

Química Computacional en el estudio de materiales: más allá de los números

INVESTIGACIÓN QUÍMICA

Ángel Morales-García, Francesc Viñes
y Francesc Illas



Á. Morales-García F. Illas F. Viñes

Departament de Ciència de Materials i Química Física & Institut de Química Teòrica i Computacional (IQTCUB), Universitat de Barcelona, c/ Martí i Franquès 1-11, 08028 Barcelona, Spain
C-e: francesc.illas@ub.edu
Recibido: 28/09/2022
Aceptado: 28/11/2022

Resumen: La química computacional ocupa un lugar cada vez más destacado y constituye una herramienta fundamental tanto para la predicción de multitud de propiedades como para la interpretación y comprensión de los resultados experimentales. En este ensayo se incide en esta última parte, mostrando una serie de ejemplos en los que la química computacional resulta crucial para poder entender resultados de experimentos para los que no existe una referencia directa con la que comparar, como es el caso de especies adsorbidas en superficies y su relación con los mecanismos de la catálisis heterogénea.

Palabras clave: Ciencia de Materiales Computacional, Interpretación de espectros XPS e IR, Catálisis Heterogénea Computacional

Abstracts: Computational Chemistry has acquired a prominent role and is nowadays a fundamental technique to predict the properties of systems and also to interpret and understand the outcome of sophisticated experiments. In this paper, we focus on the latter and show through a compilation of examples where direct interpretation of experiments is cumbersome. This is the case of adsorbed species on substrates and their influence on the reaction mechanisms heterogeneously catalyzed.

Keywords: Computational Materials Science, Interpretation of XPS and IR Spectra, Computational Heterogeneous Catalysis

Introducción

La formulación ortodoxa de la Mecánica Cuántica, basada en la interpretación de Copenhague, supuso sin lugar a duda uno de los avances científicos más importantes de la Física moderna con implicaciones en campos tan dispares como la Electrónica, la Medicina y, por supuesto, la Química. Parafraseando a Dirac,^[1] “todas las leyes de la naturaleza son ahora conocidas y la única dificultad estriba en que la resolución exacta de las ecuaciones resultantes es excesivamente complicada”. En efecto, la dificultad era, y es, enorme, pero ello no ha impedido que una comunidad cada vez más numerosa haya dedicado ingentes esfuerzos a hacerlo posible, dando lugar, por un lado, a la Química Cuántica, y por otro, a la Química Computacional. De una manera burda se puede decir que la primera se centra en el desarrollo de métodos para la resolución numérica cada vez más exacta de la ecuación de Schrödinger, no sólo en su versión independiente del tiempo, sino también en su aplicación al estudio de sistemas moleculares de mayor o menor dimensión; la segunda se centra en la adaptación y aplicación de estos métodos en el estudio de superficies y sólidos aunque incluye también el estudio de sistemas líquidos o de materia blanda y que, en el

ámbito de la Física se suele denominar Ciencia de Materiales Computacional. La frontera entre Química Cuántica y Química Computacional o Ciencia de Materiales Computacional es, obviamente, difusa, donde basta solamente pensar en la Catálisis Heterogénea, donde los reactivos y productos son moléculas, pero la reacción tiene lugar en la superficie del catalizador, usualmente un sólido.

El desarrollo de ambas disciplinas, la Química Cuántica y la Química Computacional, ha estado estrechamente ligado al desarrollo de los cada vez más potentes sistemas de cálculo con miles de procesadores trabajando en paralelo, validando así la predicción de Mulliken en la conferencia en la que recogió el premio Nobel de Química en 1966, en la que afirmaba su convencimiento de que en el futuro, ahora presente, *cientos, si no miles de químicos, se dirigirán a los centros de cálculo en lugar de a los laboratorios para obtener información de sistemas químicos.*^[2] Mulliken no pudo estar más acertado, puesto que para moléculas de hasta 500 átomos, la predicción de estructuras moleculares, y la asignación de frecuencias de vibración es prácticamente un trabajo de rutina, especialmente desde la llegada de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, del inglés *Density Functional Theory*) y sus múltiples implementaciones prácticas. Tanto es

así que para un conjunto de más de 2000 moléculas de hasta 30 átomos, en su estado electrónico fundamental, es posible consultar en línea geometrías y frecuencias de vibración calculadas con diferentes métodos comparando a su vez con valores experimentales,^[3] y más recientemente, se ha publicado una base de datos con información de más de 134.000 moléculas.^[4] Realizar este tipo de cálculos no es especialmente complicado y no requiere una formación muy especializada; en algunas universidades forma ya parte del currículo del Grado de Química. Para una guía práctica de cómo realizar este tipo de cálculos, el lector puede consultar el libro de Jensen^[5] y el trabajo reciente del grupo de Grimme.^[6]

La predicción precisa de propiedades termoquímicas resulta algo más compleja, pero existen métodos capaces de llegar a una precisión inferior a 1 kcal/mol,^[7] lo que se denomina usualmente precisión química. De lo anterior se deduce que la Química Computacional es una disciplina bien estructurada, robusta y con una gran capacidad de predicción cuantitativa, como lo demuestra la resolución definitiva de la controversia entre teoría y experimento para la aparentemente sencilla molécula diatómica Cr₂,^[8] un caso paradigmático que ha estado presente durante las últimas décadas. En cualquier caso, para sistemas que no implican átomos pesados, la combinación de Química Computacional y Termodinámica Estadística permite actualmente predecir las propiedades termodinámicas de compuestos en fase gas con un grado alto de precisión,^[9] a pesar de las aproximaciones realizadas; fundamentalmente ignorar las interacciones entre moléculas, o, lo que es lo mismo, utilizar un modelo de gas ideal. Existen también modelos para una predicción cuantitativa de estas propiedades en disolución.^[10] El estudio y predicción de mecanismos moleculares para las reacciones químicas, sea en fase gas o en disolución, constituye otra aportación fundamental junto al estudio de reacciones fotoquímicas, que implica una descripción precisa de más de un estado electrónico. Por su complejidad, la realización de los cálculos químico-cuánticos implicados requiere un conocimiento profundo de la metodología y de ninguna manera puede ser clasificados como de rutina. El estudio de la reactividad en estados excitados es ahora mismo un campo en desarrollo con implicaciones en fotoquímica, química atmosférica y también en fotocatalisis. Una descripción más precisa de este campo está fuera del alcance de este artículo y el lector interesado puede consultar alguna de las revisiones relevantes sobre métodos y aplicaciones.^[11-15]

Mientras que en el estudio de sistemas moleculares el problema suele ser encontrar un método suficientemente preciso y recursos computacionales suficientes como para llevar a cabo los cálculos necesarios en un tiempo razonable, el estudio de problemas que implican nanopartículas, superficies y sólidos presenta el problema añadido de la necesidad de encontrar un modelo razonablemente realista de estos sistemas complejos que implican cientos sino miles de átomos, problema que también puede darse en moléculas de gran dimensión. En estos sistemas aparece además un problema adicional que tiene que ver con la interpretación de resul-

tados experimentales, ya que, a diferencia de los sistemas moleculares, no siempre es posible comparar los resultados con los de un sistema de referencia. Un claro ejemplo de este problema se encuentra en la asignación de frecuencias de vibración de moléculas adsorbidas en una superficie en casos en los que la interacción de la molécula con la superficie es tan grande que se encuentra fuertemente distorsionada y no se parece en nada a la molécula en fase gas, o en su estructura cristalina, que se podría tomar como referencia. El estudio de los mecanismos de reacción en reacciones catalizadas heterogéneamente constituye otro problema ya que pueden existir intermedios que no tienen su equivalente en fase gas, por lo que la asignación de resultados obtenidos de diferentes técnicas espectroscópicas resulta todo menos directo. Es en estos casos donde la Química Computacional constituye un instrumento único capaz de contribuir a un mejor conocimiento de las propiedades físicas y químicas de estos sistemas complejos. En las secciones siguientes se describen algunos casos que, en opinión de los autores, resultan paradigmáticos.

Predicción de estructuras atómicas

El conocimiento de la estructura de las moléculas ha permitido notables avances en la comprensión de la Química, y la literatura especializada está llena de ejemplos hasta el punto en el que basta teclear el nombre de un compuesto más o menos estándar y buscar imágenes en *Google* para encontrar representaciones de su estructura molecular. La determinación experimental es más ardua puesto que, para moléculas en fase gas requiere la utilización e interpretación de espectros de microondas o, para muestras cristalizadas, recurrir a difracción de rayos X y su posterior interpretación. La determinación experimental de la estructura de la alanina en fase gas constituye una muestra de la complejidad asociada a este tipo de estudios.^[16] Ya se ha comentado que la predicción de estructuras moleculares empleando métodos de la Química Computacional resulta prácticamente un trabajo de rutina, basta minimizar la energía del sistema respecto a las coordenadas de los átomos que lo componen, y los resultados obtenidos son comparables a los obtenidos a partir de medidas experimentales. Ello se aplica a moléculas en fase gas, adsorbidos, sólidos cristalinos, nanopartículas y, por supuesto, biomoléculas. A continuación, se describen algunos casos a modo de ejemplo.

Sólidos, superficies y nanopartículas

La determinación experimental de la estructura cristalina de sólidos definida por celdas unidad de unos pocos átomos es hoy en día una tarea casi rutinaria que requiere el empleo de un difractor y un programa de cálculo capaz de, dada una estructura cristalina inicial, simular los difractogramas correspondientes a distintos ángulos para poder comparar con los experimentales. El proceso de ajuste requiere modificar la estructura inicial de modo que los

difractogramas simulado y experimental prácticamente coinciden. En este punto, se asume que la estructura cristalina utilizada para simular el difractograma coincide con la de la muestra. Por otra parte, también es posible predecir la estructura de un cristal a partir de cálculos teóricos. En este caso basta minimizar la energía de la celda unidad respecto a las dimensiones de la celda y de la posición interna de los átomos que la componen. Para sólidos cristalinos simples, como por ejemplo la estructura de los metales de transición, el obtener la estructura cristalina empleando un programa de cálculo adecuado requiere a lo sumo unos minutos en un ordenador personal. La calidad de la determinación estructural depende del nivel de cálculo empleado pero, en general, los métodos DFT que emplean funcionales de la densidad basados en la aproximación de gradiente generalizado (GGA, del inglés *Generalized Gradient Approximation*) predicen la estructura electrónica de los metales en las tres series de transición con errores relativos del orden del 1%.^[17,18] Estos mismos métodos predicen con buena precisión la estructura de las superficies de índices de Miller bajos de estos metales y su energía superficial,^[19] magnitud nada fácil de medir experimentalmente.

Una aplicación importante de los métodos computacionales es la predicción de la estructura de nanopartículas de diferente tamaño y morfología (Figura 1), lo cual permite además estudiar la variación de las propiedades de estas partículas con respecto a estas variables, viendo por ejemplo como convergen las propiedades hacia las del sólido macroscópico,^[20] o incluso proponiendo nuevas estructuras formadas mediante el autoensamblaje de éstas.^[21] El caso de las nanopartículas de Au es especialmente interesante debido a su inesperada reactividad, ya que las nanopartículas menores de un cierto umbral de tamaño poseen una reactividad química notable, capaces de oxidar CO a CO₂ a temperatura ambiente,^[22,23] hidrogenar selectivamente el grupo nitro de nitroestireno sin perturbar el doble enlace de la olefina,^[24] u oxidar etileno a óxido de etileno.^[25]

Los experimentos que involucran nanopartículas de Au suelen implicar la presencia de un soporte como TiO₂,

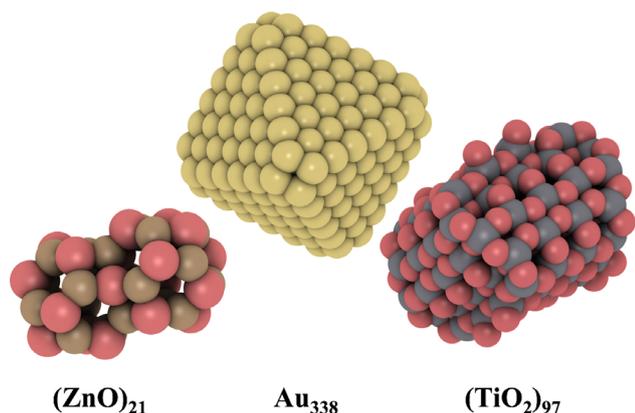


Figura 1. Modelos representativos de nanopartículas de diferente tamaño y forma de ZnO, Au y TiO₂ para las que es posible llevar a cabo cálculos químicos cuánticos de modo casi rutinario. Las esferas amarillas, marrones, grises y rojas denotan las posiciones atómicas de los átomos de Au, Zn, Ti, y O, respectivamente.

empleado en los dos primeros casos,^[22-24] o SiO₂ empleado en el tercer ejemplo.^[25] Dado que el TiO₂ es un óxido reducible y el SiO₂ no lo es, surge de modo natural las preguntas de cuál es la reactividad intrínseca de las nanopartículas de Au, cuál es el efecto del soporte y cuál es el mecanismo de reacción implicado. La utilización de modelos teóricos permite, por ejemplo, mostrar que, en la oxidación de etileno a óxido de etileno, hay un tamaño crítico para que la nanopartícula de Au pueda disociar el oxígeno molecular,^[26] primera etapa en la formación del óxido de etileno. Los modelos que tienen en cuenta a la vez la nanopartícula de Au soportada en TiO₂ han sido fundamentales para entender los mecanismos de las reacciones mencionadas abriendo el camino para una comprensión de los mecanismos de reacción en catalizadores soportados,^[27,28] no sólo por óxidos, sino por carburos de metales de transición, sistemas que presentan una química muy interesante y novedosa.^[29-31]

La creciente capacidad de cálculo y la disponibilidad de programas eficientes han permitido estudiar la estructura atómica y electrónica de nanopartículas realistas de materiales de interés tecnológico como pueden ser las de TiO₂ y ZnO por sus implicaciones en fotocatalisis (Figura 1, paneles izquierdo y derecho respectivamente). Estos modelos, que contienen explícitamente cientos de átomos y tienen dimensiones nanométricas, han permitido (i) elucidar como varían las propiedades electrónicas intrínsecas, incluyendo propiedades de estados excitados,^[32] con el tamaño y la morfología de la nanopartícula,^[33,34] (ii) determinar el tamaño crítico a partir del cual emerge la cristalinidad,^[35] separando así nanopartículas amorfas, o mejor dicho agregados, de nanopartículas cristalinas y, finalmente, (iii) obtener el alineamiento de niveles en diversos polimorfos como la anatasa y el rutilo en TiO₂,^[36] sin necesidad de recurrir a otro tipo de propiedades para estimar el nivel de vacío como es necesario en el caso de usar modelos periódicos que, por construcción, son infinitos. No menos importante resulta poder estudiar las propiedades de las nanopartículas en presencia de solvente,^[37] nanopartículas con vacantes^[38] o dopadas^[39] en modelos realistas que contienen sitios de baja coordinación como los que corresponden a aristas y bordes, que no pueden representarse, al menos no fácilmente, con modelos periódicos. Este tipo de estudios aportan información necesaria para la síntesis de nanopartículas con propiedades electrónicas a la carta.

Moléculas adsorbidas en superficies

En el caso de moléculas adsorbidas en superficies, la situación es incluso algo más complicada puesto que la determinación experimental implica la utilización de muestras especialmente preparadas que exhiban superficies bien definidas de un monocristal y, casi siempre condiciones de ultra alto vacío, aparte de técnicas experimentales sofisticadas que emplean difracción de electrones de baja energía o de fotoelectrones y el posterior tratamiento computacional para resolver la estructura.^[40] Un problema añadido es que,

debido a la interacción con las superficies, la geometría de la molécula puede diferir mucho de la correspondiente en fase gas, lo cual dificulta aún más si cabe la interpretación de los experimentos que suelen requerir un ajuste partiendo de una estructura que se cree próxima a la experimental. Finalmente, es necesario resaltar que la determinación del sitio de adsorción representa una dificultad adicional.

El caso de la molécula de propino adsorbida sobre la superficie Cu(111) representa un ejemplo paradigmático. La Figura 2 muestra la celda unidad y estructura del esqueleto C₁-C₂-C₃ del propino adsorbido sobre la superficie Cu(111) obtenida por difracción de fotoelectrones.^[41] La desviación de la linealidad respecto a la molécula en fase gas es evidente. Para tener una mejor descripción de la conformación de la molécula adsorbida, en el mismo experimento se determinó la estructura del 3,3,3-trifluoropropino que muestra prácticamente el mismo ángulo de enlace entre los tres átomos de carbono. La utilización del compuesto fluorado se debe a la dificultad de determinar la posición de los átomos de hidrógeno por difracción de electrones, una complicación añadida, aunque bien conocida. En estos casos, los métodos de la Química Computacional son especialmente eficientes. Un modelo de superficie relativamente simple y finito; y un método DFT estándar son capaces de predecir la geometría de la molécula adsorbida con un muy buen acuerdo con el experimento para los valores correspondientes al esqueleto C₁-C₂-C₃ de la misma, si bien la distancia perpendicular de los átomos de carbono a la superficies se sobreestima.^[42] Este defecto proviene de la utilización de un modelo finito para representar la superficie metálica, modelo en el que la densidad electrónica se encuentra artificialmente confinada, lo que da lugar a una excesiva repulsión de Pauli entre adsorbato y superficie. La introducción de modelos periódicos soluciona este problema, y los valores calculados y experimentales son prácticamente coincidentes.^[43]

El desarrollo de programas de cálculo capaces de introducir la periodicidad de la superficie (o sólido) y su implementación en ordenadores con cientos o miles de procesadores ha representado un gran avance, facilitando enormemente la determinación estructural de moléculas

adsorbidas en superficies, especialmente una vez los métodos DFT son capaces de introducir las interacciones de tipo dispersión que son las que gobiernan la adsorción de moléculas como benceno y otros hidrocarburos aromáticos y, en general, de moléculas de tamaño medio y grande.^[44] Los avances en la determinación estructural de especies adsorbidas mediante métodos de la Química Computacional son espectaculares, hasta el punto de poder predecir miles de estructuras de moléculas de hasta seis átomos de carbono en once metales, combinando cálculos teórico y técnicas de aprendizaje automático.^[45]

Resolución de controversias y predicción de nuevos sistemas

En ocasiones, la determinación estructural de materiales puede complicarse debido a la forma en la que se obtienen. Un ejemplo claro es el de los denominados MXenes,^[46] carburos y nitruros de metales de transición sintetizados por primera vez en 2011 y que tienen la particularidad de ser casi bidimensionales ya que contienen unas pocas capas atómicas que alternan un metal como Ti y C o N. El primer miembro sintetizado de la familia es el Ti₃C₂ y, como el resto, se obtiene por delaminación de Ti₃AlC₂ en la que, siguiendo un tratamiento con HF seguido de sonicación, Naguib y colaboradores consiguieron eliminar la capa atómica de Al.^[46] Nótese que el Ti₃AlC₂ forma parte de una familia de sólidos estratificados denominados fases MAX,^[47] materiales de tipo carburo o nitruro con fórmula general M_{n+1}AX_n (MAX y de ahí MXene) donde M es un metal de transición de grupos tempranos, A es un elemento de los grupos 13 y 14 y X puede ser carbono y/o nitrógeno.

Una pregunta que surge de modo natural es si el apilamiento de este tipo de materiales respeta el de las fases MAX precursoras o si existe una estructura más estable. Un estudio teórico reciente muestra que para algunos de los 54 MXenes de fórmula general M₂X, M₃X₂ y M₄X₃ (M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo o W; y X = C or N) el apilamiento ABA es más estable que el ABC que seguiría la estructura de la fase MAX correspondiente.^[48] Este es un claro ejemplo de las ventajas que ofrece establecer sinergias entre teoría y experimento en la determinación de estructuras de nuevos materiales para los que las referencias no son claras.

Los MXenes son buenos candidatos en catálisis heterogénea,^[49] disocian H₂O,^[50] capturan y activan CO₂ y son capaces de disociar N₂.^[51-53] Este último proceso ha despertado interés ya que el MXene correspondiente queda recubierto por una monocapa de N lo que lleva preguntarse si ahora es posible depositar una capa de metal, no necesariamente el mismo que forma el MXene inicial, y exponiendo el sistema de nuevo a N₂ daría otra monocapa de N que a su vez puede ser recubierto de metal nuevamente dando lugar a un procedimiento de obtención de nuevos MXenes a la carta por crecimiento epitaxial. Un estudio computacional reciente ha mostrado que este proceso es perfectamente factible y que los materiales resultantes son dinámicamente estables; queda por ver si esta predicción se hará realidad.^[53]

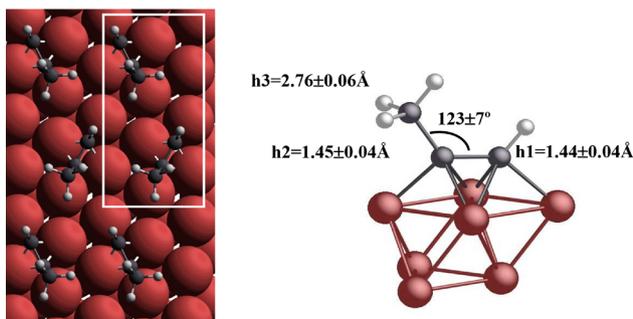


Figura 2. Estructura ordenada y celda unidad (rectángulo blanco) del propino adsorbido en Cu(111) determinada por difracción de fotoelectrones^[41] (izquierda) y representación esquemática de la estructura atómica de la molécula adsorbida (derecha); h1, h2 y h3 indican la altura de cada átomo de carbono respecto al plano superficial, las distancias C₁-C₂ y C₂-C₃ experimentales son 1.47±0.16 Å y 1.57±0.14 Å. Las esferas blancas, grises y rojas denotan los átomos de H, C y Cu, respectivamente.

La interpretación de los espectros de fotoemisión de rayos X

La fotoemisión de rayos X, introducida por Siegbahn y dos de sus estudiantes en 1957,^[54] constituyó un avance enorme en el campo de la Química Analítica y, más adelante, en Ciencia de Materiales, tanto por su sensibilidad como por su capacidad para proveer un análisis cualitativo y cuantitativo de las muestras. La técnica resultante se conoce con dos nombres en inglés: “*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*” o “*X-Ray Photoemission Spectroscopy*” y sus correspondientes acrónimos, ESCA y XPS. En reconocimiento del impacto de la técnica, Siegbahn recibió el Premio Nobel de Física en 1981.

La idea de la técnica es simple, un haz de rayos X se hace incidir a la muestra lo que ioniza electrones de todos los niveles, midiendo la energía cinética de esos electrones se puede conocer su energía de ligadura (o potencial de ionización a las que nos referiremos como BEs) empleando la ecuación de Einstein para el efecto fotoeléctrico. Para moléculas en fase gas, la obtención de las BEs es inmediata, para materiales sólidos es preciso conocer además la función de trabajo del sistema por lo que las BEs de materiales se suelen tomar respecto a una referencia, bien respecto a C(1s) a 285 eV o respecto al nivel de Fermi del espectrómetro, si bien la asignación experimental es sutil como han manifestado Baer y colaboradores en una guía reciente de buenas prácticas.^[55] Las BEs son características de cada nivel de cada elemento químico, pero para un elemento químico determinado pueden variar según el entorno, lo cual abre la puerta a una información detallada de su estructura electrónica. Hay varios mecanismos que gobiernan los desplazamientos de las energías de ligadura (Δ BEs), siendo el más importante la transferencia de carga, aunque no el único, lo cual origina no pocos errores. La idea es muy simple; un átomo parcialmente oxidado/reducido tiene BEs mayores/menores que el átomo neutro, lo cual permite asignar BEs a determinados grupos funcionales o estados de oxidación. El caso más paradigmático es el de la molécula de trifluoroacetato de etilo ($\text{CF}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), denominada usualmente como molécula ESCA y sintetizada expresamente para mostrar el poder de resolución de esta técnica (Figura 3). Para una discusión histórica y detalles, véase el trabajo de Travnikova y colaboradores.^[56]

En esta molécula, cada uno de los cuatro átomos de C tiene un entorno distinto y es fácil predecir que el que está rodeado de tres átomos de F será el que tiene mayor carga positiva y por tanto mayor BE para el nivel C(1s) y mayor Δ BE respecto a una referencia dada, mientras que el que se encuentra ligado a un C y tres H será el que tendrá menor carga positiva, menor BE para el nivel C(1s), menor Δ BE respecto a la misma referencia, con los otros dos átomos de C en posiciones intermedias, el del grupo acetato cerca con mayor Δ BE que el del CH_2 del grupo etilo. Este es un claro ejemplo de cómo se puede utilizar esta técnica para obtener información del tipo de enlace químico en un material dado. En este punto es necesario hacer énfasis en una sutileza de la técnica, no siempre bien entendida. Las BEs medidas

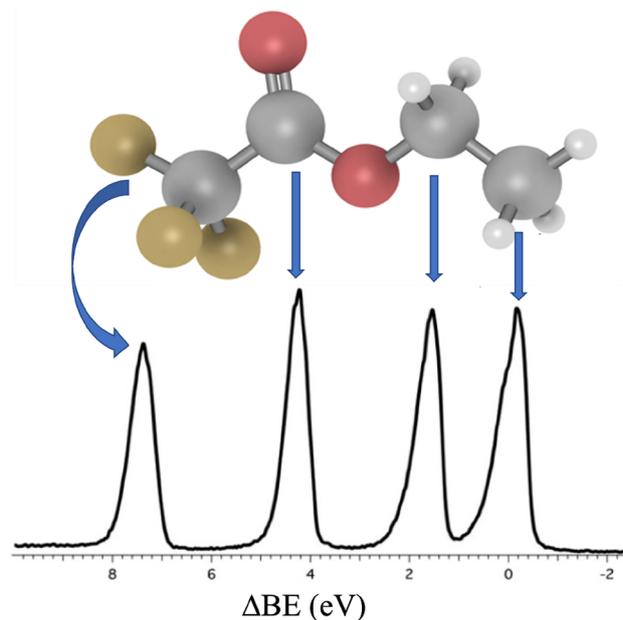


Figura 3. Estructura atómica de la molécula de trifluoroetilacetato ($\text{CF}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$) y esquema del espectro XPS resultante con las BEs relativas al pico del C en el grupo metilo, DBE. Adaptada de Ref. [56]. Los átomos de F, C, O y H se muestran como esferas doradas, grises, rojas y blancas, respectivamente.

experimentalmente corresponden al sistema ionizado y la información que se pretende extraer corresponde al sistema neutro. Es por lo tanto necesario demostrar que las Δ BE que se miden ya existen en el sistema antes de ionizarlo. Para ello es fundamental distinguir entre lo que se conoce como efectos de estado inicial y efectos de estado final.^[57,58] Una discusión detallada está fuera del alcance de este artículo, baste decir que los valores de estado inicial se obtienen de la función de onda, o densidad electrónica de la molécula neutra mientras que los valores que corresponden al experimento se obtienen usualmente por diferencia de la energía total de la molécula neutra y la molécula con un electrón menos en el nivel de core correspondientes.^[59] En este último caso, la predicción de valores de BEs para moléculas en fase gas tiene una precisión cercana al experimento.^[60,61] Para superficies y sólidos, también es posible predecir las BEs a partir de cálculos teóricos aunque en estos casos es común centrarse en los valores relativos.^[59]

Lo simple a veces funciona

El ejemplo de la molécula ESCA, deja clara la enorme influencia del entorno de un determinado átomo en los valores medidos de BEs. Tomemos por ejemplo la serie CH_4 , HCOOH , CO_2 , CF_4 en la que es obvio predecir que la BE del C(1s) aumenta y que este aumento se puede atribuir directamente a la carga cada vez más positiva del átomo de carbono, si bien hay que tener en cuenta que la carga de un átomo en una molécula no es una magnitud observable experimentalmente. El concepto de carga atómica es, sin embargo, muy útil y ha sido objeto de numerosos estudios que han propuesto diversas

formar de estimar esta propiedad a partir de cálculos teóricos, los análisis de población de Mulliken o la teoría de átomos en moléculas de Bader son quizás los más utilizados. En la serie anterior los valores de BE experimentales son 290.9, 296.0, 297.9 y 301.8 eV, respectivamente.^[62] La carga de Mulliken calculada depende del método utilizado y también de la elección de funciones de base. Dado que no se pretende más que un análisis cualitativo tomemos las cargas en el átomo de C calculadas a nivel Hartree-Fock con una base standard tipo 6-31G**. Los valores se pueden tomar directamente de la base de datos del NIST³ y son -0.47, +0.59, +0.89 y +1.31 e. La correlación entre las dos series de valores (BEs y cargas) es buena con un factor de regresión R^2 de 0.97. Este ejemplo sencillo muestra que el argumento es sólido y, por ello, se usa de modo general.

Un ejemplo de utilización de este argumento se encuentra en la relación entre BEs del C(1s) en una serie de compuestos M_2C de tipo MXene. Para algunos de estos compuestos existen medidas experimentales, pero al tratarse de sólidos, es conveniente centrarse en los valores relativos. Para estos sistemas es posible calcular los valores de tanto las cargas atómicas según el modelo de Bader como las ΔBE del C(1s) utilizando modelos periódicos y métodos DFT. Como es de esperar, los valores de ΔBE calculados siguen la misma tendencia que los experimentales. Además, la relación entre ambas magnitudes, ΔBE para C(1s) y carga en C, sigue la tendencia comentada para la serie de moléculas, los valores ΔBE varían linealmente con la carga localizada en el átomo de carbono,^[63] lo cual refuerza el argumento de interpretar los valores de ΔBE en series de compuestos o materiales utilizando la carga en el átomo del cual se arranca el electrón del interior del átomo o core.

Sin embargo, hay casos en los que resulta difícil asignar a la carga la diferencia entre BEs, tal es el caso de la piridina y el pirrol con valores de BE para el N(1s) que difieren en 1.21 eV,^[62] una diferencia que no puede explicarse a partir de la diferencia de carga en el N en estos dos compuestos orgánicos en los que el N presenta una hibridación sp^2 . Un estudio detallado muestra que la diferencia proviene precisamente de la diferente ocupación de los orbitales híbridos, el N de la piridina aporta un electrón al sistema p mientras que en el caso del pirrol la contribución es de dos electrones.^[64,65] De lo anterior se deduce que, si bien la transferencia de carga es un efecto dominante, no es posible explicar siempre valores de ΔBE observados experimentalmente a partir de este mecanismo, lo cual puede dar lugar a equívocos como se discute en un par de ejemplo a continuación en los que se muestra, además, como la Química Computacional ofrece mecanismos alternativos^[66] y argumentos adicionales, a menudo decisivos.

El no tan evidente caso de O en Al(111)

En la sección anterior hemos aludido a los efectos de carga como responsables, en gran medida, de los desplazamientos en los niveles de core que se observan en los experimentos. Estos efectos, sin duda, son dominantes, pero no

son los únicos, lo que suele llevar a interpretaciones erróneas. El caso de la adsorción de oxígeno atómico en la superficie Al(111) representa un caso realmente paradigmático.^[67] La Figura 4 presenta los espectros de XPS del nivel O(1s) para este sistema obtenidos en condiciones de ultra alto vacío (UAV) y con un control prácticamente absoluto de la composición. Esto es, después de ciclos de limpieza y calentamiento, y dentro de los límites de resolución de la técnica, la cámara de UAV sólo contiene Al y O, y no se detecta ningún otro elemento químico. El espectro para O(1s) en el panel izquierdo presenta la evolución temporal y muestra claramente un pico principal a 532 eV aproximadamente y un hombro a 534 eV cuya intensidad desaparece con el tiempo. El panel derecho muestra el espectro con resolución angular, el pico a 534 eV tiene más intensidad a ángulos rasantes de salida de los fotoelectrones lo que indica sensibilidad a la superficie. Los resultados experimentales no dejan lugar a dudas, existen dos tipos de O bien diferenciados. El problema es ahora asignar cada tipo de O atómico. En principio se puede argumentar que el pico a menor BE corresponde a un O con mayor carga negativa por lo que una posible asignación es que este tipo de O esta debajo de la superficie y que, eventualmente, contribuye a la formación de una capa de óxidos. De la misma manera se puede argumentar que el O con mayor BE corresponde a átomos encima de la superficie que con el tiempo penetran en el sólido y de ahí la disminución en la intensidad del este pico con el tiempo. Esta interpretación es consistente con el espectro con resolución angular, el pico a menor BE corresponde a fotoelectrones que salen perpendicularmente a la superficie, por tanto, correspondientes a átomos de O debajo de la misma. El pico a mayor BE aparece cuando se recogen los electrones que salen rasantes a la superficie que serían extraídos de átomos de O en la superficie del metal.

La discusión anterior constituye un claro ejemplo de aplicación de argumentos basados en la transferencia de carga, y la asignación parece consistente. Sin embargo, cuando se realizan cálculos teóricos para estimar la BE de átomos de O encima y debajo de un modelo de la superficie se observa que, tanto a nivel de estado inicial como de estado final, el átomo de O encima de la superficie tiene menor BE que el

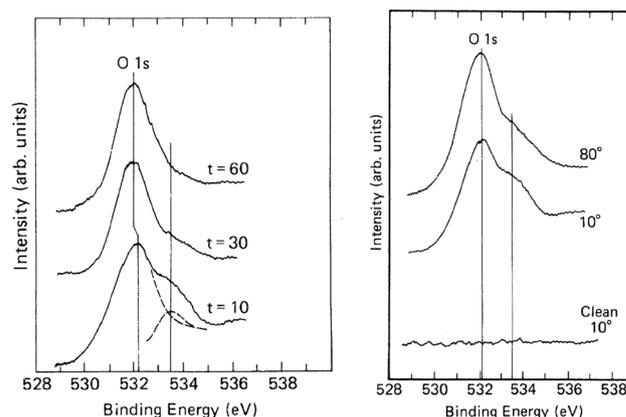


Figura 4. Evolución temporal (izquierda) y resolución angular (derecha) del espectro XPS de O(1s) para O en Al(111). Adaptado de la Ref. [67].

que se encuentra debajo de la misma. El resultado es además independiente del tipo de modelo usado. En otras palabras, los cálculos teóricos también predicen la existencia de dos tipos de oxígenos pero la asignación sería la contraria a la que discutida en el párrafo anterior. Dado que el experimento constituye un hecho incuestionable y que los cálculos teóricos son fiables, cabe preguntarse si hay una explicación, y por tanto, una asignación alternativa de los resultados experimentales. Una posibilidad a considerar es la formación de islas de O en la superficie que crecen con el tiempo antes de que se pueda formar la capa de óxido. En una isla de este tipo se pueden diferenciar dos tipos de átomo de O adsorbido según estén en el interior o perímetro de esta. Además, el crecimiento de la isla con el tiempo explicaría la variación del espectro observada, el número de átomos en el interior de la isla se hace mucho mayor que en el perímetro lo que explica la desaparición del pico a mayor BE. La hipótesis de crecimiento en islas también explica el espectro con resolución angular, los átomos en el perímetro de la isla son más sensibles al ángulo de salida que los del interior de la misma. En este punto uno se pregunta cómo distinguir entre las dos posibles asignaciones de los picos observados en el experimento. La Química Computacional puede ser la herramienta necesaria ya que puede calcular las BE en las dos situaciones. Sin entrar en muchos detalles, los cálculos teóricos muestran que la hipótesis de crecimiento en islas es compatible con el experimento mostrando además que los átomos en el interior de las islas tienen una BE menor que los que están en el perímetro. Es más, usando un modelo en el que sólo se considera la isla de átomos de O y no el sustrato de Al, permite mostrar que la diferencia de BE en los dos tipos de O es debida a la diferencia de coordinación y no a la diferencia de carga lo cual constituye un claro ejemplo del peligro que existe al usar argumentos cualitativos sin contrastar con modelos computacionales. Resumiendo, un mismo experimento y dos interpretaciones consistentes, pero sólo una está de acuerdo con los resultados de simulaciones computacionales.

Grafeno dopado con nitrógeno: Otro caso complicado

El descubrimiento del grafeno^[68] y sus propiedades especiales ha supuesto una evolución en el campo de materiales, espoleando investigación en muchas direcciones. Una de ellas es la posible utilización en dispositivos electrónicos, lo cual requiere un dopaje para poder convertir este material con característica de semimetal en un semiconductor.^[69] El dopaje con nitrógeno es una de las estrategias más utilizadas pero determinar el sitio que ocupa el N en la red de grafeno, información necesaria a efectos de fabricación y control de calidad, no es trivial. Recurrir a técnicas de difracción no es una solución debido a la baja concentración de N pero la sensibilidad de XPS al entorno representa una buena posibilidad. No es de extrañar que exista un gran número de trabajos dedicados precisamente a sintetizar grafeno dopado con nitrógeno y a intentar caracterizarlo con XPS. Los experimentos muestran un espectro de N(1s) bastante ancho

y con picos poco definidos lo cual lleva a intentar separarlos mediante técnicas de convolución.

El problema con el que uno se enfrenta de modo inmediato es cuantos picos tener en cuenta a la hora de hacer el ajuste del espectro experimental y, no menos importante, a que tipo de estructura asignar cada pico. Una búsqueda en la literatura muestra como un estudio de la interpretación de espectros XPS N(1s) en materiales carbonosos llevado a cabo por alguno de nosotros en colaboración con REPSOL mucho antes del descubrimiento del grafeno, ha sido tomado como referencia.^[70] En este estudio se muestra sin lugar a dudas que átomos de N sustituyendo C (N grafitico o cuaternario) en una red tipo grafito (o grafeno), tienen BEs que, según las tablas estándar, corresponderían a átomos de N coordinados a O, si bien las muestras analizadas no contienen O. El mismo estudio identificó, tentativamente, otros dos tipos de N que podemos denominar piridínico y pirrólico con BEs N(1s) sensiblemente menores, especialmente para el piridínico, si bien sin tener en cuenta los efectos de estado final. Basados en este estudio, un elevado número de trabajos experimentales intentaron explicar sus espectros en base a, como mínimo, tres tipos de N lo cual implica, además, hacer el ajuste del espectro suponiendo que corresponde a tres picos bien definidos.

A la vista de la importancia de este trabajo previo, se procedió a un nuevo estudio utilizando modelos más realistas y teniendo en cuenta los efectos de estado final.^[71] Este estudio confirmó que el N grafitico y piridínico tienen la mayor y menor BE, respectivamente, pero deparó una sorpresa la BE del N pirrólico resulta indistinguible de la del N grafitico. Ello llevo a estudiar otros tipos de coordinación incluyendo, por ejemplo, dímeros y otras estructuras, pero sin éxito. Todos los modelos coincidían en que sólo había dos valores posibles de N(1s).⁷² Para poder resolver el rompecabezas se recurrió a un estudio conjunto teórico y experimental en el que se procedió a ajustar el espectro N(1s) experimental a dos o tres picos. El resultado no deja lugar a dudas, el espectro experimental se ajusta perfectamente con dos picos, no es necesario recurrir a tres y, además, los cálculos confirman, una vez más, que N grafitico y pirrólico (si existe) no se pueden distinguir mediante XPS.⁷² Una vez más, la combinación teoría-experimento resulta fundamental para llegar entender en profundidad el origen de los espectros observados.

Entender y asignar frecuencias de vibración de adsorbatos

Como se ha comentado en la introducción, predecir las frecuencias de vibración en moléculas de hasta unos cientos de átomos, sea en fase gas o en solución, constituye un trabajo casi de rutina. El acuerdo entre los valores calculados y los experimentales es excelente y, para la mayoría de las aproximaciones teóricas se conoce incluso el factor de escalado por el que hay que multiplicar las frecuencias calculadas para que coincidan con las experimentales. Por ejemplo, para cálculos Hartree-Fock con una base standard de tipo 6-31G**, el factor de escala es 0.904 mientras que usando

el funcional B3LYP y la misma base, el factor de escala es 0.961; en el primer caso el error predecible respecto al experimento es alrededor del 10% mientras que en el segundo es del 4% aproximadamente.^[3] Existen además programas de visualización que permiten representar el movimiento que correspondería, desde un punto de vista clásico, a cada modo normal de vibración tanto en moléculas aisladas,^[73] así como en moléculas adsorbidas o cristalinas.^[74]

En el caso de moléculas adsorbidas, la interpretación de los valores observados es más sutil ya que depende de varios factores como el sitio de adsorción o la orientación de la molécula relativa a la superficie. Por ejemplo, para moléculas diatómicas como el CO, la presencia o ausencia de la frecuencia correspondiente al modo normal de vibración del enlace C-O se interpreta como adsorción perpendicular o paralela a la superficie. Ello se justifica a través de la denominada regla de selección en superficie metálicas o MSSR de sus siglas en inglés.^[75,76] Basándose en conceptos derivados de la teoría de cargas e imagen de la electrostática clásica, el trabajo original de la MSSR establece que, por ejemplo, para una molécula diatómica con dipolo permanente adsorbida en una superficie metálica de modo paralelo a la superficie, el dipolo resultante es nulo y la vibración correspondiente no es activa en el infrarrojo; por el contrario, para una molécula adsorbida perpendicularmente el dipolo resultante derivado de las cargas imagen es mayor, y por lo tanto el modo normal correspondiente es activo. Las variaciones de la frecuencia de vibración respecto a las de la molécula en fase gas se suelen interpretar en base a modelos de donación-retrodonación,^[77] Aunque es erróneo en parte por no tener en cuenta efectos como la repulsión de Pauli, que puede llegar a dominar el valor del desplazamiento observado^[78] y porque la donación contribuye a desplazar la frecuencia al rojo y no azul.^[79] De todas maneras, estos desplazamientos vibracionales se suele utilizar para extraer información sobre el carácter ácido o básico de Lewis de los sitios de adsorción en catalizadores metálicos y para interpretar experimentos en ambiente electroquímico.^[80] Como mostraremos a continuación, utilizar la MSSR de modo general no está justificado y puede dar lugar a interpretaciones erróneas. Errores fácilmente evitables con una combinación adecuada de modelos computacionales y experimentos. Esta combinación resulta clave en la interpretación de experimentos en sistemas como las nanopartículas de óxidos en las que no es posible un control a nivel atómico, al mismo nivel que en superficies bien definidas de monocristales en condiciones de UVA.

Nuevamente el propino en Cu(111)

Los argumentos discutidos más arriba referentes a la regla de dipolo superficial son válidos para moléculas diatómicas pero se suelen emplear de modo general, lo cual es origen de algunas controversias en la literatura especializada. El caso del propino en Cu(111), ya discutido en la sección de estructuras atómicas, constituye un claro ejemplo. El espectro de IR reportado por Chesters y McCash^[81] muestra dos regiones bien diferenciadas. En la primera se observan

una serie de picos en la región entre 2900 y 3000 cm^{-1} atribuibles sin margen de error a las tensiones de los enlaces C-H del grupo metilo. El espectro muestra un pico intenso a 1361 cm^{-1} que Chesters y McCash asignaron a la tensión del enlace $\text{C}_1\text{-C}_2$. Como se observa en la Figura 2, este enlace es prácticamente paralelo a la superficie metálica, por lo que, de acuerdo a la MSSR, no debería llevar intensidad. De hecho, la asignación de Chesters y McCash fue cuestionada en un trabajo posterior en el que se estudiaba la adsorción de propino en la superficie Cu(110), en ese caso la banda en cuestión aparece a 1354 cm^{-1} .^[82] A partir de experimentos con sustitución isotópica, Roberts y colaboradores^[82] concluyeron que el origen de este pico era la deformación angular, tipo apertura de paraguas, del grupo metilo descartando la contribución de la tensión del enlace $\text{C}_1\text{-C}_2$ precisamente en base a la MSSR, a pesar de que ésta es estrictamente válida sólo para moléculas diatómicas.

La resolución de la controversia exige una aproximación alternativa y los modelos computacionales constituyen una buena elección. Utilizando modelos periódicos en los que se tenía una molécula de propino adsorbida en una celda unidad representando la superficie Cu(111) y utilizado métodos DFT, Clotet y colaboradores^[83] pudieron obtener todas las frecuencias de vibración con contribución de los átomos de la molécula de propino libre o adsorbida, tanto las que son activas en infrarrojo como las que no lo son. Un análisis de los modos normales de vibración reveló que los dos trabajos experimentales tenían parte de razón. El pico que experimentalmente aparece a una frecuencia de 1361 cm^{-1} , aparece en los cálculos en la región 1350–1354 cm^{-1} , y un análisis de los movimientos atómicos revela la existencia de un fuerte acoplamiento entre la tensión del enlace $\text{C}_1\text{-C}_2$ y el movimiento de apertura del paraguas. El resultado es, además, independiente del modelo, puesto que el espectro simulado obtenido en una celda unidad con la periodicidad observada en el experimento, que implica dos moléculas con orientación entrecruzada, es prácticamente idéntico al que se obtiene al considerar un modelo más simple. En cualquier caso, el acoplamiento entre los dos tipos de modos no puede ignorarse y acudir a la MSSR debe realizarse con sumo cuidado, puesto que, en este modo normal, el movimiento global tiene una componente perpendicular a la superficie. De hecho, los argumentos aquí descritos han demostrado ser válidos para propino adsorbido en otras superficies metálicas como Rh(111), Pd(111), y Pt(111)^[84,85] con espectros de IR similares.

Aumentando la complejidad: nanopartículas de óxidos hidroxiladas

En los últimos años, las nanoestructuras de óxidos han tomado un protagonismo notable por sus características químicas especiales. Por ejemplo, la oxidación de CO en catalizadores de nanopartículas de Au soportadas en óxido de cerio (CeO_2) aumenta en ordenes de magnitud cuando los cristales que constituyen el soporte están en la nanoescala.^[86] Las propiedades de estos nuevos materiales son fascinantes y han abierto un gran número de aplicaciones tanto en Química,^[87] especialmente en catálisis y fotocatalisis,^[88]

como en otros campos y diversas tecnologías relacionadas con el medio ambiente.^[89] El conocimiento adquirido sobre la síntesis de nanopartículas permite un control exquisito sobre su tamaño, morfología y composición.^[90,91] Sin embargo, caracterizar las propiedades de sus superficies resulta más complicado puesto que, a pesar de poder trabajar con las técnicas de caracterización típicas de la Ciencia de Superficies, en el caso particular de la espectroscopia de IR, las muestras a analizar contienen varias nanopartículas, no siempre idénticas. En estos casos, la asignación de las frecuencias de vibración correspondientes a moléculas adsorbidas suele realizarse por comparación con espectros obtenidos en superficies bien definidas de un monocristal del óxido objeto de estudio, lo cual no es siempre factible debido no sólo a la dificultad de sintetizar monocristales del óxido deseado, sino de preparar todas las superficies que pueden estar presentes en una nanopartícula. En estos casos, los modelos computacionales ofrecen una alternativa apropiada y fiable, como comentaremos para el caso de nanopartículas de ZnO y TiO₂ hidratadas o hidroxiladas, un problema común, ya que, por una parte, la síntesis implica a menudo un ambiente húmedo y, por otra, la adsorción de agua constituye una sonda excelente para identificar sitios y modos de adsorción.

En el caso de las nanopartículas de ZnO, existe evidencia de un considerable número de morfologías diferentes que incluyen plaquetas, anillos, tubos y cintas, entre otras. El crecimiento de estas nanoestructuras se cree que está dominado por la energía relativa de las diferentes superficies. En muestras de ZnO en polvo se observan dos superficies no polares—(10 $\bar{1}$ 0) y (11 $\bar{2}$ 0)— y dos polares—(000 $\bar{1}$) y (0001)— y se espera que las primeras dominen,^[92,93] presentando mayor área superficial, debido precisamente a su mayor estabilidad o menor energía de escisión. Este estudio de las características de la adsorción de agua constituye una prueba idónea para poder comprobar esta hipótesis. De este modo se realizaron experimentos en los que se registraron los espectros IR de muestras de ZnO obtenidas por combustión de Zn en aire en condiciones que van desde UAV hasta presión casi ambiente.^[94] Es usual denominar a estas muestras como “humos” y constituyen un modelo excelente que escapa a los requerimientos termodinámicos que se encuentran al intentar hacer crecer cristales ya que algunas facetas pueden dominar y otras no aparecer. A modo de ejemplo, se muestra la comparación entre el espectro IR registrado muestras de ZnO a temperatura ambiente una vez expuestas a una presión parcial de agua de 1 mbar (Figura 5a), incluyendo además una serie de espectros calculados asociados a diferentes modelos de estructuras de agua adsorbida. Los cálculos corresponden a diferentes modelos de adsorción de agua en la superficie ZnO(10 $\bar{1}$ 0) superficie. En particular se muestran resultados para una celda (2x1) que contiene agua molecular y agua disociada (Figura 5b), una celda (1x1) con agua molecular adsorbida (Figura 5c), una celda también (1x1) pero con agua disociada en H y OH adsorbidos (Figura 5d) y finalmente en una celda (2x1) con otra disposición para el agua molecular y el agua disociada (Figura 5e). Las cuatro estructuras calculadas se presentan en la Figura del lado izquierdo de estos espectros. El análisis

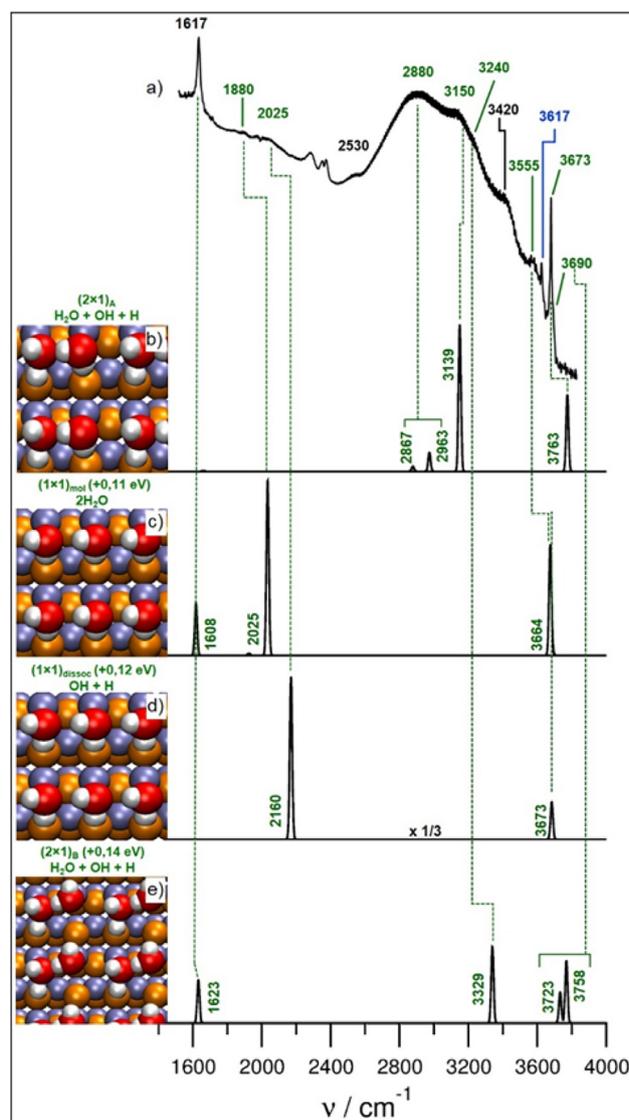


Figura 5. Espectro IR experimental IR registrado en muestras de ZnO a temperatura ambiente y una presión parcial de agua de 1 mbar (a) y espectros calculados para una serie de modelos que implican agua molecular, agua disociada o una mezcla de ambas (b, c, d, e; ver descripción en el texto). Los átomos de oxígeno y zinc de los sustratos aparecen como esferas azules y naranjas, respectivamente, mientras que el oxígeno y el hidrógeno de las moléculas de agua adsorbidas están representados por rojo y gris claro, respectivamente. La frecuencia resaltada en azul corresponde al valor que corresponde a una superficie ZnO(000 $\bar{1}$)-O.

de la Figura 5a revela que estamos delante de un espectro complejo con bandas anchas y picos discretos lo cual hace muy difícil su asignación. Por otra parte, la coincidencia de las frecuencias calculadas para distintos modelos con las observadas experimentalmente permite la asignación de algunos picos. Empleando modelos similares para las superficies (11 $\bar{2}$ 0), (000 $\bar{1}$) y (0001) uno puede asignar la mayoría de frecuencias observadas experimentalmente. De este modo, la combinación entre experimento y modelos computacionales permite resolver un rompecabezas de gran dificultad mostrando además que este tipo de “humos” pueden ser descritos como nanopartículas con multifacetas.^[94]

La estrategia anterior se ha utilizado también en el caso de las nanopartículas de TiO_2 ya que, por sus aplicaciones en catálisis, y especialmente en fotocatalisis, éstas han sido ampliamente estudiadas con avances significativos en la síntesis dirigida a obtener morfologías preconcebidas.^[95] En particular, las superficies más relevantes de rutilo y anatasa han sido objeto de estudios detallados empleando todas las técnicas experimentales de Ciencia de Superficies disponibles^[96,97] y, por supuesto, cálculos teóricos de tipo DFT, tanto en modelos periódicos como en nanopartículas de tamaño realista.^[98] Dada su relevancia en fotocatalisis, el estudio de la interacción de estas superficies con agua y la localización de los grupos hidroxilo resultantes ha sido uno de los puntos de máximo interés.^[98,99] Sin embargo, a pesar del consenso existente entre experimento y predicciones teóricas para las superficies extendidas hidratadas,^[98] está claro que los sistemas de interés en catálisis están más cerca de las nanopartículas que de las superficies extendidas. En el caso de la anatasa, las nanopartículas suelen ser de tipo bipirámide con facetas (101). La comparación entre resultados experimentales para estos sistemas y los que corresponden a la superficie extendida (101) de anatasa permite asignar alguno de los picos característicos que se observan en las nanopartículas, pero queda un número relevante de características por asignar. Ello se debe a que estas nanopartículas contienen sitios superficiales como aristas y esquinas que no tienen equivalente en la superficie extendida. Aunque este tipo de sitios se pueden simular con superficies extendidas de índices de Miller altos, resulta más práctico emplear directamente nanopartículas de TiO_2 con estructura bipirámide y un tamaño que se pueda considerar realista. En un trabajo que combina medidas experimentales y cálculos teóricos, se emplearon las nanopartículas $(\text{TiO}_2)_{35}$ and $(\text{TiO}_2)_{84}$ que contienen 105 y 252 átomos respectivamente, y se consideraron diferentes recubrimientos de grupos OH llegando a modelos de tipo $(\text{TiO}_2)_{84}(\text{H}_2\text{O})_{55}$ como los mostrados en la Figura 6 en los que se indican dos orientaciones de los grupos OH. Para los diferentes sistemas se realizaron cálculos DFT con todos los electrones, incluyendo efectos relativistas escalares, en los que se optimizó la estructura de las nanopartículas anhidras y, posteriormente, la estructura de las nanopartículas hidroxiladas procediendo a continuación al cálculo de las frecuencias de vibración y posterior comparación con el experimento en condiciones de recubrimiento controlado. Los resultados permitieron asignar con claridad las distintas zonas del espectro de IR experimental registrado para este tipo de nanopartículas como se muestra en el trabajo original de Mino y colaboradores.^[100]

De los mecanismos de reacción en catálisis heterogénea a las simulaciones multiescala

La Química Computacional es, sin lugar a duda, la herramienta idónea para estudiar y determinar los mecanismos de reacción. Ello implica explorar la superficie de energía potencial, caracterizar los puntos estacionarios como mínimos

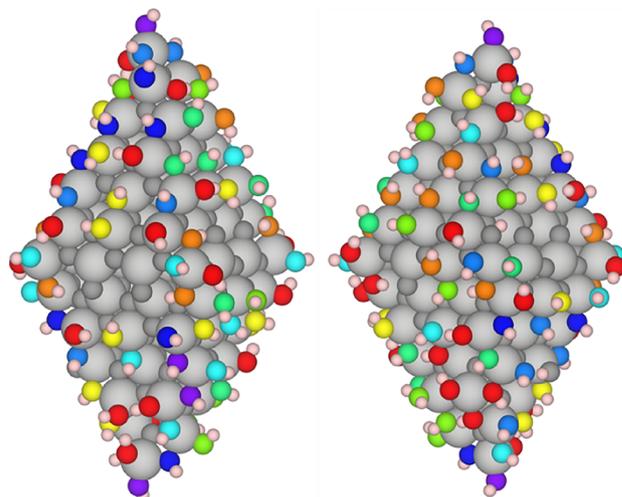


Figura 6. Estructura de la nanopartícula $(\text{TiO}_2)_{84}$ recubierta por 55 moléculas de agua con los grupos hidroxilo en dos orientaciones distintas adaptada de la Ref. 100. Los diferentes colores corresponden a átomos de O de grupos OH en diferentes posiciones en una escala de color que indica la variación de las frecuencias de vibración de las más altas (lila) a las más bajas (rojo).

o estados de transición para, y, de este modo, determinar el perfil de reacción. De nuevo, para reacciones en fase gas en el estado fundamental, este tipo de estudios son casi de rutina y las aplicaciones se cuentan por miles. Además, utilizando las ecuaciones de la Termodinámica Estadística es posible transformar los perfiles de energía potencial en perfiles de energía libre de Gibbs, y, de este modo, tener en cuenta las condiciones de reacción de presión y temperatura.^[5]

En el caso de reacciones que tienen lugar en superficies, el avance ha sido más lento. Sin duda, la disponibilidad de ordenadores potentes, programas de cálculo DFT para sistemas periódicos y, muy especialmente, la implementación de métodos de localización de estados de transición en reacciones que tienen lugar en superficies^[101] han constituido la base de los avances actuales. Como ejemplo de estudio de mecanismos de reacción, consideremos el caso de la reacción de etileno con oxígeno en la superficie $\text{Ag}(111)$ para dar óxido de etileno, también conocido como oxirano, un compuesto de gran importancia en la industria química que se produce empleando precisamente catalizadores de Ag. Basándose en modelos teóricos y medidas de frecuencias de vibración, Linic y Barteu aportaron evidencia de la existencia de un intermedio de tipo oxometalaciclo,^[102] postulado mucho antes por Cant y Hall.^[103] En trabajos posteriores, se confirmó que este intermedio juega un papel fundamental en la selectividad de la reacción en $\text{Ag}(111)$ que puede dar lugar tanto a oxirano como a formaldehído.^[104,105] Estudios teóricos posteriores^[106] muestran que el mismo mecanismo, y, por tanto, la química del intermedio oxometalaciclo, es responsable de la mejor selectividad de $\text{Cu}(111)$ en la epoxidación de estireno observada experimentalmente.^[107] La existencia de este intermedio fue confirmada fuera de toda duda algunos años más tarde empleando una batería de técnicas experimentales propias de la Ciencia de Superficies.^[108] Otro ejemplo de gran relevancia lo constituye la determinación del

mecanismo de reacción correspondiente a la síntesis de NH_3 a partir de H_2 y N_2 catalizada por nanopartículas de Ru, empleando cálculos DFT en modelos de superficie extendida,^[109] una de las muchas contribuciones del grupo de Nørskov tanto en catálisis heterogénea^[110,111] como en electrocatálisis.^[112,113] Entre otras, estos autores han propuesto aproximaciones suficientemente precisas para calcular perfiles de energía libre de Gibbs en reacciones catalizadas heterogéneamente, velocidades de reacción basadas en la teoría del estado de transición y simulaciones en multiescala empleando modelos microcinéticos^[114] o Monte Carlo cinético^[115] que ofrecen una solución aproximada del conjunto de ecuaciones diferenciales que describen la evolución temporal de reactivos y productos, y permiten, por lo tanto, una comparación directa con el experimento ofreciendo así una herramienta para el diseño y optimización de catalizadores.^[116] Para una descripción más detallada de modelos y métodos empleados para analizar reacciones que se producen en la superficie de un sólido véase la monografía de Nørskov y colaboradores,^[110] así como trabajos de revisión recientes.^[117]

Una de las características de las reacciones que tienen lugar en las superficies de los sólidos es el gran número de etapas elementales implicada. Por ejemplo, en la reacción de desplazamiento de agua en gas ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$), usada en la industria para eliminar CO en las reacciones de producción de hidrógeno, existen no menos de 34 etapas elementales lo cual obliga a determinar un gran número de estados de transición y calcular las velocidades, es decir, el equivalente de las constantes de velocidad en el modelo de Arrhenius. Para ello es necesario además seleccionar un modelo de superficie que suele ser Cu(111) ya que el catalizador industrial implica nanopartículas de Cu soportadas en una mezcla de ZnO y Al_2O_3 . Con esta información es posible llevar a cabo simulaciones de la evolución temporal, tanto empleando un método microcinético^[118] como Monte Carlo cinético.^[119] En ambos casos la información que se obtiene es parecida, energía de activación aparente en buen acuerdo con resultados experimentales, y, lo que es más importante, la determinación inequívoca de la(s) etapa(s) limitante(s), mostrando además un cambio en el mecanismo con la temperatura. La importancia de llevar a cabo simulaciones macroscópicas se hace clara al analizar la misma reacción pero en una superficie Cu(321) que contiene escalones, o lo que es lo mismo, átomos de Cu de baja coordinación y, por lo tanto, más reactivos. El estudio de la superficie de energía potencial refleja que, como era de esperar, algunas de las 34 etapas elementales consideradas tienen barreras de energía más bajas que las que corresponden a la superficie Cu(111). Sin embargo, la simulación de Monte Carlo cinético muestra que la actividad catalítica global de la superficie Cu(321) es menor que la de la Cu(111).^[120] Aunque las simulaciones de este tipo suelen llevarse a cabo para modelos de superficies extendidas, es posible emplearlos en sistemas más complejos como los que se encuentran cuando se utilizan catalizadores soportados. Empleando el método cinético de Monte Carlo, un reciente estudio mostró el carácter de catalizador bifuncional que tiene un sistema constituido por nanopartículas de Au soportadas en MoC, que en experimentos con con-

diciones controladas muestra una gran actividad catalítica para esta misma reacción. Las simulaciones de Monte Carlo cinético evidencian la existencia de un efecto cooperativo entre las diferentes regiones del catalizador modelo; las regiones de MoC limpias adsorben y disocian las moléculas de agua mientras que la región de la interfase entre las nanopartículas de Au y el soporte MoC contribuyen a la formación de COOH que es el intermedio clave.^[121] Este tipo de información no puede obtenerse de los perfiles de energía o de energía libre de Gibbs mostrando una vez más la necesidad de este tipo de simulaciones que permiten tener en cuenta efectos de presión y temperatura y ofrecen una visión macroscópica que, de nuevo, puede compararse con el experimento y contribuir a mejorar las características catalíticas del sistema.

Para concluir esta breve descripción del alcance de los métodos de la Química Computacional en el estudio de los mecanismos de reacción en catálisis heterogénea consideraremos el caso de la disociación de hidrógeno molecular en una serie de 28 MXenes de tipo M_2C o M_2N , sistemas que ya hemos comentado que tienen muchas posibilidades en catálisis heterogénea.^[49] Para todos los sistemas estudiados, la molécula de H_2 se disocia sin prácticamente barrera lo que hace prever que los sistemas en cuestión pueden ser buenos candidatos para reacciones de hidrogenación. Sin embargo, un análisis más detallado muestra que el H adsorbido recubre totalmente la superficie del MXene impidiendo totalmente la adsorción de las especies que se pretende hidrogenar. Empleando una combinación de termodinámica *ab initio*^[122,123] y diagramas de fase derivados de simulaciones microcinéticas^[124] es posible determinar las condiciones a las que la superficie de un MXene determinado estará parcialmente recubierto de H. La termodinámica *ab initio* da información acerca de las condiciones de equilibrio para una cobertura dada de un adsorbato en una superficie;^[122,123] en este caso de H dada en el MXene de interés. Por otra parte, que los diagramas de fase derivados de simulaciones microcinéticas constituyen una aproximación novedosa y alternativa que permite determinar las condiciones de presión y temperatura en las que una configuración superficial dada es alcanzable.^[124] Los resultados permiten predecir que, entre los MXenes estudiados, Fe_2C , W_2N y Mo_2C son candidatos potenciales para reacciones de hidrogenación.^[125]

Conclusiones y perspectivas

En este ensayo se han presentado varias aplicaciones de la Química Computacional que van más allá de la predicción y reproducción de valores que corresponden a medidas experimentales. Es obvio que esta capacidad predictiva es importante y es precisamente la que convierte a esta disciplina en un instrumento potente en manos de los químicos puesto que permite acceder con un esfuerzo moderado a información de los sistemas químicos que en ocasiones es difícilmente accesible con el experimento. Los ejemplos discutidos muestran cómo la Química Computacional constituye un instrumento útil para interpretar espectros de todo tipo y

para investigar las etapas que constituyen los mecanismos de reacción. Aunque los ejemplos presentando se engloban en Ciencia de Materiales, Ciencia de Superficies y Catálisis Heterogénea, no hay ningún motivo por el que los métodos de la Química Computacional no puedan ser aplicados en otros campos como la Química Atmosférica, Química de Polímeros, Química de Sistemas Biológicos, y en el Diseño de Fármacos. De hecho, basta investigar las bases de datos para encontrar trabajos excelentes en estos campos cuya descripción queda fuera del alcance de este ensayo.

No podemos concluir sin mirar un poco hacia adelante e intentar predecir cuáles serán las aplicaciones de la Química Computacional en el futuro inmediato. Es innegable que la irrupción de las técnicas de inteligencia artificial y aprendizaje automático ha supuesto una auténtica revolución en muchas áreas de la ciencia, también Química Computacional con la propuesta de utilización de estas técnicas para determinar potenciales interatómicos, desarrollando para ello redes neuronales artificiales que conectan una serie de característica atómicas o geométricas, llamadas *features*, con propiedades de interés, como la energía de interacción.^[126-128] Estas herramientas de aprendizaje automático han irrumpido, por ejemplo, en el diseño de electro-fotocatalizadores^[129] y, en general, en un número creciente de aplicaciones en el ámbito de la Química Computacional,^[130] aunque la aplicación de ciertas de ellas, como las redes neuronales artificiales, está condicionada a disponer de miles, si no decenas de miles de datos para su entrenamiento, una condición no siempre alcanzable, en particular si se plantea simular interacciones de átomos y moléculas en modelos de superficie.

Sin embargo, es posible aplicar otros métodos de aprendizaje automático aun en situaciones en las que se dispone de un número limitado de casos escogidos entre las varias decenas y centenares de posibilidades. Valga señalar el uso de métodos de regresión que ajustan una propiedad diana como la energía de adsorción a partir de una serie de característica superficiales o descriptores. Dichos métodos pueden ir desde ajustes muy sencillos, como el ajuste lineal multivariable, a otros de más sofisticados como el *Kernel ridge regressor*, o incluso a la compartimentación de resultados según características siguiendo los algoritmos tipo árbol de decisión (DTR, del inglés *Decision Tree Regressor*), o del bosque aleatorio (RFR, del inglés *Random Forest Regressor*). Estos tipos de aprendizajes automáticos se han usado ya para ajustar, por ejemplo, las energías de adsorción atómicas en superficies metálicas, con precisiones de cerca los 0.2 eV comparados, así pues, del orden del precisión de los cálculos DFT.^[131,132] Posiblemente la próxima frontera a superar sea usar dichas herramientas para estudiar barreras energéticas,^[132] pero por el momento lo más destacable es la utilización de redes neuronales artificiales como apoyo para encontrar estados de transición más fácilmente.^[133] La utilización de estas técnicas de aprendizaje automático permite encontrar relaciones que se escapan al análisis digamos humano. Analizando bases de datos como NOMAD^[134] o, en su defecto, un número elevado de resultados, es posible, por ejemplo, encontrar las propiedades que debe tener un óxido para activar CO₂.^[135] Con toda

probabilidad, las nuevas generaciones de químicos teóricos y computacionales encontrarán ayuda en este fértil y nuevo campo, del que es posible nazca algún tipo de híbrido entre Química Cuántica y la inteligencia artificial, como se deduce de un artículo de perspectiva reciente.^[136] Sin embargo la posibilidad de disponer de resultados precisos en tiempos cada vez menores, no debe hacernos olvidar que detrás del resultado obtenido subyace la pregunta sobre su origen físico.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida por el Ministerio de Ciencia e Innovación (MICIN) de España a través de los proyectos MCIN/AEI/10.13039/501100011033 PID2020-115293RJ-I00, PID2021-126076NB-I00, TED2021-129506B-C22, la unidad de excelencia María de Maeztu CEX2021-001202-M y la acción COST CA18234

Bibliografía

- [1] P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. Lond A* **1929**, *123*, 714-733.
- [2] R. S. Mulliken, *Spectroscopy, Molecular Orbitals, and Chemical Bonding*. Nobel Lecture **1966**.
- [3] Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, <https://cccbdb.nist.gov/>.
- [4] R. Ramakrishnan, P. O. Dral, M. Rupp, O. A. Von Lilienfeld, *Sci. Data* **2014**, *1*, 140022.
- [5] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry 3rd Edition*, Wiley, **2017**, ISBN: 9781118825990.
- [6] M. Bursch, J. M. Mewes, A. Hansen, S. Grimme, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022** en prensa, <https://doi.org/10.1002/anie.202205735>.
- [7] a) L. A. Curtiss, K. L. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 7221-7230; b) L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K. L. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 084108.
- [8] H. R. Larsson, H. Zhai, C. J. Umrigar, G. K.-L. Chan, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 15932-15937.
- [9] A. Tajiri, P. G. Szalay, A. G. Csaszar, M. Kallay, J. Gauss, E. F. Valeev, B.A. Flowers, J. Vazquez, J. F. J. Stanton, *Chem. Phys.* **2004**, *121*, 11599-11613.
- [10] A. Hellweg, F. Eckert, *AIChE Journal* **2017**, *63*, 3944-3954.
- [11] A. Dreuw, M. Head-Gordon, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 4009-4037.
- [12] D. G. Truhlar, *J. Comput. Chem.* **2007**, *28*, 73-86.
- [13] L. Gonzalez, D. Escudero, L. Serrano-Andres, *ChemPhysChem* **2012**, *13*, 28-51.
- [14] D. Roca-Sanjuan, F. Aquilante, R. Lindh, *Wiley Inter. Rev. Comp. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 585-603.
- [15] R. Improta, F. Santoro, Ll. Blancafort, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 3540-3593.
- [16] S. Blanco, A. Lesarri, J. C. Lopez, J. L. Alonso, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11675-11683.
- [17] P. Janthon, S. M. Kozlov, F. Viñes, J. Limtrakul, F. Illas, *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 1631-1640.
- [18] P. Janthon, S. Luo, S. M. Kozlov, F. Viñes, J. Limtrakul, D. G. Truhlar, F. Illas, *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, *10*, 3832-3839.

- [19] L. Vega, J. Ruvireta, F. Viñes, F. Illas, *J. Chem. Theory Comput.* **2018**, *14*, 395-403.
- [20] A. Roldán, F. Viñes, F. Illas, J. M. Ricart, K.M. Neyman, *Theoret. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 565-573.
- [21] F. Viñes, F. Illas, K. M. Neyman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7094-7097.
- [22] a) M. Haruta, *Catal. Today* **1997**, *36*, 153-166; b) M. Haruta, *Nature* **2005**, *437*, 1098-1099.
- [23] M. Valden, X. Lai, D.W. Goodman, *Science* **1997**, *281*, 1647-1650.
- [24] A. Corma, P. Serna, *Science* **2006**, *313*, 332-333.
- [25] M. Turner, V. B. Golovko, O. P. H. Vaughan, P. Abdulkin, A. Berenguer-Murcia, M. S. Tikhov, B. F. G. Johnson, R. M. Lambert, *Nature* **2008**, *454*, 981-983.
- [26] A. Roldán, S. González, J. M. Ricart, F. Illas, *ChemPhysChem* **2009**, *10*, 348-351.
- [27] N. Lopez, T. V. W. Janssens, B. S. Clausen, Y. Xu, M. Mavrikakis, T. Bligaard, J. K. Nørskov, *J. Catal.* **2004**, *223*, 232-235
- [28] M. Boronat, P. Concepción, A. Corma, S. González, F. Illas, P. Serna, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 16230-16237.
- [29] J. A. Rodríguez, P. Liu, Y. Takahashi, K. Nakamura, F. Viñes and F. Illas, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8595-8602.
- [30] J. A. Rodríguez, P. Liu, F. Viñes, F. Illas, Y. Takahashi, K. Nakamura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6685-6689.
- [31] J. A. Rodríguez, F. Illas, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 427-438.
- [32] Á. Morales-García, A. Macià-Escatllar, F. Illas, S. T. Bromley, *Nanoscale* **2019**, *11*, 9032-9041.
- [33] O. Lamiel-García, K. C. Ko, J. Y. Lee, S. T. Bromley, F. Illas, *J. Chem. Theory Comput.* **2017**, *13*, 1785-1793.
- [34] D. Cho, K. C. Ko, O. Lamiel García, S. T. Bromley, J. Y. Lee, F. Illas, *J. Chem. Theory Comput.* **2016**, *12*, 3751-3763.
- [35] O. Lamiel García, A. Cuko, M. Calatayud, F. Illas, S. T. Bromley, *Nanoscale* **2017**, *9*, 1049-1058.
- [36] K. C. Ko, J. Y. Lee, S. T. Bromley, F. Illas, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 5593-5598.
- [37] R. Valero, A. Morales-García, F. Illas, *J. Chem. Theory Comput.* **2018**, *14*, 4391-4404.
- [38] Á. Morales-García, O. Lamiel-García, R. Valero, F. Illas, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 2413-2421.
- [39] E. R. Remesal, Á. Morales-García, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2022**, *24*, 21381-21387.
- [40] D. P. Woodruff, A. M. Bradshaw, *Rep. Prog. Phys.* **1994**, *57*, 1029-1080.
- [41] R. L. Toomes, R. Lindsay, P. Baumgärtel, R. Terborg, J.-T. Hoeft, A. Koebbel, O. Schaff, M. Polcik, J. Robinson, D. P. Woodruff, A. M. Bradshaw R. M. Lambert, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 7591-7599.
- [42] A. Clotet, J. M. Ricart, F. Illas, G. Pacchioni, R. M. Lambert, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7573-7578.
- [43] A. Valcarcel, J. M. Ricart, A. Clotet, A. Markovits, C. Minot, F. Illas, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 1165-1170.
- [44] W. Liu, A. Tkatchenko, M. Scheffler, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 3369-3377
- [45] G. H. Gu, M. Lee, Y. Jung, D. G. Vlachos, *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 2087.
- [46] M. Naguib, M. Kurtoglu, V. Presser, J. Lu, J. Niu, M. Heon, L. Hultman, Y. Gogotsi, M. W. Barsoum, *Adv. Mater.* **2011**, *4*, 4248-4253.
- [47] P. Eklund, J. Rosen, P. O. Å Persson, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2017**, *50*, 113001.
- [48] J. D. Gouveia, F. Viñes, F. Illas, J. R. B. Gomes, *Phys. Rev. Mater.* **2020**, *4*, 054003.
- [49] Á. Morales-García, F. Calle-Vallejo, F. Illas, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 13487-13503.
- [50] J. D. Gouveia, Á. Morales-García, F. Viñes, F. Illas, J. R. B. Gomes, *Appl. Catal. B: Environ.* **2020**, *260*, 118191.
- [51] Á. Morales-García, A. Fernández-Fernández, F. Viñes, F. Illas, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 3381-3385.
- [52] J. D. Gouveia, Á. Morales-García, F. Viñes, J. R. B. Gomes, F. Illas, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 5049-5056.
- [53] J. D. Gouveia, Á. Morales-García, F. Viñes, J. R. B. Gomes, F. Illas, *ACS Nano* **2022**, *16*, 12541-12552.
- [54] C. Nordling, E. Sokolowski, K. Siegbahn, *Phys. Rev.* **1957**, *105*, 1676.
- [55] D. R. Baer, K. Artyushkova, C. Richard Brundle, J. E. Castle, M. H. Engelhard, K. J. Gaskell, J. T. Grant, R. T. Haasch, M. R. Linford, C. J. Powell, *J. Vac. Sci. Technol. A* **2019**, *37*, 031401.
- [56] O. Travnikova, K. J. Børve, M. Patanen, J. Söderström, C. Miron, L. J. Sæthre, N. Mårtensson, S. Svensson, *J. Electr. Spectrosc. Relat. Phenom.* **2012**, *185*, 191-197.
- [57] P. S. Bagus, F. Illas, G. Pacchioni, F. Parmigiani, *J. Electr. Spectrosc. Relat. Phenom.* **1999**, *100*, 215-236.
- [58] P. S. Bagus, E. S. Ilton, C. J. Nelin, *Surf. Sci. Rep.* **2013**, *68*, 273-304.
- [59] F. Viñes, C. Sousa, F. Illas, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 8403-8410.
- [60] N. Pueyo Bellafont, P. S. Bagus, F. Illas, *J. Chem. Phys.* **2015**, *142*, 214102.
- [61] N. Pueyo Bellafont, F. Viñes, F. Illas, *J. Chem. Theory Comput.* **2016**, *12*, 324-331.
- [62] A. A. Bakke, H. W. Chen, W. L. Jolly, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1980**, *20*, 333-336.
- [63] N. García-Romeral, M. Keyhanian, Á. Morales-García, F. Illas, *Nanoscale Adv.* **2021**, *3*, 2793-2801.
- [64] P. S. Bagus, F. Illas, J. Casanovas, J. M. Jiménez-Mateos, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1997**, *83*, 151-158.
- [65] P.S. Bagus, F. Illas, J. Casanovas, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *272*, 168-172.
- [66] P.S. Bagus, F. Illas, G. Pacchioni, F. Parmigiani, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1999**, *100*, 215-236.
- [67] P.S. Bagus, C.R. Brundle, F. Illas, F. Parmigiani, G. Polzonetti, *Phys. Rev. B* **1991**, *44*, 9025-9034.
- [68] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov, *Science* **2004**, *306*, 666-669.
- [69] G. Lu, K. Yu, Z. Wen, J. Chen. *Nanoscale* **2013**, *5*, 1353-1368.
- [70] J. Casanovas, J. M. Ricart, J. Rubio, F. Illas, J.M. Jimenez Mateos, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8071-8076.
- [71] N. Pueyo Bellafont, D. Reta Mañeru, F. Illas, *Carbon* **2014**, *76*, 155-164.
- [72] M. Figueras, I. J. Villar-García, F. Viñes, C. Sousa, V. A. de la Peña O'Shea, F. Illas, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 11319-11327.
- [73] <https://avogadro.cc/docs/tutorials/viewing-vibrations/>
- [74] Y. Tao, W. Zou, S. Nanayakkara, E. Kraka, *J. Mol. Model.* **2020**, *26*, 290

- [75] R. G. Greenler, *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 310.
- [76] H. A. Pearce, N. Sheppard, *Surf. Sci.* **1976**, *59*, 205-217.
- [77] G. Blyholder, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 2772-2777.
- [78] P. S. Bagus, W. Müller, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *115*, 540-544.
- [79] F. Illas, S. Zurita, J. Rubio, A. M. Marquez, *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, 12372.
- [80] K. Ashley, S. Pons, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 673-695.
- [81] M. A. Chesters, E. M. McCash, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1987**, *44*, 99-108.
- [82] A. J. Roberts, S. Haq, R. Raval, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, *92*, 4823-4827.
- [83] A. Clotet, A. Valcarcel, J. M. Ricart, F. Illas, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 18297-18305.
- [84] A. Valcarcel, A. Clotet, J. M. Ricart, F. Illas, *Chem. Phys.* **2005**, *309*, 33-39.
- [85] A. Valcárcel, A. Clotet, F. Illas, J. M. Ricart, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 311-317.
- [86] S. Carretin, P. Concepción, A. Corma, J. M. López Nieto, V. F. Puentes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2538-2540.
- [87] M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, J. C. Hanson, J. A. Rodríguez, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4063-4104.
- [88] A. Kubacka, M. Fernández-García, G. Colon, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1555-1614.
- [89] X. Hu, G. Li, J. C. Yu, *Langmuir* **2010**, *26*, 3031-3039.
- [90] K. Zhou, Y. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 602-613
- [91] W. Zhao, Y. Li, W. Shen, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 6838-6850
- [92] D. Scarano, G. Spoto, S. Bordiga, A. Zecchina, C. Lamberti, *Surf. Sci.* **1992**, *276*, 281-298.
- [93] F. Viñes, A. Iglesias-Juez, F. Illas, M. Fernández-García, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 1492-1505.
- [94] F. Haque, S. Chenot, S. Stankic, J. Jupille, F. Viñes, F. Illas, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 10622-10628.
- [95] G. Liu, H. G. Yang, J. Pan, Y. Q. Yang, G. Q. Lu, H.-M. Cheng, *Chem. Rev.* **2014**, *144*, 9559-9612.
- [96] U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.* **2003**, *48*, 53-229.
- [97] A. Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryk, *Surf. Sci. Rep.* **2008**, *63*, 515-582.
- [98] R. Rousseau, V. A. Glezakou, A. Selloni, *Nat. Rev. Mater.* **2020**, *5*, 460-475.
- [99] X. Chen, A. Selloni, *Chem. Rev.* **2014**, *144*, 9281-9282.
- [100] L. Mino, Á. Morales-García, S. T. Bromley, F. Illas, *Nanoscale* **2021**, *13*, 6577-6585.
- [101] G. Henkelman, B. P. Uberuaga, A. Jónsson *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 9901-9904.
- [102] S. Linic, M. A. Barteau, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 310-317.
- [103] N. W. Cant, W. K. Hall, *J. Catal.* **1978**, *52*, 81-94.
- [104] S. Linic, M. A. Barteau, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4034-4035.
- [105] M.-L. Bocquet, A. Michaelides, D. Loffreda, P. Sautet, A. Alavi, D. A. King, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5620-5621.
- [106] D. Torres, N. López, F. Illas, R. M. Lambert, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10774-10775.
- [107] F. J. Williams, D. P. C. Bird, A. Palermo, A. K. Santra, R. M. Lambert, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8509-8514.
- [108] A. Klust, R. J. Madix, *Surf. Sci.* **2006**, *600*, 5025-5040.
- [109] K. Honkala, A. Hellman, I. N. Remediakis, A. Logadottir, A. Carlsson, S. Dahl, C. H. Christensen, J. K. Nørskov, *Science* **2005**, *307*, 555-558.
- [110] J. K. Nørskov, T. Bligaard, J. Rossmeisl, C. H. Christensen, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 37-46.
- [111] J. K. Nørskov, F. Studt, F. Abild-Pedersen, T. Bligaard, *Fundamental Concepts in Heterogeneous Catalysis*, John Wiley & Sons Inc., New Jersey, **2014**, ISBN: 9781118888957
- [112] Z.W. Seh, J. Kibsgaard, C. F. Dickens, I. Chorkendorff, J. K. Nørskov, T. F. Jaramillo, *Science* **2017**, *355*, ead4998.
- [113] A. Vojvodic, J. K. Nørskov, *Natl. Sci. Rev.* **2015**, *2*, 140-143.
- [114] A. H. Motagamwala, J. A. Dumesic, *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 1049-1076.
- [115] A. P. J. Jansen, *An introduction to kinetic Monte Carlo simulations of surface reactions*, Lecture Notes in Physics, vol. 856, Springer-Verlag, Heidelberg, Germany, **2012**.
- [116] J. K. Nørskov, F. Abild-Pedersen, F. Studt, T. Bligaard, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2011**, *108*, 937-943.
- [117] Á. Morales-García, F. Viñes, J. R. B. Gomes, F. Illas, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2021**, *11*, e1530
- [118] A. A. Gokhale, J. A. Dumesic, M. Mavrikakis, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1402-1414.
- [119] H. Prats, L. Álvarez-Falcón, F. Illas, R. Sayos, *J. Catal.* **2016**, *333*, 217-226.
- [120] H. Prats, P. Gamallo, F. Illas, R. Sayós, *J. Catal.* **2016**, *342*, 75-83.
- [121] H. Prats, S. Posada-Pérez, J. A. Rodríguez, R. Sayós, F. Illas, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 9117-9126.
- [122] K. Reuter, M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 035406.
- [123] K. Reuter, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 046103.
- [124] R. Morales-Salvador, J. D. Gouveia, Á. Morales-García, F. Viñes, J. R. B. Gomes, F. Illas, *ACS Catal.* **2021**, *11*, 11248-11255.
- [125] M. López, Á. Morales-García, F. Viñes, F. Illas, *ACS Catal.* **2021**, *11*, 12850-12857.
- [126] T. Mueller, A. Hernandez, Ch. Wang, *J. Chem. Phys.* **2020**, *152*, 050902.
- [127] J. Xu, X.-M. Cao, P. Hu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, *23*, 11155-11179.
- [128] Y. Guan, D. Chaffart, G. Liu, Z. Tan, D. Zhang, Y. Wang, J. Li, L. Ricardez-Sandoval, *Chem. Eng. Sci.* **2022**, *248*, 117224.
- [129] H. Mai, T. C. Le, D. Chen, D. A. Winkler, R. A. Caruso, *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 13478-13515.
- [130] J. Schmidt, M. R. G. Marques, S. Botti, M. A. L. Marques, *npj Comput. Mater.* **2019**, *5*, 83.
- [131] C. S. Praveen, A. Comas-Vives, *ChemCatChem* **2020**, *12*, 4611-4617.
- [132] O. Piqué, I. Z. Koleva, A. Bruix, F. Viñes, H. A. Aleksandrov, G. N. Vayssilov, F. Illas, *ACS Catal.* **2022**, *12*, 9256-9269.
- [133] A. A. Peterson, *J. Chem. Phys.* **2016**, *145*, 074106.
- [134] <https://www.nomad-coe.eu/>
- [135] A. Mazheika, Y. Wang, R. Valero, F. Viñes, F. Illas, L. Ghiringhelli, S. Levchenko, M. Scheffler, *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 419.
- [136] P. O. Dral, *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 2336-2347.