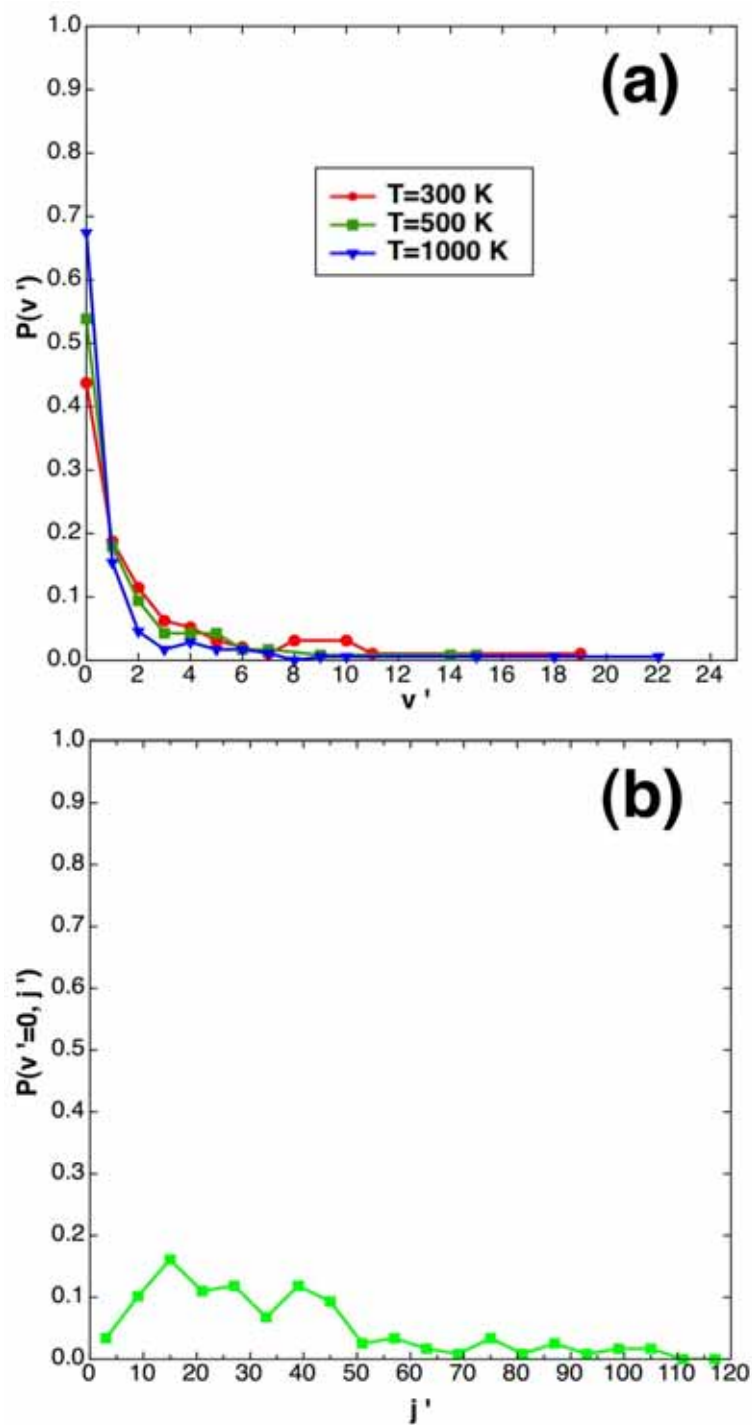


Figura D.2: (a) Distribución vibracional de las moléculas de O_{2g} formadas en la reacción E-R calculada con varias temperaturas y $\theta_i=0^\circ$. (b) Distribución rotacional en $v'=0$ para $T=1000\text{ K}$, y $\theta_i=0^\circ$ (SEPOO_3 no rígida).

D.2. Condiciones estado específicas

E_i / eV	^{a)} $O_{ad}+O_{ad}$ (1)	O_{2ad} (2)	$(O_2) / 10^{-3}$ (3)	$(O_g+O_{ad}) / 10^{-2}$ (4)	$(O_{ad}+O_g) / 10^{-4}$ (5)	O_g+O_g (6)
0.05	0.717±0.004 ^{b)}	0.231±0.003	5.60±0.60	4.63±0.17	6.30±2.00	0
0.5	0.874±0.002	0.081±0.002	2.10±0.32	4.29±0.14	2.50±1.12	0
1	0.909±0.002	0.048±0.002	0.75±0.19	4.27±0.14	0.50±0.50	0
1.5	0.921±0.002	0.037±0.001	0.95±0.22	4.08±0.14	2.00±0.10	0
2	0.929±0.002	0.031±0.001	0.05±0.05	3.96±0.14	0	0
0.05	0.880±0.003	10.00±1.00	3.57±0.60	0.106±0.002	0	0
0.5	0.884±0.003	2.96±0.42	1.54±0.30	0.111±0.003	0	0
1	0.911±0.002	0.65±0.18	0.20±0.01	0.088±0.002	0	0
1.5	0.911±0.002	0.15±0.09	0.20±0.01	0.088±0.002	0	0
2	0.910±0.002	0.35±0.13	0.25±0.01	0.089±0.002	0	0

Tabla D.1: Probabilidades de la reacción $O_g + O_{ad}$ sobre β -cristobalita con la SEPOO_3 no rígida con $T_S=500 \text{ K}$, $\theta_i=0^\circ$ (arriba) y 45° (abajo). ^{a)} El primer átomo corresponde al O_g inicial. ^{b)} Los errores indicados corresponden a una desviación estándar.

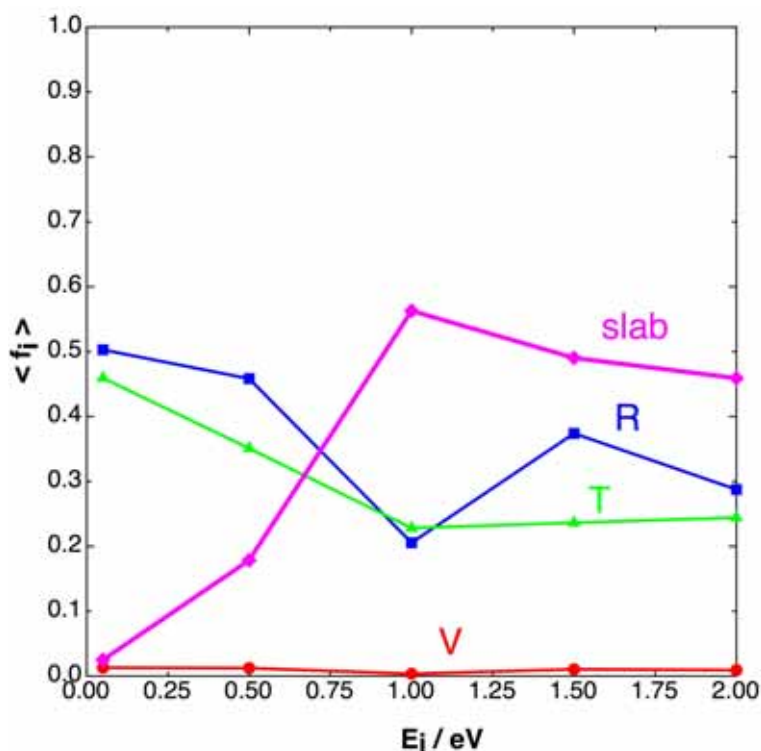


Figura D.3: Fracción de la energía promedio vibracional, rotacional y traslacional de la molécula de O_{2g} formada en la reacción E-R y de la fracción de energía que se transfiere al sólido en función de la energía de colisión para $T_S=500 \text{ K}$ y $\theta_i=0^\circ$ (SEPOO_3 no rígida).

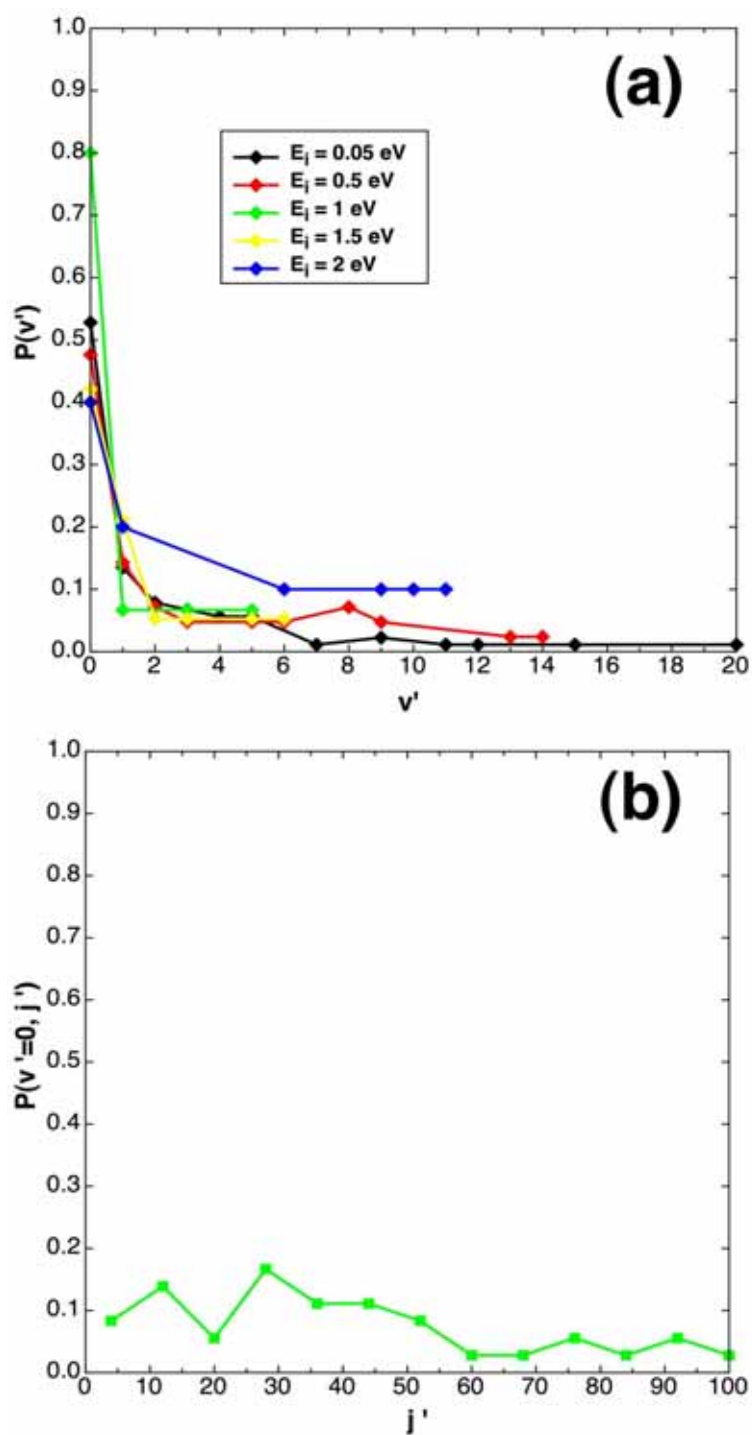


Figura D.4: (a) Distribución vibracional de las moléculas de O_{2g} formadas en la reacción E-R calculada con varias energía de colisión E_i para $T_S=500$ K y $\theta_i=0^\circ$. (b) Distribución rotacional en $v'=0$ para $E_i=0.05$ eV, $T_S=500$ K y $\theta_i=0^\circ$ (SEPOO_3 no rígida).

Apéndice E

No conservación del momento angular en colisiones gas/sólido

Sea \vec{L} el momento angular de un sistema de partículas con respecto a un origen O. Su variación con el tiempo viene dada por:

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \sum_i \vec{r}_i \otimes \vec{F}_i \quad (\text{E.1})$$

donde \vec{r}_i es el vector posición de la partícula (i), tomando como origen O, y \vec{F}_i la fuerza que actúa sobre la misma. En el caso de una partícula en un campo central (centrado en O), el momento angular es una constante ya que \vec{r}_i y \vec{F}_i son paralelas. Este hecho está relacionado con la simetría del problema (es invariante por rotación alrededor de O).

Consideramos ahora el caso de tener dos partículas (1 y 2) interactuando mediante un potencial que depende solamente de su distancia r_{12} . Sea A cualquier punto en la línea de unión de las dos partículas y \vec{r}_A su vector con respecto al origen O.

$$\begin{aligned} \sum_i \vec{r}_i \otimes \vec{F}_i &= \vec{r}_1 \otimes \vec{F}_1 + \vec{r}_2 \otimes \vec{F}_2 = \\ &= \vec{r}_A \otimes (\vec{F}_1 + \vec{F}_2) + (\vec{r}_1 - \vec{r}_A) \otimes \vec{F}_1 + (\vec{r}_2 - \vec{r}_A) \otimes \vec{F}_2 \end{aligned} \quad (\text{E.2})$$

Como $(\vec{F}_1 + \vec{F}_2) = \vec{0}$ y los vectores $(\vec{r}_1 - \vec{r}_A)$, $(\vec{r}_2 - \vec{r}_A)$, \vec{F}_1 y \vec{F}_2 son paralelos a $(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$, la variación del momento angular es cero con el tiempo. Si consideramos que una de las partículas tiene masa infinita, entonces el momento angular de la partícula con masa pequeña con respecto a la posición de la otra se conserva. Se recupera el resultado obtenido por un campo central. Este resultado se generaliza fácilmente para el caso de tener un número arbitrario de partículas interactuando con potenciales que sólo dependen de su distancia relativa. Incluso es válido cuando se añade un potencial central externo.

Sin embargo, el resultado no se cumple en el caso de una superficie periódica. Por ejemplo, se considera un sistema 2D (x, z). La superficie está a lo largo del eje x, correspondiendo a z=0. Además, se consideran dos partículas y se asume que el potencial es la suma de una parte dependiente en z para cada partícula (también debería depender de x, pero no modifica el resultado) y un término que depende de la distancia interatómica. Así pues, se obtiene que la

variación del momento angular tomando como origen O:

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = -[x(1)F_z(1) + x(2)F_z(2)]\vec{k} \quad (\text{E.3})$$

será por tanto distinto de cero, razón por la que no se conserva \vec{L} . El resultado es el mismo si el potencial es una función más compleja de \vec{r}_1 y \vec{r}_2 , o en 3D, o para un número arbitrario de partículas ^a.

^aInformación del Apéndice suministrada por Antoine Salin, Universidad de Burdeos (Francia).

Apéndice F

Publicaciones

F.1. Artículos y capítulos de libro

1. Adsorption of atomic oxygen and nitrogen at β -cristobalite (100): a density functional theory study.
C. Arasa, P. Gamallo y R. Sayós.
Journal of Physical Chemistry B 109 (2005) 14954-14964.
2. Theoretical dynamics study of atomic oxygen over β -cristobalite (100).
C. Arasa, F. Busnengo, A. Salin y R. Sayós.
Proceedings of the 25th International symposium on rarefied gas dynamics, Ed. M.S.Ivanov and A.K.Rebrov (2007), cap. 7, pág. 666-671.
3. Classical dynamics study of atomic oxygen sticking on the β -cristobalite (100) surface.
C. Arasa, F. Busnengo, A. Salin y R. Sayós.
Surface Science (enviado a publicar).
4. Dynamical study of the Eley-Rideal atomic oxygen recombination reaction on β -cristobalite (100) surface.
C. Arasa, F. Busnengo y R. Sayós.
Manuscrito en preparación.

F.2. Comunicaciones a reuniones y congresos

1. Estudi mitjançant la teoria del funcional de la densitat de diferents formes polimòrfiques de la sílice.
C. Arasa, P. Gamallo y R. Sayós (*Comunicación oral*).
Tercera Trobada de Joves Investigadors dels Països Catalans.
Tarragona, 26-27 de Enero de 2004.
2. Adsorció d'oxigen i nitrogen atòmics sobre cristobalita (100).
C. Arasa y R. Sayós (*Comunicación oral*).
XX Reunió de la Xarxa de Química Teòrica.
Barcelona, 12-13 de Julio de 2004.

3. Theoretical study of the atomic adsorption of oxygen and nitrogen on β -cristobalite surfaces.
C. Arasa, P. Gamallo y R. Sayós (*Póster*).
Molecule-surface interactions: elementary reactive processes.
San Sebastián (España) 7-11 de Septiembre de 2004.
4. Estudi dinàmic del procés de col·lisió d'oxigen sobre β -cristobalita (100) des de primers principis.
C. Arasa, H.F. Busnengo, A. Salin y R. Sayós (*Comunicación oral*).
XXI Reunió de la Xarxa de Química Teòrica, Barcelona, 11-12 de Julio de 2005.
5. Dynamics of atomic oxygen sticking on β -cristobalite (100) from first-principles.
C. Arasa, H. F. Busnengo, A. Salin y R. Sayós (*Póster*).
2005 Dynamics at Surfaces Gordon Conference.
Andover, New Hampshire (USA) 14-19 de Agosto de 2005.
6. DFT and classical dynamics study of atomic oxygen interaction on β -cristobalite (100).
C. Arasa, H. F. Busnengo, A. Salin y R. Sayós (*Conferencia invitada*).
Workshop in honor of Antoine Salin: Recent advances on the dynamics of atomic and molecular particles interacting with gas and solid targets.
San Sebastián (España) 24-26 de Octubre de 2005.
7. Theoretical dynamics study of atomic oxygen over β -cristobalite (100).
C. Arasa, H. F. Busnengo, A. Salin y R. Sayós (*Comunicación oral*).
25th International symposium on rarefied gas dynamics.
San Petersburg (Rusia) 21-28 de Julio de 2006.
8. Theoretical dynamics study of the oxygen interaction with β -cristobalite (100) surface.
C. Arasa, H. F. Busnengo, A. Salin y R. Sayós (*Conferencia plenaria*).
8th Iberian joint meeting on atomic and molecular physics.
Aranjuez (España) 31 de Agosto a 4 de Septiembre de 2006.
9. Dynamics of atomic oxygen sticking and Eley-Rideal reaction on β -cristobalite (100) from first-principles.
C. Arasa, H. F. Busnengo, A. Salin y R. Sayós (*Póster*).
24th European Conference on Surface Science (ECOSS 24).
París (Francia) 4-8 de Septiembre de 2006.
10. Quasiclassical trajectory study of the Eley-Rideal reaction of oxygen atoms over β -cristobalite (100).
C. Arasa, H. F. Busnengo, A. Salin y R. Sayós (*Comunicación oral*).
20th International Conference on Molecular Energy Transfer (COMET XX).
Arcachon (Francia) 3-7 de Junio de 2007.
11. Kinetics and dynamics study of the oxygen Eley-Rideal reaction on β -cristobalite (100) surface.
C. Arasa, H. F. Busnengo, A. Salin y R. Sayós (*Comunicación oral*).
Workshop on elementary reactive processes at surfaces (ERPS2007).
San Sebastián (España) 30 Agosto - 1 Septiembre de 2007.

Bibliografía

- [1] G. Sarma y M. Capitelli, *Molecular Physics and Hypersonic Flows; NATO ASI Series C* (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1996), Vol. 482.
- [2] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures* (Interscience, New York, 1965).
- [3] R. B. Sosman, *The Phases of Silica* (Rutgers Univ. Press, New Brunswick, 1965).
- [4] V. L. Kovalev y A. F. Kolesnikov, *Fluid Dyn.* **40**, 669 (2005).
- [5] W. A. Seward y E. J. Jumper, *J. Therm. Heat Trans.* **5**, 284 (1991).
- [6] E. J. Jumper y W. A. Seward, *J. Therm. Heat Trans.* **8**, 460 (1994).
- [7] M. Balat-Pichelin, J. M. Badie, R. Berjoan, y P. Boubert, *Chem. Phys.* **291**, 181 (2003).
- [8] C. Kittel, *Introducción a la Física del Estado Sólido* (Reverté, Barcelona, 1984).
- [9] N. Ashcroft y N. Mermin, *Solid State Physics* (Saunders College, Philadelphia, 1988).
- [10] L. Smart, *Solid State Chemistry: an Introduction* (Taylor and Francis, CRC Press, Boca Raton, 2005).
- [11] M. T. Yin y M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **26**, 5668 (1982).
- [12] C. Pisani, *Quantum-Mechanical Ab-initio Calculation of the Properties of Crystalline Materials* (Springer, Berlin, 1996).
- [13] P. Hohenberg y W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [14] W. Kohn y L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [15] G. P. Robert y Y. Weitao, *Density-Functional of Atoms and Molecules* (Oxford University, New York, 1989).
- [16] C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry* (John Wiley & Sons, Chichester, 2002).
- [17] G. Kresse y J. Hafner, *J. Phys. Condens. Matter* **6**, 8245 (1994).
- [18] G. Kresse y J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993).
- [19] G. Kresse y J. Hafner, *Phys. Rev. B* **48**, 13115 (1993).

- [20] G. Kresse y J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996).
- [21] G. Kresse y J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- [22] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17593 (1994).
- [23] G. Kresse y D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
- [24] G. Henkelman, B. P. Uberuga, y H. Jónsson, *J. Chem. Phys.* **113**, 9901 (2000).
- [25] G. Henkelman, B. P. Uberuga, y H. Jónsson, *J. Chem. Phys.* **113**, 9978 (2000).
- [26] G. Henkelman, G. Jóhannesson, y H. Jónsson, *Theoretical Methods in Condensed Phase Chemistry* (S. D. Schwartz (ed.), Kluwer Academic Publishers, Seattle, 2000).
- [27] H. F. Busnengo, A. Salin, y W. Dong, *J. Chem. Phys.* **112**, 7641 (2000).
- [28] G. Volpilhac, H. F. Busnengo, W. Dong, y A. Salin, *Surf. Sci.* **544**, 329 (2003).
- [29] P. Rivière, H. F. Busnengo, y F. Martín, *J. Chem. Phys.* **121**, 751 (2004).
- [30] N. Pineau, H. F. Busnengo, J. C. Rayez, y A. Salin, *J. Chem. Phys.* **122**, 214705 (2005).
- [31] H. F. Busnengo, M. A. D. Césare, W. Dong, y A. Salin, *Phys. Rev. B* **72**, 125411 (2005).
- [32] M. D. J. Johnston, *Computational Chemistry* (Elsevier Science, New York, 1988).
- [33] W. T. Vetterling, W. H. Press, S. A. Teukolsky, y B. P. Flannery, *Numerical Recipes in Fortran 77* (Cambridge University, Cambridge, 1992).
- [34] H. Goldstein, *Mecánica Clásica* (Reverté, Barcelona, 1998).
- [35] D. Beeman, *J. Comput. Phys.* **20**, 130 (1976).
- [36] D. W. Heermann, *Computer Simulation Methods* (Springer-Verlag, Berlin, 1990).
- [37] S. Mafé y J. de la Rubia, *Manual de la Física Estadística* (Univ. de València, València, 1998).
- [38] W. L. Hase y D. G. Buckowski, *Chem. Phys. Lett.* **4**, 284 (1980).
- [39] J. C. Tully, *J. Chem. Phys.* **73**, 1975 (1980).
- [40] G. D. Billing, *Dynamics of Molecule Surface Interactions* (John Wiley & Sons, New York, 2000).
- [41] D. Chandler, *Introduction to Modern Statistical Mechanics* (Oxford University, New York, 1997).
- [42] R. Kubo, *Rep. Prog. Theor. Phys.* **29**, 255 (1966).
- [43] K. Binder y D. W. Heermann, *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics: an Introduction* (Springer, Berlin, 1998).

- [44] L. Bedra, J. H. Marianne, y M. Balat-Pichelin, *Aerosp. Sci. Techn.* **9**, 318 (2005).
- [45] N. Levine, *Química Cuántica* (Pearson Educación, New York, 2001).
- [46] N. Levine, *Molecular Spectroscopy* (John Wiley & Sons, New York, 1975).
- [47] R. B. Bernstein, *Atom-Molecule Collision Theory* (Plenum, New York, 1984).
- [48] S. Glasstone, K. J. Laidler, y H. Eyring, *Theory of Rate Processes* (McGraw-Hill, New York, 1941).
- [49] I. W. H. Smith, *Kinetics and Dynamics of Elementary Gas Reactions* (Butterworths, London, 1980).
- [50] K. J. Laidler, *Chemical Kinetics* (Harper & Row, New York, 1987).
- [51] C. T. Rettner y M. R. Ashfold, *Dynamics of Gas-Surface Interactions* (Royal Society of Chemistry, University of Bristol, 1991).
- [52] C. T. Campbell y J. M. White, *J. Catal.* **54**, 289 (1978).
- [53] B. C. Garrett y D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem.* **83**, 1052 (1979).
- [54] B. C. Garrett y D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem.* **83**, 3058 (1979).
- [55] D. G. Truhlar y A. Kuppermann, *J. Chem. Phys.* **52**, 3842 (1970).
- [56] B. C. Garrett, D. G. Truhlar, R. S. Grev, y A. W. Magnuson, *J. Phys. Chem.* **84**, 1730 (1980).
- [57] R. T. Skodje, D. G. Truhlar, y B. C. Garrett, *J. Phys. Chem.* **85**, 3019 (1981).
- [58] D. G. Truhlar, A. D. Isaacson, y B. C. Garrett, *Theory of Chemical Reaction Dynamics (M. Baer, Ed.)* (CRC Press, Boca Raton, 1985).
- [59] A. Fernandez-Ramos, B. A. Ellingson, B. C. Garrett, y D. G. Truhlar, *Reviews in Computational Chemistry (K. B. Lipkowitz and T. R. Cundari, Ed.)* (Wiley-VCH, Hoboken, 2007).
- [60] J. C. Corchado, Y.-Y. Chuang, P. L. Fast, W. P. Hu, Y. P. Liu, G. C. Lynch, K. A. Nguyen, C. F. Jackels, A. Fernandez-Ramos, B. A. Ellingson, B. J. Lynch, J. Zheng, V. S. Melissas, J. Villà, I. Rossi, E. L. Coitiño, J. Pu, T. V. Albu, R. Steckler, B. C. Garrett, A. D. Isaacson, y D. G. Truhlar, *POLYRATE - versión 9.7* (University of Minnesota, Minneapolis, 2007).
- [61] T. Sokrates y W. A. Harrison, *Phys. Rev. B* **13**, 2667 (1976).
- [62] A. F. Wright y A. J. Leadbetter, *Philos. Mag.* **31**, 1391 (1975).
- [63] M. O. Keeffe y B. G. Hyde, *A. Cryst. B* **32**, 2923 (1976).
- [64] J. C. Perdew y Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [65] D. M. Ceperley y B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).

- [66] H. J. Monkhorst y J. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [67] T. Demuth, Y. Jeanvoine, J. Hafner, y J. G. Ángyán, *J. Phys. Condens. Matter* **11**, 3833 (1999).
- [68] L. Levin y C. T. Prewitt, *Am. Mineral.* **66**, 324 (1981).
- [69] K. Kihara, *Z. Kristallogr.* **148**, 237 (1978).
- [70] K. Kihara, *Eur. J. Mineral.* **2**, 63 (1990).
- [71] M. W. Chase Jr., C. A. Davies, J. R. Downey Jr., D. J. Frurip, R. A. McDonald, y A. Syverud, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **14**, Suppl.1 (1985).
- [72] J. P. Perdew, K. Burke, y M. Ernhehof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [73] B. Hammer, L. B. Hansen, y J. K. Norskov, *Phys. Rev. B* **59**, 7413 (1999).
- [74] A. Kawamoto, *Atomic Scale Modeling of Silicate Interface Properties for High-k Gate Dielectric Applications* (Stanford Univ., Stanford, 2001).
- [75] F. Liu, S. H. Garofalini, R. D. King-Smith, y D. Vanderbilt, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 2750 (1993).
- [76] A. Gross, *Theoretical Surface Science* (Springer, Berlin, 2003).
- [77] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, New York, 2003).
- [78] L. Kantorovich y M. J. Gillan, *Surf. Sci.* **374**, 373 (1997).
- [79] T. Jacob, R. P. Muller, y W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem. B* **107**, 9465 (2003).
- [80] L. Naia-Xia, L. Jun-Qian, X. Yi-Jun, C. Wen-Kai, y Z. J. Yong-Fan, *Mol. Struct.* **668**, 51 (2004).
- [81] T. Akiyama y H. Kageshima, *Surf. Sci.* **216**, 270 (2003).
- [82] D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3447 (1998).
- [83] F. Nasuti, M. Barbato, y C. J. Bruno, *J. Therm. Heat Trans.* **10**, 131 (1996).
- [84] Y. Widjaja, A. Heyman, y C. B. Musgrave, *J. Phys. Chem. B* **106**, 2643 (2002).
- [85] D. Zhao-Yu, Z. Xiao-Ming, W. Ze-Xin, y H. Ling-Li, *Chin. J. Chem.* **22**, 1225 (2004).
- [86] M. Rutigliano, A. Pieretti, M. Cacciatore, N. Sanna, y V. Borene, *Surf. Sci.* **600**, 4239 (2006).
- [87] C. Arasa, P. Gamallo, y R. Sayós, *J. Phys. Chem. B* **109**, 14954 (2005).
- [88] A. B. Rosenthal y S. H. Garofalini, *J. Am. Ceram. Soc.* **70**, 821 (1987).
- [89] S. H. Garofalini, *J. Chem. Phys.* **76**, 3189 (1982).

- [90] B. W. H. van Beest, G. J. Kramer, y R. A. van Santen, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1955 (1990).
- [91] S. Tsuneyuki, H. Tsukada, H. Aoki, y Y. Matsui, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 869 (1998).
- [92] W. Zhong, Y. S. Li, y D. Tománek, *Phys. Rev. B* **44**, 13055 (1991).
- [93] Y. Gin y K. J. Chang, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1793 (2001).
- [94] W. Orellana, A. J. R. da Silva, y A. Fazzio, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 16103 (2003).
- [95] A. Bongiorno y A. Pasquarello, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 086102 (2004).
- [96] T. Akiyama y H. Kageshima, *Surf. Sci.* **576**, L65 (2005).
- [97] C. Arasa, H. F. Busnengo, A. Salin, y R. Sayós, *Proceedings of the 25th International Symposium on Rarefied Gas Dynamics* (M.S.Ivanov and A.K.Rebrov (ed.), Sant Petersburg, 2007), Chap. 7, p. 666.
- [98] C. Arasa, H. F. Busnengo, A. Salin, y R. Sayós, *Surf. Sci.* (2007, enviado a la revista).
- [99] E. K. Grimmelmann, J. C. Tully, y M. J. Cardillo, *J. Chem. Phys.* **72**, 1039 (1980).
- [100] R. I. Masel, *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces* (John Wiley & Sons, New York, 1996).
- [101] A. Daiss, H.-H. Fruhauf, y E. W. Messerschmid, *J. Therm. Heat Trans.* **11**, 346 (1997).
- [102] N. Perron, N. Pineau, E. Arquis, J. C. Rayez, y A. Salin, *Surf. Sci.* **599**, 160 (2005).
- [103] Z. B. Guvenc, X. Sha, y B. Jackson, *J. Chem. Phys.* **115**, 9018 (2001).
- [104] J. G. Quattrucci y B. Jackson, *J. Chem. Phys.* **122**, 074705 (2005).
- [105] L. Bedra, M. Rutigliano, M. Balat-Pichelin, y M. Cacciatore, *Langmuir* **22**, 7208 (2006).
- [106] M. Cacciatore, M. Rutigliano, y G. D. Billing, *J. Therm. Heat Trans.* **13**, 195 (1999).
- [107] M. Balat-Pichelin, M. Czernizk, y J. M. Badie, *Appl. Surf. Sci.* **120**, 225 (1997).
- [108] J. C. Greaves y J. W. Linnett, *Trans. Farad. Soc.* **55**, 1355 (1959).
- [109] M. Balat-Pichelin, V. L. Kovalev, A. F. Kolesnikov, y A. A. Krupnov, *AIP Conf. Proc.* **762**, 1347 (2005).
- [110] P. Kolodziej y D. A. Stewart, *AIAA* **87**, 1637 (1987).
- [111] D. A. Stewart, J. V. Rakich, y M. J. Lanfranco, *NASA CP-2283 Part2*, 827 (1983).
- [112] V. Guerra y J. Louveiro, *Plasma Sources Sci. Tech.* **13**, 85 (2004).
- [113] C. Sendner, S. Sakong, y A. Gross, *Surf. Sci.* **600**, 3258 (2006).