



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA IZTAPALAPA
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
DOCTORADO EN CIENCIAS (QUÍMICA)

**“ESTUDIO TEÓRICO DE LA REACTIVIDAD DE
SISTEMAS ELECTROQUÍMICOS EN FUNCIÓN DEL
POTENCIAL APLICADO”**

Tesis

que para obtener el grado de

Doctora en Ciencias (Química)

presenta

Claudia Gabriela Islas Vargas

2161801147

claudiaislas@xanum.uam.mx

Asesor: Dr. Marcelo Enrique Galván Espinosa

Asesor: Dr. Alfredo Augusto Guevara García

Jurado:

Presidente: Dr. José Luis Gázquez Mateos

Secretario: Dr. Guadalupe Ramos Sánchez

Vocal: Dr. Luis Antonio Pérez López

Vocal: Dr. José Marco Antonio Franco Pérez

Iztapalapa, Ciudad de México
a 3 de noviembre 2022

AGRADECIMIENTOS

A mis padres y a mi hermano por apoyarme en realizar todos mis sueños, a Ban por todo su amor y por ser la motivación que necesitaba para terminar este trabajo de tesis y a *Chimie* por su invaluable compañía desde el primer hasta el último día.

A mis asesores: Dr. Marcelo E. Galván Espinosa y Dr. Alfredo A. Guevara García por todas sus enseñanzas y paciencia durante mi posgrado, así como por todo su apoyo en la realización y culminación de esta tesis.

A mis amigos del posgrado: Erendira Aguilar y Héctor Francisco por su ayuda y por todos los momentos que hicieron divertida toda esta experiencia de estudiar un doctorado.

A mis sinodales: Dr. José Luis Gázquez Mateos, Dr. José Marco Antonio Franco Pérez, Dra. Rubicelia Vargas Fosada, Dr. Guadalupe Ramos Sánchez y Dr. Luis Antonio Pérez López por sus valiosos comentarios y el tiempo dedicado en la revisión de esta tesis.

Por último, al Laboratorio Nacional de Cómputo de Alto Desempeño (LAN-CAD) por los recursos empleados en la realización de este trabajo en la supercomputadora Yoltla del LSVP UAM-Iztapalapa y agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada durante los estudios de doctorado.

ÍNDICE GENERAL

Resumen	v
Summary	VI
1 Introducción	1
2 Antecedentes	3
2.1 Oxidación Electroquímica Avanzada	5
2.2 GC-DFT	7
2.3 JDFT.	8
2.4 Modelo de disolvente	12
2.4.1 PCM	12
2.4.2 CANDLE.	15
2.5 Reactividad química en el ensamble gran canónico.	21
3 Objetivo	26
3.1 Objetivo general	26
3.1.1 Objetivos específicos	26
4 Metodología	27
4.1 Elección de modelos de superficie	27
4.2 Detalles computacionales	27
5 Resultados	30
5.1 Superficies de óxidos metálicos	30
5.1.1 Estructura electrónica en presencia de disolvente	31
5.1.2 Curvas de $\langle N \rangle$ en función μ y blandura global	32
5.2 Superficies con dos moléculas de H ₂ O adsorbidas	35
5.2.1 Estructura electrónica en presencia de disolvente	36
5.2.2 Curvas de $\langle N \rangle$ en función de μ	37
5.2.3 Cálculo de blandura global	39
5.2.4 Densidad de estados a μ aplicado	40
5.3 Superficies con una molécula de OH adsorbida	45
5.3.1 Estructura electrónica en presencia de disolvente	46
5.3.2 Curvas de $\langle N \rangle$ en función de μ	47
5.3.3 Densidad de estados a μ aplicado	48

5.3.4	Cálculo de blandura global	50
5.3.5	Blandura local	51
5.3.6	Optimización de geometría a μ aplicado	53
5.3.7	Energía de Adsorción a μ aplicado	57
5.4	Estimación del potencial de óxido-reducción	60
5.4.1	Modelo de dos estados	60
5.4.2	Obtención de potenciales redox.	65
6	Conclusiones	70
6.1	Perspectivas.	72
	Apéndice A	73
	Publicación	75
	Bibliografía	76

RESUMEN

En el presente trabajo se propuso una metodología para explicar la diferencia en reactividad química de tres superficies de óxidos metálicos que se emplean en el tratamiento de agua residual, como electrodos en la oxidación electroquímica avanzada, la cual consiste en la generación del radical $\bullet\text{OH}$ para oxidar compuestos orgánicos en solución acuosa. Las superficies son tres: SnO_2 , IrO_2 y PbO_2 , que fueron estudiadas empleando la teoría conjunta de funcionales de la densidad en el ensamble gran canónico, usando el modelo de solvatación implícito CANDLE y en presencia de diferentes adsorbatos: dos moléculas de agua explícitas y una molécula de OH.

Al aplicar un potencial químico, cada sistema presentó un comportamiento distinto en la variación del número promedio de electrones y en la densidad de estados. Los índices de reactividad química que se evaluaron fueron la blandura global y la blandura local, obteniéndose que el sistema más blando es la superficie de IrO_2 . Además, empleando la metodología desarrollada en este trabajo, se propuso la evaluación de otro índice de reactividad el cual se relaciona con el potencial de reducción de una especie electroquímica, esto permitió ordenar a los sistemas en una escala de potencial que es posible compararla con resultados experimentales ya que los valores de potencial se encuentran referidos al electrodo estándar de hidrógeno.

Se evaluó el efecto de la optimización de las posiciones iónicas a potencial químico aplicado para uno de los modelos de superficie, encontrándose que impacta sobre el número promedio de electrones. Por último se calculó la gran energía de adsorción como función del potencial químico aplicado para los sistemas con una molécula de OH adsorbida y se encontró que sigue la tendencia $\text{IrO}_2 > \text{SnO}_2 > \text{PbO}_2$, la cual va acorde con lo observado experimentalmente.

SUMMARY

In the present work, a methodology is proposed to explain the difference in chemical reactivity of three metal oxide surfaces that are used in wastewater treatment as electrodes in the advanced electrochemical oxidation which consists in the generation of $\bullet\text{OH}$ to oxidize organic compounds in aqueous solution. The systems were three surfaces: SnO_2 , IrO_2 and PbO_2 , which were studied using the joint density functional theory in the grand canonical ensemble, employing CANDLE as the implicit solvation model and in the presence of two types of adsorbates: two water molecules and one OH molecule.

When applying chemical potential, each system presented a different behavior in the variation of the average number of electrons and in the density of states. The chemical reactivity indexes that were evaluated were the global and local softness, obtaining that the softest system is the IrO_2 surface. In addition, using the methodology developed in this work, it was proposed the evaluation of another reactivity index that is related to the reduction potential of an electrochemical specie, this allowed the ordering of the systems on a potential scale that can be compared with experimental results since the values of the potential are referred to the standard hydrogen electrode.

The effect of optimizing the ionic positions at applied chemical potential was evaluated for one of the systems, finding that it impacts the average number of electrons. Finally, for the systems with an OH molecule adsorbed, the grand adsorption energy was calculated as a function of the chemical potential and it was found that it follows the trend $\text{IrO}_2 > \text{SnO}_2 > \text{PbO}_2$, which is consistent with experimental results.

1 INTRODUCCIÓN

Hoy en día, la contaminación de agua es una problemática inquietante que va aunado al crecimiento de la población y al desarrollo de la actividad industrial. Las aguas que son empleadas en industrias como la textil, siderúrgica o farmacéutica son contaminadas con materia orgánica y metales. Una vez contaminada, ésta no puede destinarse al consumo humano ni a actividades como la agricultura. Además, es un foco de infecciones ya que en ella pueden proliferar bacterias y patógenos causantes de diversas enfermedades. Por lo tanto, en los últimos años ha tomado relevancia el tratamiento de aguas residuales por vías sustentables.^{1,2}

El proceso de oxidación electroquímica avanzada (OEA) se basa en la generación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), los cuales presentan un alto poder oxidante (2.8 V referido al electrodo estándar de hidrógeno) y son capaces de oxidar por completo los contaminantes orgánicos hasta dióxido de carbono y agua. Asimismo es conveniente debido a que opera a condiciones de temperatura y presión cercanas a las ambientales siendo eficiente para el tratamiento de aguas residuales.

El diamante dopado con boro (BDD) surgió como un material anódico que tiene la ventaja de ser inerte y poseer una alta conductividad lo cual lo hace ampliamente usado en la OEA. Sin embargo, es costoso para aplicaciones industriales donde se requieren elevadas áreas de contacto para tratar grandes volúmenes de agua residual. Por consiguiente, se han buscado alternativas al BDD, encontrando que los ánodos fabricados a partir de óxidos metálicos producen al radical hidroxilo al ponerse en contacto con moléculas de agua y son menos costosos para su uso en la OEA.

Los ánodos de óxidos metálicos son clasificados de acuerdo al modelo propuesto por Comninellis³ basándose en su poder catalítico para la reacción de evolución de oxígeno (OER por sus siglas en inglés) en dos tipos: los activos, como IrO_2 , presentan bajos sobrepotenciales para la OER, por el contrario los no activos, como SnO_2 y PbO_2 , tienen altos sobrepotenciales para la OER por lo que se espera que se lleve a cabo la OEA.

El estudio teórico de la reactividad relativa de estas superficies ayudaría a comprender el por qué de su diferente comportamiento a pesar de sus similitudes estructurales. No obstante, estudiar sistemas electroquímicos de manera teórica es complejo y requiere de un tratamiento mecánico cuántico del electrodo y los adsorbatos combinado con un tratamiento estadístico que capture los cambios en la distribución de carga interfacial, desde la formación de la doble capa hasta la estructura del electrolito. En este contexto, una variable importante es la aplicación de un voltaje referido a un electrodo conectado al objeto de estudio; este voltaje induce cambios en el potencial electroquímico de los electrones que se encuentran en la interfase por lo que es deseable que el potencial electroquímico sea una variable independiente en los métodos teóricos de estudio de este tipo de sistemas.

La Teoría de Funcionales de la Densidad en el ensamble Gran Canónico (GC-DFT por sus siglas en inglés) es el formalismo que permite realizar estudios de sistemas electroquímicos microscópicos en equilibrio termodinámico ya que es posible fijar la temperatura (T) y el potencial químico (μ), de la misma manera que en los experimentos, donde el potencial electroquímico de los electrones es una variable independiente y se asocia con el potencial impuesto al electrodo. Al fijar el potencial químico, el método GC-DFT permite que el número de electrones fluctúe durante el proceso autoconsistente (SCF). Esto presenta un problema para los cálculos debido a que el sistema electroquímico usualmente está parcialmente cargado y al modelarlos como sistemas periódicos, éstos necesitan ser de carga neutra para evitar que la energía del sistema diverja debido a las interacciones electrostáticas entre las imágenes periódicas de la celda unitaria.^{4,5}

Una solución está dada por la teoría conjunta de funcionales de la densidad (JDFT por sus siglas en inglés)⁶ donde la neutralidad en la carga se mantiene por la distribución iónica en la región de la doble capa. Al igual que sucede en sistemas electroquímicos reales, la carga neta del adsorbato y la superficie están localmente compensadas por una densidad de carga inducida por los iones solvatados, la cual es tratada empleando métodos de solvatación continuos con apantallamiento iónico.⁷

El presente trabajo propone una metodología teórica, usando el formalismo de la JDFT en el ensamble gran canónico, para estudiar la reactividad relativa del radical hidroxilo adsorbido en la superficie de tres diferentes óxidos metálicos los cuales son utilizados en la OEA.

2 ANTECEDENTES

La oxidación de agua para generar radicales $\bullet\text{OH}$ adsorbidos en la superficie del electrodo es el primer paso de la oxidación electroquímica avanzada. Para estudiar esta semireacción de manera teórica, se debe considerar que ésta sucede en la interfase situada entre un conductor iónico (e.g. disolución electrolítica, líquido iónico, polímeros conductores, etc.) y un conductor electrónico (electrodo). Los factores que impactan en el resultado del experimento son la temperatura, tipo de electrolito y potencial de electrodo ya que determinan el estado termodinámico del sistema.⁸ Por otra parte, es necesario tomar en cuenta que en la interfase electrodo-disolución electrolítica (en procesos electroquímicos), ocurren cambios en el comportamiento de los electrones que incluyen polarización de la densidad electrónica tanto del electrodo como del electrolito, transferencia de electrones entre el electrodo y el circuito externo y entre el electrodo y posibles adsorbatos y/o el electrolito.

En la teoría de funcionales de la densidad (DFT), la manera más directa de fijar el potencial químico para tratar con sistemas electroquímicos es repitiendo cálculos DFT convencionales a diferente número de electrones con el fin de obtener un potencial químico de interés. Goodpaster *et al.*⁹ reportan convergencia de μ dentro de 10 iteraciones empleando un esquema de gradientes conjugados. No obstante, esta forma de plantear el problema es ineficiente ya que requiere de múltiples cálculos DFT para obtener la gran energía libre para un potencial electroquímico y una geometría dados.⁴

Una manera en principio más eficiente, consiste en minimizar directamente el funcional de Kohn-Sham (KS) en el ensamble gran canónico. Sin embargo, la necesidad de imponer potenciales electroquímicos constantes para los iones presentes en el electrolito y para los electrones en el electrodo durante el cálculo, en lugar de fijar número de electrones como en los métodos convencionales, es problemático para modelar sistemas electroquímicos a nivel atómico por lo que se requiere de esquemas de simulación avanzados.¹⁰

En los últimos años, la JDFT ha surgido como alternativa para abordar sistemas cuánticos en presencia de disolvente. Utilizando el código JDFTx¹¹, la GC-DFT se ha empleado para estudiar sistemas electroquímicos con resultados sa-

tisfactorios. Como por ejemplo: Schwarz *et al.*¹² realizaron cálculos a potencial químico fijo para analizar el cambio en la carga y en la energía libre en la adsorción de agua sobre los bordes de superficies escalonadas de platino. Resaltaron la importancia de calcular con métodos DFT a potencial fijo las valencias de electroadsorción, las cuales están relacionadas con el número de electrones intercambiados entre el electrodo y el adsorbato cuando éste último es adsorbido a un potencial aplicado, ya que se obtienen grandes diferencias de energía comparadas con las extrapoladas de cálculos a número de electrones fijo.

Xiao *et al.*¹³, empleando el código JDFTx con el modelo implícito de solvatación CANDLE¹⁴, estudiaron los mecanismos de reacción de la reducción electroquímica de CO en superficies de Cu(111) a potencial químico constante. Reportan el rol crítico que juega el agua superficial sobre Cu para promover la deshidratación y así controlar la selectividad de los productos, favoreciendo los hidrocarburos sobre los alcoholes.

Kim *et al.*¹⁵ analizaron materiales bidimensionales (2D) como grafeno dopado con N, el cual había sido reportado anteriormente como un electrocatalizador con una alta actividad catalítica para la reacción de evolución de oxígeno. Para comparar sus resultados, incluyeron catalizadores tridimensionales (3D) conocidos: Pt, Ni, Ag y Cu. Utilizando GC-DFT con el código JDFTx, encontraron que el grafeno dopado con N se une fuertemente al H por lo que es improbable que sea altamente activo debido a la pasivación por H. Concluyen que el cambio en la ocupación de los estados electrónicos es inducido por la carga, y ésta tiene un mayor impacto en las reacciones electroquímicas que involucran materiales 2D que en los 3D.

Alfonso *et al.*¹⁶ compararon el electrodo computacional de hidrógeno (CHE por sus siglas en inglés) propuesto por Nørskov¹⁷ y colaboradores contra el esquema GC-DFT de Sundararaman⁴ para estudiar la reducción del CO₂ en la superficie de distintos metales de transición. Concluyen que el CHE es un método rápido que permite obtener tendencias termodinámicas semicuantitativas siempre que los intermediarios sean neutros. No obstante, al tomar en cuenta estados de transición, el esquema GC-DFT ajusta el número de electrones para mantener el potencial del electrodo fijo por lo que es computacionalmente más eficiente que el CHE, debido a que éste requiere de un gran muestreo de configuraciones para ajustar el número de electrones al potencial de electrodo experimental.

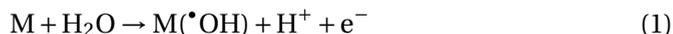
Los ejemplos anteriores indican que con GC-DFT se obtiene mayor congruencia respecto del experimento por lo que es el indicado para abordar el proceso

electroquímico de interés en este trabajo.

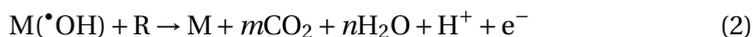
2.1. OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA AVANZADA

La oxidación electroquímica avanzada (OEA) se basa en la generación de radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), los cuales debido a su alta reactividad y baja selectividad, tienen el poder de oxidar, en medio acuoso, compuestos orgánicos tóxicos.

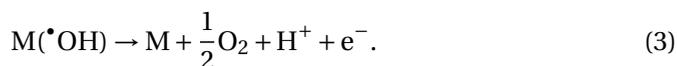
El mecanismo de oxidación propuesto por Comninellis³ en medio ácido, tiene como primer paso la oxidación del agua para formar $\bullet\text{OH}$ adsorbidos en la superficie, de acuerdo a la semireacción:



donde M designa el sitio metálico activo de la superficie del ánodo. Los radicales hidroxilo son capaces de reaccionar con prácticamente todas las clases de compuestos orgánicos dando como resultado una completa mineralización de estas sustancias, lo que implica la formación de dióxido de carbono y agua¹⁸



donde R es un compuesto orgánico. En este caso, el ánodo sirve sólo como un sustrato inerte que actúa como un reservorio de electrones.¹⁹ No obstante, el radical hidroxilo adsorbido sobre la superficie del óxido metálico es un intermediario para otra posible reacción que entra en competencia, la cual es la reacción de evolución de oxígeno (OER, por sus siglas en inglés)



El estudio de la OEA se ha llevado a cabo en Pt, grafito, diamante dopado con boro (BDD) y electrodos de óxidos soportados sobre Ti: PbO_2 , IrO_2 , RuO_2 , TiO_2 , SnO_2 . Lo que se ha observado es que la reactividad química del radical hidroxilo adsorbido depende de la naturaleza del material usado como electrodo. Una manera de clasificar estos materiales es considerando su actividad frente a la OER. Los electrodos llamados “no activos” tienen una interacción débil entre el radical y la superficie por lo que se realiza la oxidación del compuesto orgánico (Ecuación 2). Por otro lado, los ánodos con una interacción fuerte entre el radical y la superficie realizarán preferentemente la OER (Ecuación 3) y presentarán una menor eficiencia en la mineralización de los compuestos orgánicos.

En la Tabla 1 se muestran los materiales empleados para la OEA, donde BDD, SnO₂ y PbO₂ destacan por su comportamiento anódico “no activo” y su alto sobrepotencial de oxígeno^{20,21}.

Tabla 1: Clasificación de materiales anódicos basada en su actividad frente a la reacción de evolución de oxígeno, donde 1 es activo y 2 no activo²²

Material	Clase	Potencial de evolución de oxígeno (V)
RuO ₂	1	1.47
IrO ₂	1	1.52
Pt	1	1.60
Grafito	1	1.52
SnO ₂	2	1.90
PbO ₂	2	1.90
BDD	2	2.30

Sin embargo, estos materiales presentan algunos inconvenientes para ser implementados a gran escala: el alto costo de fabricación de BDD, la liberación de iones tóxicos de Pb²⁺ en la disolución electrolítica y la alta resistividad, así como bajo tiempo de vida del SnO₂. En contraste, el IrO₂, RuO₂ y Pt presentan un comportamiento anódico “activo” por lo que sólo permiten la oxidación parcial de los compuestos orgánicos.^{3,23,24}

La tendencia electrocatalítica experimental observada de estas superficies^{21,25,26} ha sido previamente estudiada empleando DFT.^{27,28} Sin embargo, éstos son sistemas electroquímicos cuya descripción se verá favorecida en el ensamble gran canónico donde es posible imponer el potencial químico. Además, al utilizar un método donde el potencial electroquímico es una variable independiente, se pueden evaluar criterios de reactividad globales y locales en el contexto de GC-DFT como son la blandura global y local.^{29,30} De esta forma, se pueden estudiar reactividades relativas de los distintos sistemas con base en el uso de estos coeficientes de respuesta ligados formalmente a la DFT conceptual (CDFT por sus siglas en inglés).

2.2. TEORÍA DE FUNCIONALES DE LA DENSIDAD EN EL ENSAMBLE GRAN CANÓNICO

La teoría de funcionales de la densidad proporciona la descripción del estado fundamental de los sistemas electrónicos, donde la variable básica es la densidad electrónica, $\rho(\mathbf{r})$, y el número de electrones (N) del sistema es una constante. No obstante, realizar un tratamiento mecano cuántico para estudiar un sistema electroquímico, implicaría en general resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para núcleos y electrones. Sin embargo, lo anterior no es posible y se recurre a la aproximación de Born-Oppenheimer.³¹ Aún bajo esta aproximación y considerando que el electrodo es un sólido y el electrolito es un líquido, la dificultad de tener una descripción promedio aceptable del comportamiento del electrolito en contacto con el sólido requiere de un esfuerzo computacional muy considerable si se quiere realizar incluyendo a los electrones de todo el sistema. Es común en este tipo de situaciones físicas recurrir a aproximaciones tipo QM/MM (zona cuántica)/(zona clásica), donde se establece una zona donde se describirá el comportamiento de los electrones y otra donde no; desde luego es necesario establecer una forma de acoplar estas regiones o bien simplificar más el sistema y omitir ese acoplamiento.

Como se mencionó anteriormente, para tratar sistemas electroquímicos donde hay transferencia de electrones entre los componentes del sistema de estudio, es preferente hacer uso del ensamble gran canónico, en donde $\Omega[\mu, \nu(\mathbf{r})]$ hace referencia al gran potencial, cuyas variables naturales son el potencial químico (μ) y el potencial externo ($\nu(\mathbf{r})$). Es aquí donde radica la importancia de este ensamble ya que, cálculos convencionales de DFT emplean algoritmos que minimizan la energía libre, a número de electrones fijo, mientras que en GC-DFT, el número de electrones del sistema varía durante el proceso autoconsistente de tal forma que el número de electrones queda determinado por el potencial químico aplicado.

Por lo tanto, en este ensamble, la energía que se está minimizando es la gran energía libre $\Omega = A - \mu N$, en lugar de la energía libre de Helmholtz (A), que es la que corresponde al ensamble canónico. Sin embargo, hacer el cambio de ensamble para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham de manera autoconsistente, presenta problemas de convergencia al permitir la fluctuación en el número de electrones, por lo que Sundararaman *et al.*⁴ implementaron un método de minimización variacional y uno de campo autoconsistente en su versión gran canónica, que logran la convergencia de la gran energía libre de los electrones.

2.3. TEORÍA CONJUNTA DE FUNCIONALES DE LA DENSIDAD

A continuación, se describe brevemente la Teoría Conjunta de Funcionales de la Densidad (JDFT),³² formalismo diseñado para tratar sistemas electroquímicos desde la perspectiva de métodos del estado sólido que utilizan condiciones periódicas. En esta teoría se separa el sistema en un soluto que puede ser una superficie o una molécula y el disolvente que puede ser un electrolito. El principio variacional asociado con esta teoría se puede establecer de la siguiente manera:

$$A = \min_{\rho(\mathbf{r}), \{\rho_\alpha(\mathbf{r})\}} \left(\tilde{A}_{JDFT} [\rho(\mathbf{r}), \{\rho_\alpha(\mathbf{r})\}] + \int d\mathbf{r} V(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) + \sum_\alpha \int d\mathbf{r} V_\alpha(\mathbf{r}) \rho_\alpha(\mathbf{r}) \right). \quad (4)$$

En la expresión anterior A es la energía libre de Helmholtz, $\rho(\mathbf{r})$ es la densidad electrónica del soluto, $\rho_\alpha(\mathbf{r})$ es la densidad de los núcleos tipo α del disolvente (o electrolito), $V(\mathbf{r})$ es el potencial externo generado por los núcleos del soluto y $V_\alpha(\mathbf{r})$ es el potencial externo al que están sujetos los núcleos tipo α , la dependencia en la temperatura se omite para simplificar la notación. El funcional $\tilde{A}_{JDFT} [\rho(\mathbf{r}), \{\rho_\alpha(\mathbf{r})\}]$ es universal e independiente de los potenciales externos $V(\mathbf{r})$ y $V_\alpha(\mathbf{r})$ y se separa en dos términos para definir las aproximaciones necesarias para generar ecuaciones de trabajo,

$$\tilde{A}_{JDFT} [\rho(\mathbf{r}), \{\rho_\alpha(\mathbf{r})\}] = A_{HKM} [\rho(\mathbf{r})] + \tilde{A}_{diel} [\rho(\mathbf{r}), \{\rho_\alpha(\mathbf{r})\}]. \quad (5)$$

El funcional $A_{HKM} [\rho(\mathbf{r})]$ es el funcional de Hohenberg-Kohn-Mermin (HKM) del soluto³³ y $\tilde{A}_{diel} [\rho(\mathbf{r}), \{\rho_\alpha(\mathbf{r})\}]$ es el funcional que depende de las densidades promedio de los núcleos del disolvente y no de configuraciones instantáneas; este término también contiene a las contribuciones soluto-disolvente relacionadas con la densidad electrónica y a las densidades promedio del disolvente. Considerando que el líquido no está sujeto a ningún potencial externo (salvo desde luego la presencia del soluto) se puede establecer un esquema de minimización sobre las densidades promedio del disolvente de la siguiente forma:

$$A_{JDFT} [\rho(\mathbf{r})] = \min_{\{\rho_\alpha(\mathbf{r})\}} \tilde{A}_{JDFT} [\rho(\mathbf{r}), \{\rho_\alpha(\mathbf{r})\}] \quad (6)$$

$$A_{diel} [\rho(\mathbf{r})] = \min_{\{\rho_\alpha(\mathbf{r})\}} \tilde{A}_{diel} [\rho(\mathbf{r}), \{\rho_\alpha(\mathbf{r})\}] \quad (7)$$

Los procesos de minimización establecidos en las ecuaciones 6 y 7 son parte del proceso de minimización conjunto establecido en la ecuación 4.

Existen diversas aproximaciones para tratar el término $A_{diel}[\rho(\mathbf{r})]$. La primera aproximación consiste en dar un tratamiento cuántico solo al soluto; de esta forma, las densidades promedio de los núcleos del disolvente se obtienen de un formalismo basado en la mecánica clásica. Existe una serie de aproximaciones que implican diversos niveles de tratamiento para el líquido que van desde modelos de funcionales de la densidad para líquidos hasta los modelos de disolvente continuo.⁴ Como ejemplo se puede mencionar el caso de un electrolito de modelo continuo; en este caso, la ecuación que acopla al soluto y al disolvente es de la forma de la ecuación de Poisson-Boltzmann linealizada con algunas modificaciones:

$$-\nabla \cdot (\varepsilon_b s_{cav}(\mathbf{r}) \nabla \phi(\mathbf{r})) + \kappa^2 s_{cav}(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) = 4\pi \rho_{el}(\mathbf{r}), \quad (8)$$

en esta ecuación $\phi(\mathbf{r})$ es el potencial electrostático del sistema conjunto (soluto-disolvente), $\rho_{el}(\mathbf{r}) = \rho(r) + \rho_{nuc}(r)$, es la densidad total de carga del soluto que incluye a los electrones y a los núcleos; $\kappa = \sqrt{4\pi \sum_i N_i Z_i^2 / T}$ es el inverso de la longitud de apantallamiento de Debye en el vacío para un conjunto de iones $\{N_i\}$ con cargas $\{Z_i\}$; ε_b es la constante dieléctrica en el bulto del disolvente; la función $s_{cav}(\mathbf{r})$ define la forma de la cavidad y modula la respuesta del dieléctrico y de los iones, su valor varía entre cero para la región del soluto y uno para el bulto del disolvente. Como el sistema completo (soluto más disolvente) debe satisfacer condiciones periódicas y ser neutro; al nivel de este modelo de acoplamiento esta condición implica que se cumple la condición de conservación

$$\int d\mathbf{r} \frac{\kappa^2}{4\pi} s_{cav}(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r} \rho_{el}(\mathbf{r}). \quad (9)$$

Es posible demostrar que la condición anterior implica que el nivel de referencia para el potencial electrostático es el del electrón en el seno del disolvente (electrón solvatado)⁷ por lo que puede referirse directamente al electrodo normal de hidrógeno de acuerdo a lo establecido por Trassati.³⁴ Por otro lado, también la condición anterior implica que la respuesta del electrolito compensa cualquier carga extra que pueda tener el soluto al modificarse la densidad electrónica del mismo; lo anterior es crucial cuando se trabaje en el esquema donde el potencial químico es una variable independiente. En este caso la forma del funcional $A_{diel}[\rho(\mathbf{r})]$ queda como

$$A_{diel}[\rho(\mathbf{r})] = A_{acopla}[\rho(\mathbf{r}), \phi(\mathbf{r}) \{\rho(\mathbf{r})\}] + A_{cav}[s_{cav}(\mathbf{r}), \{\rho(\mathbf{r})\}]. \quad (10)$$

El primer término del lado derecho de la ecuación anterior toma en cuenta las interacciones coulómbicas amortiguadas por el apantallamiento del dieléctrico

entre el disolvente y el soluto; el segundo término es el de cavitación; en la Ecuación 10 las llaves indican una dependencia implícita.

La versión de Kohn-Sham para el funcional $A_{HKM}[\rho(\mathbf{r})]$ de la ecuación 5 se puede escribir como,

$$A_{HKM}[\rho(\mathbf{r})] = A_{ni}[\rho(\mathbf{r})] + E_H[\rho(\mathbf{r})] + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] \quad (11)$$

donde $E_H[\rho(\mathbf{r})]$ es la energía Coulómbica de campo promedio de los electrones y $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$ es la energía de intercambio y correlación de los electrones definida en congruencia con el término de la energía libre de partículas no interactuantes,

$$A_{ni}[\rho(\mathbf{r})] = \min_{\{\psi(\mathbf{r}), f_i\} \rightarrow \rho(\mathbf{r})} \sum_i \left(\frac{f_i}{2} \int d\mathbf{r} |\nabla \psi_i(\mathbf{r})|^2 - TS(f_i) \right), \quad (12)$$

este término incluye a la energía cinética y a la entropía de partículas no interactuantes. La entropía tiene la forma $S(f) = -f \ln f - (1-f) \ln(1-f)$ y las ocupaciones están dadas por,

$$f_i = \frac{1}{1 + \exp \frac{\epsilon_i - \mu}{T}}. \quad (13)$$

La densidad electrónica tiene la forma,

$$\sum_i f_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2 = \rho(\mathbf{r}). \quad (14)$$

Bajo este esquema, las ecuaciones a resolver autoconsistentemente, si se incluye la descripción del disolvente, son

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) + V_{KS}(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi(\mathbf{r}) \quad (15)$$

en donde

$$V_{KS}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r})} (E_H[\rho(\mathbf{r})] + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] + A_{diel}[\rho(\mathbf{r})]). \quad (16)$$

La solución de las ecuaciones de KS se realiza imponiendo la condición de construcción para la densidad (ecuación 14) y fijando el número de electrones, por medio de un multiplicador de Lagrange que es igual al potencial químico, μ .

En el caso de la formulación donde se utiliza el Gran Potencial en lugar de la energía libre de Helmholtz, es necesario utilizar la transformada de Legendre de la energía libre de Helmholtz respecto al número de electrones: $\Omega = A - \mu N$. Por lo mismo, la restricción sobre el número de electrones se transforma en un término adicional en el funcional que tiene la forma $-\mu \sum_i f_i$.

En este nuevo formalismo, el valor del potencial químico es una cantidad que se fija durante el proceso de minimización del Gran Potencial. Se debe mencionar que en este trabajo se empleará un funcional $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$ convencional perteneciente a la Aproximación de Gradientes Generalizados (GGA). En la Figura 1 se presenta un diagrama con los dos esquemas autoconsistentes que se utilizan en la JDFT.

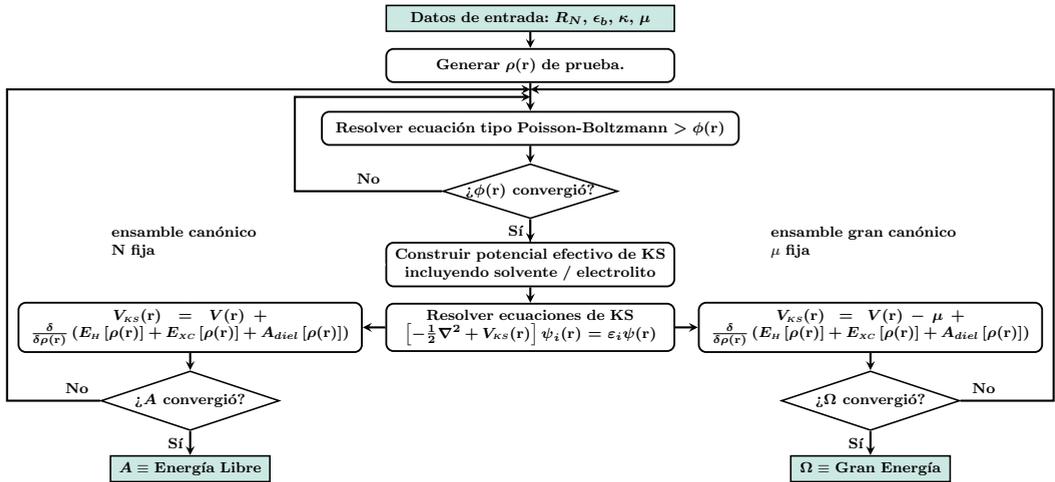


Figura 1: Esquema que representa los dos ensambles en los cuales se puede realizar el cálculo empleando la JDFT: a número de electrones fijo (canónico) y a potencial químico fijo (gran canónico).

2.4. MODELO DE DISOLVENTE

La mayor parte de las reacciones químicas se llevan a cabo en disolución y a su vez el disolvente tiene un papel importante al impactar en la cinética y termodinámica de la reacción.

Los efectos del disolvente pueden tratarse de manera explícita, implícita o de manera combinada. En el caso de tratarlos explícitamente, se obtiene una descripción detallada de éste al incluir en el cálculo varias de sus moléculas, sin embargo, este procedimiento tiene sus limitaciones ya que cada molécula de agua explícita agrega grados de libertad al cálculo lo que lo vuelve más demandante computacionalmente. Es con el objetivo de disminuir esta complejidad que han surgido varias aproximaciones para describir al disolvente implícitamente.

El modelo del Medio Continuo Polarizable (PCM por sus siglas en inglés) comprende teorías simplificadas que consideran las interacciones entre el soluto y el líquido colocando al sistema electrónico inmerso en un dieléctrico continuo sin estructura que simula los efectos de solvatación generando una cavidad cuya forma y tamaño pueden ser descritos de varias maneras. Dentro de la cavidad, la distribución de carga del soluto polariza al continuo y éste a su vez redistribuye la carga del soluto.³⁵

En el presente trabajo se emplea el modelo de solvatación continuo llamado CANDLE¹⁴ (Charge-Asymmetric Nonlocally Determined Local-Electric Response), el cual toma en cuenta la asimetría en la solvatación de aniones y cationes ajustando el tamaño de la cavidad que a su vez depende del campo eléctrico local generado por la densidad del soluto. Con sólo tres parámetros por disolvente, este modelo se elige porque está diseñado para tratar con solutos cargados positiva y negativamente, como es el caso de las superficies de óxidos metálicos en este trabajo.

2.4.1. PCM

El modelo de disolvente se puede definir en el contexto de la JDFT aproximando el funcional de energía libre del sistema electrónico solvatado (\tilde{A}_{JDFT}) de la siguiente manera:

$$\tilde{A}_{JDFT}[\rho(\mathbf{r}), \{\rho_\alpha(\mathbf{r})\}] = \underbrace{A_{HKM}[\rho(\mathbf{r})]}_{\text{soluto}} + \underbrace{\Phi_{liq}[\{\rho_\alpha(\mathbf{r})\}]}_{\text{líquido/electrolito}} + \underbrace{\Delta A[\rho(\mathbf{r}), \{\rho_\alpha(\mathbf{r})\}]}_{\text{acoplamiento}} \quad (17)$$

donde $A_{HKM}[\rho(\mathbf{r})]$ es el funcional de Hohenberg-Kohn-Mermin^{33,36} del soluto que depende de la densidad electrónica, $\Phi_{liq}[\{\rho_\alpha(\mathbf{r})\}]$ es el funcional exac-

to de energía libre del líquido que depende de las densidades promedio de los núcleos del disolvente y $\Delta A[\rho(\mathbf{r}), \{\rho_\alpha(\mathbf{r})\}]$ es la energía libre que captura las interacciones soluto-disolvente.

Cada uno de los términos de la Ecuación 17 se pueden aproximar de diferentes maneras. Bajo la formulación de Kohn-Sham³⁷, el primer término del lado derecho se puede aproximar con diferentes niveles de teoría para la energía de intercambio y correlación. Para el segundo término se puede emplear un funcional de la densidad para líquidos clásicos y el último término es posible separarlo identificando las contribuciones atribuidas a efectos como la interacción electrostática de campo promedio y un remanente que es dominado por la repulsión electrónica y las interacciones de dispersión. Se puede definir el funcional $A_{diel}[\rho(\mathbf{r})]$ como la suma de estos últimos dos términos:

$$A_{diel}[\rho(\mathbf{r})] \equiv \Phi_{liq}[\{\rho_\alpha(\mathbf{r})\}] + \Delta A[\rho(\mathbf{r}), \{\rho_\alpha(\mathbf{r})\}]. \quad (18)$$

En la Ecuación 18 se pueden identificar las distintas contribuciones si se separa el funcional de la siguiente manera:

$$A_{diel}[\rho(\mathbf{r})] = A_\varepsilon[s_{cav}(\mathbf{r}), \varepsilon(\mathbf{r})] + A_\kappa[s_{cav}(\mathbf{r}), \{\rho_\alpha(\mathbf{r})\}] + \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{\rho_{liq}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \left(\rho_{el}(\mathbf{r}) + \frac{\rho_{liq}(\mathbf{r})}{2} \right) + A_{cav}[s_{cav}(\mathbf{r})] + A_{disp}[s_{cav}(\mathbf{r})] \quad (19)$$

donde $A_\varepsilon[s_{cav}(\mathbf{r}), \varepsilon(\mathbf{r})]$ es el funcional de energía libre que captura la respuesta dieléctrica que corresponde a la interacción electrostática de un fluido conformado por moléculas neutras, mientras que $A_\kappa[s_{cav}(\mathbf{r}), \{\rho_\alpha(\mathbf{r})\}]$ representa la contribución a la energía libre de los iones del electrolito si es que se encuentran presentes en la disolución. Las densidades de las moléculas y los iones del disolvente están modulados por la función que determina la cavidad, $s_{cav}(\mathbf{r})$, que a su vez está determinada por la densidad electrónica, $\rho(\mathbf{r})$.

El tercer término del lado derecho de la Ecuación 19 es la interacción electrostática de campo promedio de la carga de enlace del líquido, $\rho_{liq}(\mathbf{r})$, consigo mismo y con la densidad de carga total del sistema electrónico, $\rho_{el}(\mathbf{r})$. Donde $\rho_{liq}(\mathbf{r}) \equiv \rho_\varepsilon(\mathbf{r}) + \rho_\kappa(\mathbf{r})$ es la suma de la contribución de la carga asociada a la respuesta dieléctrica, $\rho_\varepsilon(\mathbf{r})$, y a la contribución iónica, $\rho_\kappa(\mathbf{r})$, mientras que $\rho_{el}(\mathbf{r}) \equiv \rho(\mathbf{r}) + \rho_{nuc}(\mathbf{r})$ es la suma de la densidad electrónica y de la densidad de los núcleos del soluto, respectivamente. Los últimos dos términos de la Ecuación 19 dependen de la función de la cavidad y son lo que capturan los efectos de la cavitación, $A_{cav}[s_{cav}(\mathbf{r})]$, y la dispersión, $A_{disp}[s_{cav}(\mathbf{r})]$, de la interacción

soluto-disolvente.

El modelo PCM en su aproximación de respuesta lineal considera que los efectos de las respuestas iónica y dieléctrica del líquido son lineales y locales, por lo que el momento dipolar de la molécula del disolvente, ρ_{mol} , interactuando con el potencial electrostático total, $\phi(\mathbf{r})$, es mucho más pequeño que la temperatura ($\rho_{mol}|\nabla\phi(\mathbf{r})| \ll k_B T$) y que la respuesta iónica es aproximadamente lineal cuando $Z|\phi(\mathbf{r})| \ll k_B T$, donde Z es la carga del ion y k_B es la constante de Boltzmann. Con lo anterior se obtiene:

$$A_\varepsilon + A_\kappa \approx \frac{1}{4\pi} \int d\mathbf{r} s_{cav}(\mathbf{r}) \left[(\varepsilon_b - 1) \frac{|\nabla\phi(\mathbf{r})|^2}{2} + \kappa^2 \frac{\phi^2(\mathbf{r})}{2} \right] \quad (20)$$

con la correspondiente densidad de carga de enlace:

$$\rho_{liq}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi} [(\varepsilon_b - 1)\nabla \cdot (s_{cav}(\mathbf{r})\nabla\phi(\mathbf{r})) - \kappa^2 s_{cav}(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r})] \quad (21)$$

donde $\kappa \equiv \sqrt{4\pi \sum N_i Z_i^2 / T}$ es el inverso de la longitud de apantallamiento de Debye en el vacío.

La ecuación de Euler-Lagrange para este funcional en su forma simplificada de respuesta lineal en términos de la variable independiente $\phi(\mathbf{r})$, adquiere la forma de la ecuación modificada de Poisson-Boltzman (o ecuación de Helmholtz en los casos que hay presente electrolito y $\kappa \neq 0$)

$$\nabla^2\phi(\mathbf{r}) + (\varepsilon_b - 1)\nabla \cdot (s_{cav}(\mathbf{r})\nabla\phi(\mathbf{r})) - \kappa^2 s_{cav}(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r}) = -4\pi\rho_{el}(\mathbf{r}). \quad (22)$$

Finalmente sustituyendo las Ecuaciones 19 a 21 y el potencial electrostático que es solución de la Ecuación 22 se obtiene el valor al equilibrio del funcional A_{diel} en el límite de respuesta lineal:

$$A_{diel}[s_{cav}(\mathbf{r}), \phi(\mathbf{r})] = A_{cav}[s_{cav}(\mathbf{r})] + A_{disp}[s_{cav}(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \rho_{el}(\mathbf{r}) \left(\phi(\mathbf{r}) - \int d\mathbf{r}' \frac{\rho_{el}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \quad (23)$$

por lo que bajo esta aproximación, A_{diel} es un funcional del potencial electrostático total y de la función de forma de la cavidad.

De manera general, lo anteriormente descrito corresponde a un PCM que incluye los efectos de un electrolito. El modelo de CANDLE retoma el modelo de solvatación SaLSA³⁸ (Spherically Averaged Liquid Suceptibility) donde son parecidas la determinación de la forma de la cavidad y las energías de dispersión, con

algunas modificaciones del funcional de dispersión para mejorar la generalización a disolventes que no tengan moléculas esféricas.

2.4.2. CANDLE

El modelo antecesor a CANDLE, SalSA, define la función de la forma de la cavidad de la siguiente manera:

$$s_{cav}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \ln \frac{\rho_{liq}^0(r) * \rho(\mathbf{r})}{\bar{\rho}_c} \quad (24)$$

donde $\rho_{liq}^0(r)$ es un promedio esférico de la densidad electrónica de una molécula de disolvente definida como

$$\rho_{liq}^0(\mathbf{r}) = \int \frac{d\hat{\rho}}{4\pi} \rho_{liq}(\mathbf{r}\hat{\rho}) \quad (25)$$

y $\rho_{liq}(\mathbf{r})$ es la densidad electrónica de una molécula del líquido y $\hat{\rho}$ es un vector unitario. * denota la convolución $(f * g) \equiv \int d(\mathbf{r}') f(\mathbf{r} - \mathbf{r}') g(\mathbf{r}')$.

La densidad crítica, $\bar{\rho}_c$, representa el “punto medio” de la función $s_{cav}(\mathbf{r})$ y es un valor que se determina por la función

$$\bar{\rho}(R_{ij}) = \int d\mathbf{r} \rho_i(\mathbf{r}) \rho_j(\mathbf{r}) \quad (26)$$

y que da $\bar{\rho}_c = 1.42 \times 10^{-3} a_0^{-3}$, el cual es un valor ajustado que rescata en promedio la separación de los iones. Este valor es una constante, independiente del disolvente e insensible a la elección de la aproximación usada para el funcional de intercambio y correlación. El error relativo RMS para R_{ij} comparado con $R_i + R_j$ es del 8.1%, 8.3% y 9.9% para la aproximación de densidad local, el funcional PBE y Hartree-Fock respectivamente.³⁸

La idea de parametrizar la distancia de mayor acercamiento para dos átomos que interactúan sin formar un enlace químico, es que el borde que separa al soluto del disolvente sea representado por un funcional que define la forma de la cavidad, cuya variación es suave entre el vacío ($s_{cav}(\mathbf{r}) = 0$) y el bulto del disolvente ($s_{cav}(\mathbf{r}) = 1$).

El modelo de solvatación CANDLE hace una modificación para la expresión de la forma de la cavidad definida en la Ecuación 24 agregando un término extra que depende del campo eléctrico generado por la densidad total del soluto;

ajusta la densidad electrónica crítica para tomar en cuenta la asimetría de la solvatación

$$s_{cav}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[\ln \frac{Z_{val} \bar{\rho}(\mathbf{r})}{\bar{\rho}_c} - \operatorname{sign}(\rho_{cav}(\mathbf{r})) \times f_{sat}(|\rho_{cav}(\mathbf{r})| \hat{e}_{\nabla \bar{\rho}} \cdot \nabla \hat{K} \bar{\rho}_{el}(\mathbf{r})) \right] \quad (27)$$

con $f_{sat}(x)$ la cual es una función a la cual se le imponen ciertas condiciones y en lugar de emplear densidades atómicas esféricas, $\rho_{liq}^0(\mathbf{r})$, se reemplaza la densidad electrónica del disolvente con un modelo Gaussiano

$$\rho_{liq}^0(\mathbf{r}) \equiv Z_{val} w_{liq}(\mathbf{r}); \quad (28)$$

$$w_{liq}(\mathbf{r}) \equiv \frac{1}{(\sigma_{liq} \sqrt{2\pi})^3} \exp \left\{ \frac{-r^2}{2\sigma_{liq}^2} \right\} \quad (29)$$

donde Z_{val} es el número de electrones de valencia de la molécula de disolvente y el ancho de la Gaussiana, σ_{liq} es seleccionada de tal forma que el traslape de las densidades de dos moléculas de disolvente no enlazantes cruce el valor umbral $\bar{\rho}_c$ en donde la separación sea dos veces el radio de van der Waals, R_{vdW} del disolvente, por lo que

$$(\bar{\rho}_{liq}^0 * \bar{\rho}_{liq}^0)(2R_{vdW}) = \frac{Z_{val}^2}{(2\sigma_{liq} \sqrt{\pi})^3} \exp \left\{ \frac{-R_{vdW}^2}{\sigma_{liq}^2} \right\} = \bar{\rho}_c. \quad (30)$$

Esta nueva definición de la densidad electrónica de la molécula del disolvente, genera expresiones para definir densidades ponderadas tanto para la densidad electrónica $\bar{\rho}(\mathbf{r}) \equiv w_{liq}(\mathbf{r}) * \rho(\mathbf{r})$, como para la densidad electrónica total, $\bar{\rho}_{el}(\mathbf{r}) \equiv w_{liq}(\mathbf{r}) * \rho_{el}(\mathbf{r})$. Son estas definiciones las que se emplean en la Ecuación 27 para definir la forma de la cavidad en este modelo de disolvente.

El término $\hat{K} \bar{\rho}_{el}(\mathbf{r}) = \int d(\mathbf{r}') \frac{\bar{\rho}_{el}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}$ es el potencial electrostático generado por la densidad de carga total del soluto, pesada por la densidad gaussiana del disolvente, y $\hat{e}_{\nabla \bar{\rho}}$ es el vector unitario en la dirección del gradiente de la densidad electrónica, $\nabla \bar{\rho}$, que es paralela a la dirección normal de la cavidad. De esta forma $\nabla \hat{K} \bar{\rho}_{el}(\mathbf{r})$ es el negativo del campo eléctrico debido al soluto promediado espacialmente por la convolución.

Es posible reescribir la Ecuación 27 de la siguiente forma

$$s_{cav}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \ln \left\{ \frac{Z_{val} \bar{\rho}(\mathbf{r})}{\bar{\rho}_c^{eff}} \right\} \quad (31)$$

empleando $\bar{\rho}_c^{eff} = \bar{\rho}_c e^{sign(\rho_{cav})f_{sat}(x)}$ donde el argumento $f_{sat}(x)$ es proporcional al campo eléctrico local generado por el soluto y promediado espacialmente por la convolución con la densidad del soluto. Usando la convención electrostática, el campo electrostático es negativo para regiones positivas (tipo catiónico) y positivo para regiones negativas (tipo aniónico); este campo eléctrico está proyectado en la dirección saliente de la cavidad en cada punto \mathbf{r} , con $x \equiv |\rho_{cav}(\mathbf{r})| \hat{e}_{\nabla \bar{\rho}} \cdot \nabla \hat{K} \bar{\rho}_{el}(\mathbf{r})$ que se puede considerar como una medida del carácter aniónico local del soluto.

Se sabe que en los modelos de disolvente implícito, los parámetros ajustados empíricamente requieren de valores de un orden de magnitud mayor para aniones que los que se usan para parametrizar cationes y especies neutras, por lo que se imponen las siguientes condiciones para $f_{sat}(x)$:

1. Para reproducir la similitud entre parámetros para cationes y neutro $f_{sat}(x) = 0$ con $x < 0$.
2. Para $x > 0$, es decir para regiones aniónicas, $f_{sat} \sim D_{sat}$ para valores grandes de x de tal forma que la modulación de $\bar{\rho}_c^{eff}$ esté limitada al factor $e^{D_{max}}$. Se establece que $D_{max} = 3$ lo cual es suficiente para cubrir los cambios en los parámetros, tal como se ha observado en los ajustes de otros modelos de solvatación.
3. $f_{sat}(x)$ debe ser continua y diferenciable.

Bajo estas condiciones se selecciona la función

$$f_{sat}(x) = D_{max} \begin{cases} 0, & x \leq 0 \\ \tanh x^2, & x > 0. \end{cases} \quad (32)$$

El valor de $\bar{\rho}_c^{eff}$ representa el valor del traslape de las densidades del soluto y del disolvente que se ubica en la parte media de la función de la cavidad, que es la frontera entre el soluto y el disolvente. El tamaño de la cavidad va a crecer o a decrecer de acuerdo a esta cantidad, cuyo valor absoluto modula la dependencia de la respuesta a la cavidad con el campo eléctrico del soluto y su signo define si ésta se expande o se contrae.

Finalmente el parámetro ρ_{cav} determina la sensibilidad de la cavidad al campo eléctrico generado por el soluto. Cabe destacar que la separación del signo y de la magnitud de ρ_{cav} en la Ecuación 27 tiene como objetivo que la corrección

en la asimetría de la carga se aplique siempre a zonas aniónicas más que a las catiónicas.

Para la respuesta de los iones, el modelo de CANDLE emplea la función de forma dieléctrica, $s'_\epsilon(\mathbf{r})$, definida por la expresión

$$s'_\epsilon(\mathbf{r}) = (w_\eta * s_{cav})(\mathbf{r}) \quad (33)$$

donde $w_\eta(\mathbf{r}) \equiv \frac{\delta(r-\eta)}{4\pi\eta^2}$. Esta función, mediante un parámetro ajustable η , modula la transición espacial soluto-disolvente moviendo el centro de la cavidad más cerca del soluto que la descrita por la Ecuación 27. Por lo que en el modelo CANDLE, la función de forma de la cavidad $s_{cav}(\mathbf{r})$ es sustituida por $s'_\epsilon(\mathbf{r})$ en las Ecuaciones 20 a 23.

La energía de interacción de dispersión soluto-disolvente se evalúa mediante la siguiente expresión

$$\begin{aligned} A_{disp}[s_{cav}(\mathbf{r})] = & -\sqrt{C_{6eff}} N_{bulk} \sum_i \int d\mathbf{r} (w_{liq} * s_{cav})(\mathbf{r}) \\ & \times \frac{\sqrt{C_{6i}}}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}|^6} f_{dmp} \left(\frac{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}|}{R_{0i}} \right) \end{aligned} \quad (34)$$

donde C_{6i} y R_{0i} son los parámetros del modelo DFT-D2 de Grimme³⁹ para el átomo i del soluto en la posición \mathbf{R}_i , y f_{dmp} es la función de amortiguamiento de corto alcance. N_{bulk} es la densidad de número de bulto del disolvente. Para representar el disolvente y generalizar a moléculas no esféricas, se emplea una distribución de osciladores polarizables dada por $w_{liq}(\mathbf{r})$ con $\sqrt{C_{6eff}}$ un parámetro empírico que representa un coeficiente de dispersión efectivo para cada uno, siendo $s_{cav}(\mathbf{r})$ la función que modula esta distribución.

La contribución relacionada con la formación de la cavidad se describe tomando en cuenta los límites para cavidades pequeñas, gotas pequeñas y que se reproduzca la tensión superficial del bulto σ_{bulk} en interfaces planas. Con lo anterior se obtiene un comportamiento apropiado en situaciones de curvatura positiva, negativa y de valor cero, lo cual se describe con el modelo:

$$\begin{aligned} A_{cav}[s_{cav}(\mathbf{r})] = & p \int d\mathbf{r} (1 - \bar{s}(\mathbf{r})) + N_{bulk} T \int d\mathbf{r} \bar{s}(\mathbf{r}) (1 - \bar{s}(\mathbf{r})) \left[\bar{s}(\mathbf{r}) + (1 - \bar{s}(\mathbf{r})) \gamma \right. \\ & \left. + 15 \bar{s}(\mathbf{r}) (1 - \bar{s}(\mathbf{r})) \left(\frac{\sigma_{bulk}}{N_{bulk} T R_{vdW}} - \frac{1 + \gamma}{6} \right) \right] \end{aligned} \quad (35)$$

donde p y T son la presión y temperatura del fluido, con $\gamma \equiv \ln \frac{N_{bul}kT}{p_{vap}} - 1$ y p_{vap} la presión de vapor del disolvente. En este modelo, el término $\bar{s}(\mathbf{r}) = (w_{vdW} * s_{cav})(\mathbf{r})$ es una convolución de la función de forma de la cavidad con una función de peso esférica, $w_{vdW}(\mathbf{r}) = \delta(r - \sigma_{vdW})/4\pi\sigma_{vdW}^2$ que emplea como radio del disolvente $\sigma_{vdW} = 2R_{vdW}$.

El modelo dado por la Ecuación 35, no tiene parámetros ajustables y describe la energía asociada a la formación de una cavidad con forma arbitraria, restringida por datos experimentales propios del disolvente. Por esta razón, CANDLE tiene tres parámetros que deben ser especificados por disolvente: la asimetría de carga p_{cav} , el radio electrostático η y el coeficiente efectivo de dispersión $\sqrt{C_{eff}}$.

Finalmente, la integral en todo el espacio de la ecuación modificada de Poisson-Boltzmann (Ecuación 22) da lugar a la siguiente condición

$$\int d\mathbf{r} \kappa^2 s_{cav}(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) = 4\pi(Q_{el} - Q_N) \quad (36)$$

donde Q_{el} y Q_N son las cargas totales de electrones y núcleos. El lado izquierdo de la Ecuación 36 es el negativo de la carga de enlace total en el líquido, mientras que el lado derecho es la carga total en el soluto. Por lo que la presencia de apantallamiento iónico, $\kappa \neq 0$, compensa automáticamente cualquier carga en el soluto y hace que el sistema completo sea neutro, lo cual es importante para los cálculos en condiciones periódicas.

Para que dos potenciales electrostáticos que difieren por una constante C sean solución de la Ecuación 22, tienen que cumplir que

$$C \int d\mathbf{r} \kappa^2 s_{cav}(\mathbf{r}) = 0 \quad (37)$$

lo que implica que $C = 0$ ya que $\kappa \neq 0$ y por construcción la integral de $s_{cav}(\mathbf{r})$ es diferente de cero. Esto significa que la presencia de apantallamiento iónico elimina la indeterminación de $\phi(\mathbf{r})$ por una constante aditiva, fijando una referencia absoluta. Se puede probar que el potencial electrostático decae a cero de forma exponencial dentro del fluido lejos del sistema electrónico, donde $\rho_{el}(\mathbf{r}) = 0$ por lo que el cero de $\phi(\mathbf{r})$ no es arbitrario sino que corresponde a la energía de un electrón solvatado en el seno del disolvente.⁷

La referencia absoluta del potencial electrostático permite tener una referencia absoluta para los eigenvalores de los estados electrónicos de Kohn-Sham. Asimismo, esto significa que el potencial químico, μ , que se impone en los cálculos

y determina las ocupaciones electrónicas, también se encuentra alineado con la misma referencia. Se pueden colocar los valores en una misma escala empleando el valor experimental de la posición absoluta del electrodo estándar de hidrógeno relativa al nivel de vacío, $\mu_{SHE} = -4.44$, eV o el obtenido para el modelo de disolvente, en el caso de CANDLE, $\mu_{SHE} = -4.66$ eV.¹⁴ Este último se muestra en la Figura 2 y se obtuvo a partir de una calibración teórica que realizó Sundararaman y colaboradores¹⁴ y la cual consiste en contrastar los valores teóricos y experimentales de los potenciales de carga cero para superficies metálicas solvatadas, esto minimiza errores sistemáticos provenientes del modelo de disolvente.⁴

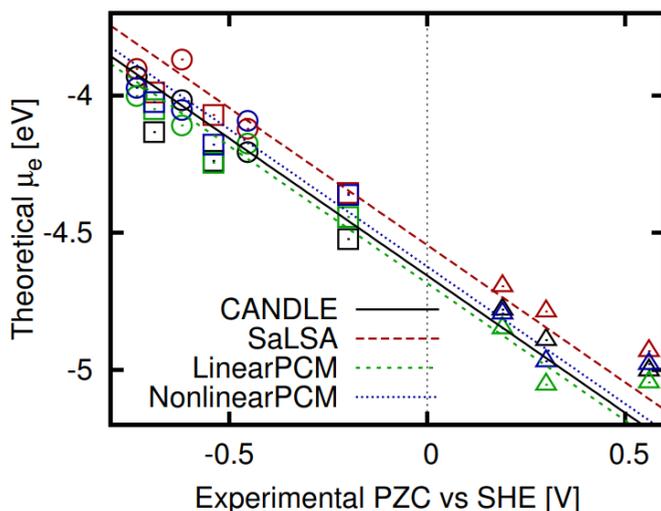


Figura 2: Correlación del potencial químico electrónico teórico con el potencial de carga cero experimental (relativo al SHE) para varios modelos de disolvente. Los resultados son para superficies cristalinas de cobre (cuadros), plata (triángulos) y oro (círculos) con orientaciones 111, 100 y 110 de izquierda a derecha. Figura obtenida de Sundararaman et al.¹⁴ Disolvente Lineal y No lineal tomados de Gunceler et al.³⁵

2.5. REACTIVIDAD QUÍMICA EN EL ENSAMBLE GRAN CANÓNICO

Dentro del marco de la DFT existe la teoría del funcional de la densidad conceptual (CDFT por sus siglas en inglés), la cual es la extracción de conceptos y principios químicamente relevantes de la DFT. De esta manera se han identificado conceptos químicos ya establecidos intuitivamente con variables fundamentales de la DFT, como por ejemplo la electronegatividad y la dureza química. Además, se han podido derivar nuevos conceptos del tipo global y local, que contienen información relevante acerca de la respuesta de una especie química cuando interactúa con otras.^{29,40}

La densidad electrónica, $\rho(\mathbf{r})$, contiene toda la información del sistema en su estado basal, y se encuentra relacionada de manera unívoca al potencial externo, $v(\mathbf{r})$, a través de los teoremas de Hohenberg-Kohn.⁴¹ Dado que $\rho(\mathbf{r})$ posee la información, la reactividad química se verá reflejada en perturbaciones a esta cantidad.⁴² Sin embargo, definir la reactividad química como derivadas de la energía respecto del número de electrones o del potencial químico, limita la descripción de la reactividad de la especie química a un cambio global. No obstante, en una reacción química la densidad electrónica sufre una perturbación local que origina una respuesta no local, por ello surgen derivadas de orden superior.⁴³

En la CDFT existen índices globales y locales de reactividad de especies químicas ya sean moléculas o superficies. A través de estas funciones de respuesta se puede describir como la estructura electrónica de la especie química será afectada por la presencia de otro reactivo.⁴⁰ Los índices globales indican la reactividad del sistema completo mientras que los índices locales dan información acerca de un sitio o región específica dentro sistema, lo que implica poder conocer en qué región del espacio es más probable que se lleven a cabo interacciones con otras especies químicas. Los índices no locales proveen información de la perturbación de la densidad electrónica en un punto del espacio la cual impacta en todos los puntos del espacio a la propiedad local, por lo que se emplean para estudiar la reactividad de los enlaces químicos.

El ensamble a temperatura finita (T), en el cual se desarrolla este trabajo, es el gran canónico, donde el funcional Ω (gran potencial) se define como:

$$\Omega[\mu, v(\mathbf{r})] = A - N\mu \quad (38)$$

cuyas variables naturales son el potencial químico y el potencial externo.

La energía como función del número de electrones a $T = 0$, se comporta como líneas rectas que conectan con números enteros de N .⁴⁴ Empleando un modelo de tres estados compuesto de los sistemas con $N_0 - 1$, N_0 y $N_0 + 1$ electrones en su estado basal y definiendo la parte fraccionaria del número de electrones como $\omega = \langle N \rangle - N_0$, la energía promedio del ensamble ($\langle E \rangle$) queda definida como :

$$\langle E \rangle = \begin{cases} (1 + \omega)E_{N_0} - \omega E_{N_0-1}, & \text{para } 0 \geq \omega \geq -1 \\ (1 - \omega)E_{N_0} - \omega E_{N_0+1}, & \text{para } 0 \leq \omega \leq +1. \end{cases} \quad (39)$$

La densidad electrónica promedio del ensamble ($\langle \rho(\mathbf{r}) \rangle$) en función de $\langle N \rangle$ también se comporta como líneas rectas que conectan los valores enteros:

$$\langle \rho(\mathbf{r}) \rangle = \begin{cases} (1 + \omega)\rho_{N_0}(\mathbf{r}) - \omega\rho_{N_0-1}(\mathbf{r}), & \text{para } 0 \geq \omega \geq -1 \\ (1 - \omega)\rho_{N_0}(\mathbf{r}) - \omega\rho_{N_0+1}(\mathbf{r}), & \text{para } 0 \leq \omega \leq +1. \end{cases} \quad (40)$$

El potencial químico electrónico (μ_e) y la función de Fukui⁴⁵ ($f_e(\mathbf{r})$) son primeras derivadas de $\langle E \rangle$ y de $\langle \rho(\mathbf{r}) \rangle$ respecto de $\langle N \rangle$, respectivamente. Ambas derivadas darán como resultado funciones escalón:

$$\mu_e = \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \langle N \rangle} \right)_{T, \nu(\mathbf{r})} = \begin{cases} \mu_e^- = -IP & \text{para } 0 > \omega > -1 \\ \mu_e^+ = -EA & \text{para } 0 < \omega < +1, \end{cases} \quad (41)$$

donde μ_e^- es la derivada por la izquierda y μ_e^+ es la derivada por la derecha, las cuales no son iguales ya que los sistemas presentan una respuesta diferente a la ganancia o pérdida de carga. IP y EA son el potencial de ionización y la afinidad electrónica, respectivamente.

$$f_e(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle}{\partial \langle N \rangle} \right)_{T, \nu(\mathbf{r})} = \begin{cases} f_e^- = \rho_{N_0}(\mathbf{r}) - \rho_{N_0-1}(\mathbf{r}) & \text{para } 0 > \omega > -1 \\ f_e^+ = \rho_{N_0+1}(\mathbf{r}) - \rho_{N_0}(\mathbf{r}) & \text{para } 0 < \omega < +1, \end{cases} \quad (42)$$

donde $f_e^-(\mathbf{r})$ es la derivada por la izquierda y describe a los sitios en la molécula donde pueden ocurrir los ataques electrofílicos, mientras que $f_e^+(\mathbf{r})$ es la derivada por la derecha y describe los sitios dentro de la molécula donde pueden llevarse a cabo los ataques nucleofílicos.

La dureza (η_e) y descriptor dual ($\Delta f_e(\mathbf{r})$) son las derivadas de las Ecuaciones 41 y 42 respecto de $\langle N \rangle$. Estos índices de reactividad son derivadas de una función escalón por lo que en su expresión hay una función delta de Dirac ($\delta(\omega)$):

$$\begin{aligned} \eta_e &= \left(\frac{\partial^2 \langle E \rangle}{\partial \langle N \rangle^2} \right)_{T, \nu(\mathbf{r})} = \left(\frac{\partial \mu_e}{\partial \langle N \rangle} \right)_{T, \nu(\mathbf{r})} = (\mu_e^+ - \mu_e^-)\delta(\omega) \\ &= (IP - EA)\delta(\omega) \quad \text{para } -1 < \omega < +1, \end{aligned} \quad (43)$$

$$\Delta f_e(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial^2 \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle}{\partial \langle N \rangle^2} \right)_{T, \nu(\mathbf{r})} = \left(\frac{\partial f_e(\mathbf{r})}{\partial \langle N \rangle} \right)_{T, \nu(\mathbf{r})} \quad (44)$$

$$= (f_e^+(\mathbf{r}) - f_e^-(\mathbf{r})) \delta(\omega) \quad \text{para } -1 < \omega < +1$$

Es posible evadir la función delta de Dirac en estas definiciones, empleando un enfoque dependiente de la temperatura en el ensamble gran canónico. Gázquez y colaboradores⁴⁶ muestran que se puede considerar que el sistema de estudio se encuentra altamente diluido en el solvente que actúa como un reservorio de electrones, esto hará que el número de electrones del sistema fluctúe al ser capaz de intercambiar electrones con dicho reservorio.

La función de partición gran canónica, que es una función de T y del potencial químico del baño (μ):

$$\Xi(\mu, T)[\nu(\mathbf{r})] = \sum_N \sum_i \exp\{-\beta(E_{N,i} - \mu N)\} \quad (45)$$

donde $E_{N,i}$ es la energía del i -ésimo estado electrónico del sistema con N -electrones y $\beta = 1/k_B T$ ($i = 0$ corresponde al estado basal). El gran potencial está dado por:

$$\Omega(\mu, T)[\nu(\mathbf{r})] = -k_B T \ln[\Xi(\mu, T)[\nu(\mathbf{r})]] = \langle E \rangle - \mu \langle N \rangle - TS_T \quad (46)$$

donde S_T es la entropía electrónica. Se asume que de temperaturas relativamente bajas hasta temperaturas de interés químico, no hay contribución de los estados excitados. Franco-Pérez y colaboradores⁴⁷⁻⁵⁷ consideran el modelo de tres estados compuesto de los sistemas con $N_0 - 1$, N_0 y $N_0 + 1$ electrones en su estado basal para definir los índices de reactividad usando la carga fraccionaria que en este modelo queda expresada como⁴⁸:

$$\omega = \langle N \rangle - N_0 = \frac{\exp[\beta(EA + \mu)] - \exp[-\beta(IP + \mu)]}{1 + \exp[\beta(EA + \mu)] + \exp[-\beta(IP + \mu)]} \quad (47)$$

mientras que la diferencia entre la energía promedio y la $E_{N_0,0}$ expresada en función de la carga fraccionaria es^{48,56}:

$$\Delta \langle E \rangle = -\frac{1}{2}(IP - EA)\omega + \frac{1}{2}(IP - EA) \frac{\alpha + \omega^2}{1 + \alpha} \quad (48)$$

donde α es una función de ω ⁵⁶:

$$\alpha = (\omega^2 + 4(1 - \omega^2) \exp[-\beta(IP - EA)])^{1/2}. \quad (49)$$

Tabla 2: Nombre de las funciones respuesta en el ensamble gran canónico⁴⁶⁻⁵⁷, su expresión como derivada parcial o integral de derivada parcial, el tipo de índice de reactividad ya sea global (G), local (L) o no local (NL) y su expresión analítica de acuerdo al modelo de tres estados. Con ω (Ecuación 47), α (Ecuación 49) y $P(\omega) = \frac{2e^{-\beta(IP-EA)}}{\alpha^3}$ que a $T = 0$ se vuelve la función delta de Dirac.

Nombre	Símbolo	Derivada Parcial	Tipo	Expresión analítica
Potencial químico electrónico	μ_e	$\left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \langle N \rangle}\right)_{T, \nu(\mathbf{r})}$	G	$-\frac{1}{2}(IP - EA) + \frac{\omega}{2\alpha}(IP - EA)$
Dureza	η_e	$\left(\frac{\partial \mu_e}{\partial \langle N \rangle}\right)_{T, \nu(\mathbf{r})}$	G	$(IP - EA)P(\omega)$
Función de Fukui	$f_e(\mathbf{r})$	$\left(\frac{\partial \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle}{\partial \langle N \rangle}\right)_{T, \nu(\mathbf{r})}$	L	$\frac{1}{2}[f_e^-(\mathbf{r}) + f_e^+(\mathbf{r})] - \frac{1}{2}[f_e^-(\mathbf{r}) - f_e^+(\mathbf{r})]\frac{\omega}{\alpha}$
Descriptor dual	$\Delta f_e(\mathbf{r})$	$\left(\frac{\partial f_e(\mathbf{r})}{\partial \langle N \rangle}\right)_{T, \nu(\mathbf{r})}$	L	$[f_e^+(\mathbf{r}) - f_e^-(\mathbf{r})]P(\omega)$
Blandura	S	$\left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu}\right)_{T, \nu(\mathbf{r})}$	G	$\beta(\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle \langle N \rangle)$
Blandura local	$s(\mathbf{r})$	$\left(\frac{\partial \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle}{\partial \mu}\right)_{T, \nu(\mathbf{r})}$	L	$\beta(\langle \rho(\mathbf{r})N \rangle - \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle \langle N \rangle)$
Potencial químico electrónico local	$\mu_e(\mathbf{r})$	$\int \left(\frac{\partial \mu_e(\mathbf{r})}{\partial \langle N \rangle}\right)_{T, \nu(\mathbf{r})} d\mathbf{r}$	L	$\frac{\langle \rho(\mathbf{r})E \rangle - \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle \langle E \rangle}{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle \langle N \rangle}$
Dureza local	$\eta_\tau(\mathbf{r})$	$\left(\frac{\partial \mu_e(\mathbf{r})}{\partial \langle N \rangle}\right)_{T, \nu(\mathbf{r})}$	L	$IPf_e^-(\mathbf{r}) - EAf_e^+(\mathbf{r}) + \frac{\omega}{2}(IP - EA)(f_e^+(\mathbf{r}) - f_e^-(\mathbf{r}))$
τ -hard Descriptor dual	$\Delta \eta_\tau f_e(\mathbf{r})$	$\left(\frac{\partial \eta_\tau(\mathbf{r})}{\partial \langle N \rangle}\right)_{T, \nu(\mathbf{r})}$	L	$\frac{1}{2}(IP - EA)(f_e^+(\mathbf{r}) - f_e^-(\mathbf{r}))$
τ -soft Descriptor dual	$\Delta S_\tau f_e(\mathbf{r})$	$\left(\frac{\partial f_e(\mathbf{r})}{\partial \langle N \rangle}\right)_{T, \nu(\mathbf{r})} \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu_e}\right)_{T, \nu(\mathbf{r})}$	L	$\frac{f_e^+(\mathbf{r}) - f_e^-(\mathbf{r})}{(IP - EA)}$
Kernel de Fukui	$f_e(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$	$\int f_e(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}' = f_e(\mathbf{r})$	NL	$\frac{\langle \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}') \rangle - \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle \langle \rho(\mathbf{r}') \rangle}{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle \langle N \rangle}$
Kernel del descriptor dual electrónico	$\Delta f_e(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$	$\left(\frac{\partial f_e(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{\partial \langle N \rangle}\right)_{T, \nu(\mathbf{r})}$	NL	$f_e^+(\mathbf{r})f_e^+(\mathbf{r}') - f_e^-(\mathbf{r})f_e^-(\mathbf{r}')$
τ -kernel dual	$\Delta f_\tau(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$	$\int \Delta f_\tau(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d(\mathbf{r}') = \Delta f_e(\mathbf{r})$	NL	$\Delta f_e(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \frac{\omega}{2} \Delta f_e(\mathbf{r}) \Delta f_e(\mathbf{r}')$

El efecto de la temperatura es suavizar las discontinuidades en las derivadas de la energía promedio respecto de $\langle N \rangle$ lo cual permite tener expresiones analíticas para las funciones respuesta en el ensamble gran canónico. Además, Franco-Pérez y colaboradores⁴⁷⁻⁵⁷ expresan nuevos índices de reactividad como el cociente de fluctuaciones de dos propiedades promedio del ensamble. Estos índices se resumen en la Tabla 2.

Debido a que en los experimentos electroquímicos la variable que se controla es μ , en este trabajo se empleará el formalismo del ensamble gran canónico para estudiar el comportamiento del $\langle N \rangle$ de tres superficies de óxidos metálicos. De acuerdo a lo antes mostrado, este ensamble da la posibilidad de evaluar funciones respuesta que en otro tipo de contexto podrían ser indeterminados, como por ejemplo derivadas respecto a $\langle N \rangle$.

Para evaluar la reactividad química de los sistemas de estudio frente a la reacción electroquímica de interés, es necesario emplear índices que relacionen el cambio en el número promedio de electrones respecto del potencial químico aplicado. En GC-DFT, estos índices son la blandura global (S) la cual indica en qué rango de potencial químico el sistema es más propenso a intercambiar carga y se expresa como:

$$S = \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{T, \nu(\mathbf{r})}. \quad (50)$$

Mientras que el análogo local es la blandura local ($s(\mathbf{r})$), que fue introducida por Yang y Parr³⁰ y que muestra en qué región del espacio el sistema es proclive a llevar a cabo una transferencia de carga. Este índice queda definido como:

$$s(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle}{\partial \mu} \right)_{T, \nu(\mathbf{r})}, \quad (51)$$

cuya integral en todo el espacio da la blandura global:

$$S = \int s(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (52)$$

Esta función respuesta se considera como un índice intermolecular⁴³ que caracteriza una región del espacio dentro de una especie química⁵⁸ lo que será útil en este trabajo porque permite comparar la reactividad química relativa entre sistemas químicos.

3 OBJETIVO

3.1. OBJETIVO GENERAL

Explicar la diferencia en el comportamiento de tres superficies de óxidos metálicos al llevar a cabo la oxidación electroquímica avanzada, estudiando su estructura electrónica en presencia de dos tipos de adsorbato: dos moléculas de agua y un molécula de OH empleando la teoría conjunta de funcionales de la densidad en el ensamble gran canónico.

3.1.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- I) Obtener un protocolo para el estudio teórico de superficies de óxidos metálicos empleando la JDFT en el ensamble gran canónico.
- II) Estudiar la reactividad química de las tres superficies calculando la blandura global y la blandura local.

4 METODOLOGÍA

4.1. ELECCIÓN DE MODELOS DE SUPERFICIE

Los óxidos metálicos en este trabajo fueron elegidos porque comparten el mismo modo de cristalización tipo rutilo y la cara cristalina más estable, que es la (110)⁵⁹⁻⁶¹.

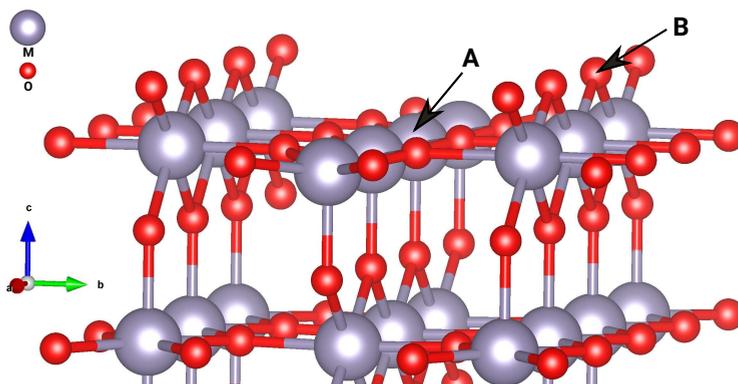


Figura 3: Modelo de superficie MO_2 donde $M = Pb, Ir, Sn$, con la cara cristalina (110) terminada en oxígeno en posición puente (A) y con átomos metálicos M no saturados (B).

Esta cara tiene la particularidad de estar formada por oxígenos que sobresalen de la superficie, llamados oxígenos en posición puente, y de una hilera de átomos metálicos coordinados a cinco oxígenos (Figura 3), a diferencia de los que corresponden al bulto que están coordinados a seis átomos de oxígeno. Por lo tanto, se pueden colocar los adsorbatos sobre los átomos metálicos no saturados.

4.2. DETALLES COMPUTACIONALES

Todos los cálculos de este trabajo fueron realizados empleando la Teoría Conjunta de Funcionales de la Densidad^{6,62} implementada en el código JDFTx¹¹ versión 1.5.0. Se utilizó una base de ondas planas, pseudopotenciales ultrasuaves de la biblioteca GBRV⁶³, la Aproximación de Gradientes Generalizados con el funcional de intercambio y correlación de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)⁶⁴ y se incluyeron correcciones de dispersión tipo DFT-D2⁶⁵.

Antes de la construcción de los modelos de superficie, se llevó a cabo la optimización de parámetros de malla y posiciones atómicas de los cristales de SnO_2 , PbO_2 y IrO_2 . Tomando en cuenta otros trabajos^{28,66}, los modelos de superficie fueron construidos cortando el cristal de manera paralela al plano (110), como superceldas 2x1 que contienen cinco capas de átomos metálicos y 16 Å de vacío para evitar interacciones con imágenes periódicas.

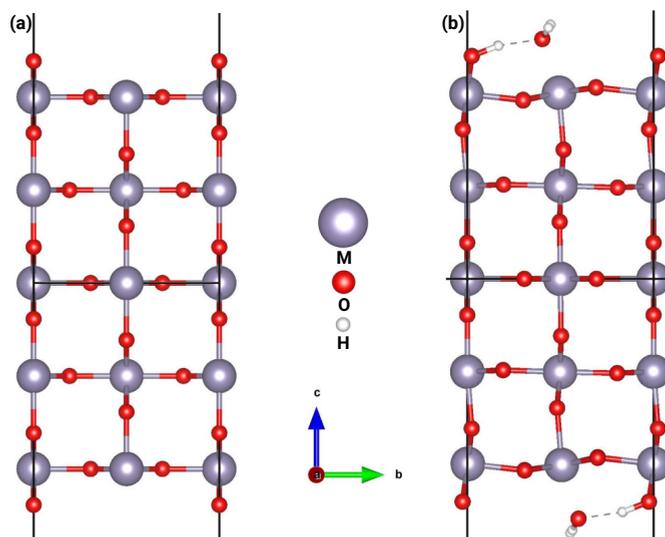


Figura 4: Modelo de superficie de SnO_2 (110) terminada en oxígenos con inversión de simetría: (a) optimizada en vacío y (b) optimizada en presencia del modelo de solvatación implícito y dos moléculas de agua explícitas adsorbidas sobre la superficie.

La optimización de los modelos de superficie consistió en la relajación de los parámetros de malla y posiciones atómicas de las primeras dos capas, las cuales consisten en ocho átomos metálicos y 16 oxígenos. Esta primera relajación se realizó en vacío (Figura 4a). Posteriormente, los parámetros de malla se mantuvieron fijos y se optimizaron las posiciones atómicas de las primeras dos capas del modelo, en presencia del modelo de solvatación implícito CANDLE¹⁴ con el apantallamiento iónico dado por una concentración 1 M de electrolito 1:1.

Después, dos moléculas de agua explícitas se colocaron directamente encima del átomo metálico no saturado de la superficie, de manera que las moléculas de agua se encontraban planas (paralelas al plano) sobre la superficie, con uno de los átomos de hidrógeno orientado hacia el oxígeno situado en posición puente, tal como se ha encontrado reportado en otros trabajos^{67,68}. De esta misma forma se colocó una molécula de OH.

Una vez optimizados, los modelos de superficie fueron reconstruidos tomando la tercera capa del átomo metálico como centro de inversión (Figura 4b). En todos los modelos de superficie se tiene simetría de inversión para cancelar el efecto de los dipolos formados en las superficies. Las optimizaciones de geometría se realizaron también considerando siete capas del átomo metálico, lo que se obtuvo fue que no hay diferencia entre ambas geometrías.

Las optimizaciones de geometría y los cálculos de punto simple fueron realizados con potenciales Coulómbicos truncados⁵, energía de corte de 32 Hartree y una malla de 9x9x1 puntos k de acuerdo al esquema de Monkhorst-Pack⁶⁹. El criterio de convergencia para la energía y las fuerzas fue de 10^{-7} Hartree y 10^{-4} Hartree/bohr, respectivamente. Los cálculos a potencial químico fijo se realizaron empleando el método del Hamiltoniano auxiliar⁴, el cual es un esquema variacional de minimización de la energía libre en función de los orbitales y las ocupaciones tipo Fermi-Dirac. Debido a problemas de convergencia durante la minimización electrónica, se empleó una temperatura elevada de 1580 K para alcanzar convergencia y una vez obtenida, se partió de esos estados para obtener los sistemas a la temperatura de estudio que es de 298 K.

Los valores de potencial químico en todo este trabajo se reportan como valores relativos, $\mu - \mu_{SHE}$, donde μ_{SHE} es la energía del electrodo estándar de hidrógeno (SHE, por sus siglas en inglés) relativa al nivel de vacío, -4.66 eV, que corresponde al valor calibrado con PBE del modelo de solvatación CANDLE¹⁴, razón por la cual se elige ese funcional de intercambio y correlación para el desarrollo de este trabajo. De esta manera, se facilita la comparación de todos los sistemas estudiados y el valor en V puede ser obtenido multiplicando los valores en $\mu - \mu_{SHE}$ por -1 V/eV.

5 RESULTADOS

5.1. SUPERFICIES DE ÓXIDOS METÁLICOS

Se llevó a cabo la optimización de los cristales antes de construir los modelos de superficie. Los parámetros de malla obtenidos y su comparación con los experimentales reportados en la literatura se muestran en la Tabla 3; los porcentajes de error respecto a los datos experimentales son menores al 2.45 %.

Tabla 3: Parámetros de malla (Å) de los cristales tetragonales MO₂ (donde M = Pb, Ir, Sn) experimentales, los optimizados con el funcional de intercambio y correlación PBE.

Parámetro	PbO ₂		IrO ₂		SnO ₂	
	Exp ⁷⁰	PBE	Exp ⁷¹	PBE	Exp ⁷¹	PBE
a	4.96	5.08	4.59	4.55	4.74	4.83
b	4.96	5.08	4.59	4.55	4.74	4.83
c	3.39	3.45	3.15	3.19	3.19	3.24

A partir de los cristales optimizados se realizaron los cortes en la cara (110) y se construyeron las superceldas 2x1 que posteriormente fueron optimizadas en vacío. Los parámetros de malla se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4: Parámetros de malla (Å) de los modelos de superficie MO₂ (donde M = Pb, Ir, Sn) optimizados en vacío.

Sistema	a	b	c
PbO ₂	6.81	7.26	33.14
IrO ₂	6.35	6.40	30.00
SnO ₂	6.43	6.82	32.31

Con las geometría en vacío, se procedió a obtener para cada superficie el potencial químico en condiciones de neutralidad (μ_{pzc}). Para esto se realizaron cálculos de punto simple empleando el modelo de solvatación CANDLE y una concentración 1 M de electrolito. En la Tabla 5 se muestra el valor de μ_{pzc} para cada superficie.

Tabla 5: Potencial de neutralidad referido al electrodo estándar de hidrógeno (μ_{pzc}), en eV, empleando el modelo de solvatación implícito CANDLE con 1 M de electrolito, de los modelos de superficie MO_2 (donde $M = \text{Pb}, \text{Ir}, \text{Sn}$).

Sistema	μ_{pzc}
PbO_2	-2.11
IrO_2	-0.83
SnO_2	-1.85

Se puede observar que la superficie de IrO_2 es la que presenta el valor de μ_{pzc} más cercano a cero, mientras que la de PbO_2 es la que posee el valor más negativo. Estos valores se pueden transformar a potencial en Volts referidos al electrodo estándar de hidrógeno, lo cual permite tener cualitativamente la reactividad relativa de estas superficies frente a la reacción de evolución de oxígeno (1.23 V vs SHE), quedando de la siguiente forma: $\text{IrO}_2 > \text{SnO}_2 > \text{PbO}_2$.

5.1.1. ESTRUCTURA ELECTRÓNICA EN PRESENCIA DE DISOLVENTE

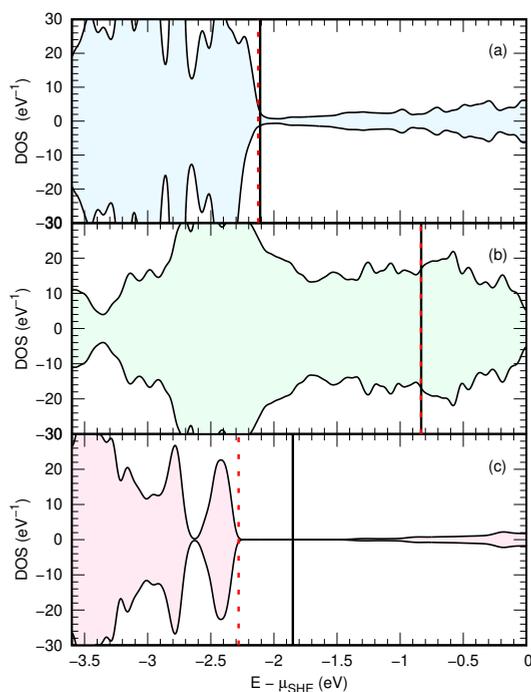


Figura 5: Densidad de estados por celda unitaria de los modelos de superficie: (a) PbO_2 , (b) IrO_2 y (c) SnO_2 . La energía se encuentra referida al electrodo estándar de hidrógeno ($E - \mu_{\text{SHE}}$). Línea sólida negra y punteada roja denotan el valor de μ_{pzc} y el nivel de Fermi (E_f) de cada sistema, respectivamente.

Aunque los tres modelos de superficie presentan características estructurales similares, su comportamiento electrónico, al nivel de teoría empleado, es diferente. En la Figura 5 se observa el distinto comportamiento de las DOS de los tres superficies en presencia del modelo de disolvente. Las superficies de PbO_2 y IrO_2 son sistemas de carácter metálico, por lo que el valor del E_f está alineado con el μ_{pzc} (Figura 5a y Figura 5b). Sin embargo, alrededor del E_f son diferentes, la superficie de PbO_2 presenta una baja densidad de estados, mientras que en esta región la del IrO_2 es mayor. Por otro lado, la superficie de SnO_2 es un semiconductor (Figura 5c) por lo que el μ_{pzc} se encuentra a mitad del *bandgap*, el cual es de aproximadamente 0.8 eV.

5.1.2. CURVAS DE $\langle N \rangle$ EN FUNCIÓN μ Y BLANDURA GLOBAL

Con las geometrías obtenidas en presencia de disolvente, se realizaron cálculos de punto simple fijando el potencial químico.

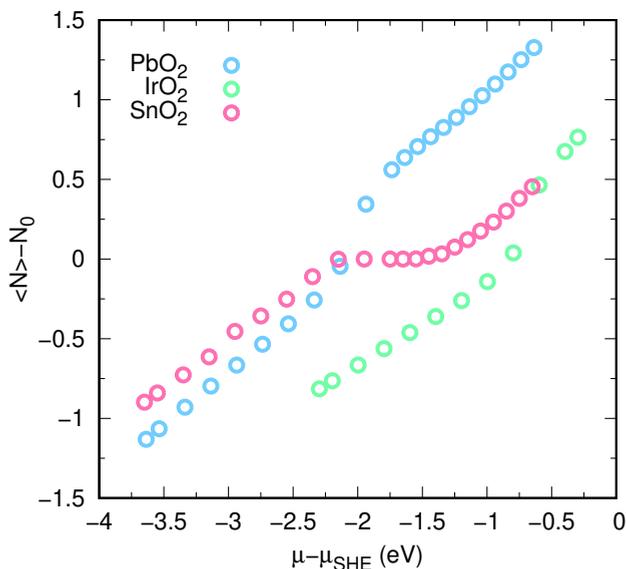


Figura 6: Diferencia en el número promedio de electrones respecto al neutro, $\langle N \rangle - N_0$, a potencial químico aplicado μ , donde N_0 es el número de electrones del sistema neutro MO_2 (donde $M = \text{Pb}, \text{Ir}, \text{Sn}$).

En la Figura 6 se muestran las curvas del número promedio de electrones ($\langle N \rangle$) respecto al neutro (N_0) en función del potencial químico aplicado. Lo que implica que cuando esta diferencia da valores negativos, el sistema está cargado positivamente y cuando la diferencia da valores positivos significa que el sistema

está cargado negativamente.

Se puede observar que las superficies con carácter metálico (PbO_2 y IrO_2), tienen un comportamiento lineal en esta función en la zona de potencial químico estudiado, mientras que la superficie que es un semiconductor (SnO_2), presenta un comportamiento lineal cuando se aplica un potencial químico en la zona de pérdida y ganancia de electrones, no obstante cuando el potencial químico aplicado se encuentra dentro del *bandgap*, no cambia el número promedio de electrones por lo que en esa región de potencial químico la pendiente de la función es cero.

A partir de estos resultados se evaluó por medio de diferencias finitas centrales, la derivada del número promedio de electrones respecto del potencial químico aplicado que es la blandura global, S , y se muestra en la Figura 7. La blandura global (S) es la tendencia del sistema a donar o recibir electrones cuando se cambia el potencial químico del baño.

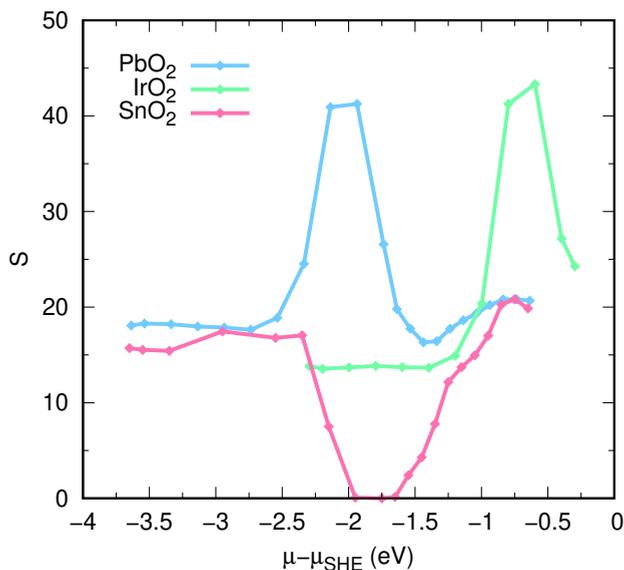


Figura 7: Blandura global (S), en a.u., de los modelos de superficie MO_2 (donde $M = \text{Pb}, \text{Ir}, \text{Sn}$) en función del potencial químico aplicado.

Se observa que las superficies de PbO_2 y IrO_2 presentan máximos globales en diferentes regiones de potencial químico aplicado. La superficie de SnO_2 tiene

una región donde $S = 0$, la cual corresponde a la zona del *bandgap*. Cabe mencionar que es sabido que el funcional de intercambio y correlación, PBE, subestima los *bandgaps*, por lo que las curvas del número promedio de electrones en función de μ y el cálculo de la blandura global dependen del funcional que se esté empleando.

5.2. SUPERFICIES CON DOS MOLÉCULAS DE H₂O ADSORBIDAS

En la oxidación electroquímica avanzada primero se lleva a cabo la oxidación del agua para generar radicales hidroxilo (Ecuación 1). Es por esto que se procedió a modelar la superficie del óxido metálico en contacto con el disolvente colocando dos moléculas de agua explícitas planas y paralelas al plano de la superficie (Figura 8a), lo que corresponde a tener el 100% de cobertura en los modelos de superficies empleados, ya que en este tamaño de supercelda (2x1) solo hay dos átomos metálicos no saturados en donde se puede llevar a cabo la adsorción.

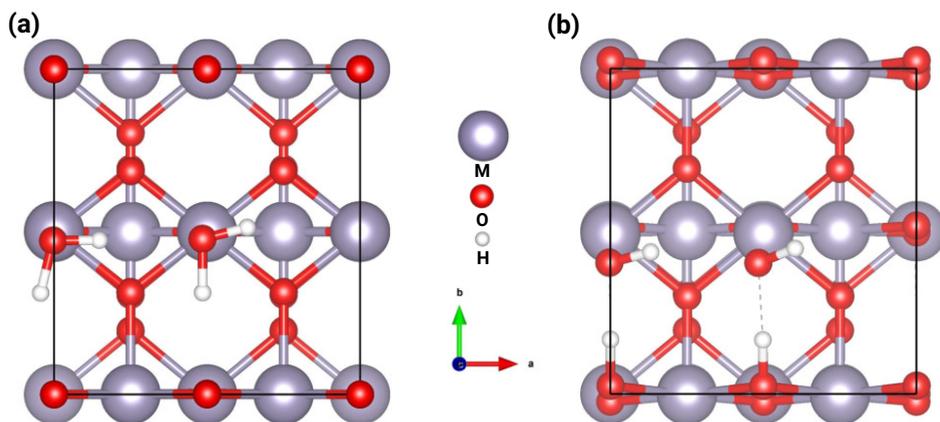


Figura 8: Vista superior de uno de los modelos de superficie MO₂ con moléculas de agua planas y paralelas (a) antes de la optimización de geometría y (b) después de la optimización con el modelo de disolvente implícito CANDLE y concentración 1 M de electrolito en ausencia de potencial químico aplicado.

La optimización del modelo de superficie de IrO₂ con dos moléculas de agua explícitas, tanto en vacío como en presencia del modelo de disolvente CANDLE, dio como resultado la disociación de las dos moléculas de agua en H y OH, tal como se ha reportado en otros trabajos⁷². Sin embargo, la optimización en vacío de las otras dos superficies de óxidos metálicos (PbO₂ y SnO₂) resultó en la disociación de solo una molécula de agua en la superficie de SnO₂ mientras que en la superficie de PbO₂ ninguna molécula de agua se disoció.

Empleando CANDLE se encontraron dos geometrías: con ambas moléculas de agua disociadas y con solo una de ellas, siendo la primera geometría la más estable por 0.066 eV para PbO₂ y por 0.008 eV para SnO₂.

De acuerdo a los resultados obtenidos, las geometrías elegidas para realizar el estudio de estos sistemas a potencial químico fijo, son las que corresponden a las superficies con ambas moléculas de agua disociadas (Figura 8b).

En los tres modelos de superficie, al disociarse las moléculas de agua en OH y H, los primeros se encuentran sobre el átomo metálico M (donde M = Pb, Ir, Sn) y los H se localizan unidos a los átomos de oxígeno en posición puente de la superficie.

Tabla 6: Potencial de neutralidad referido al electrodo estándar de hidrógeno (μ_{pzc}), en eV, empleando el modelo de solvatación implícito CANDLE con 1 M de electrolito, de los modelos de superficie MO₂ (donde M = Pb, Ir, Sn) con dos moléculas de agua disociadas.

Sistema	μ_{pzc}
PbO ₂	-2.41
IrO ₂	-0.62
SnO ₂	-1.58

En la Tabla 6 se encuentran reportados los potenciales químicos en la condición de neutralidad (μ_{pzc}) para las superficies de óxidos metálicos con dos moléculas de agua disociadas. La superficie de PbO₂ es la que posee el menor valor de μ_{pzc} , mientras que la de IrO₂ es la que posee el valor más positivo.

5.2.1. ESTRUCTURA ELECTRÓNICA EN PRESENCIA DE DISOLVENTE

En la Figura 9 está las DOS correspondientes a las superficies con dos moléculas de agua disociadas. Aunque estructuralmente son similares, el comportamiento de la densidad de estados es diferente para cada uno de los materiales estudiados.

Se puede observar que los modelos de superficie de PbO₂ (Figura 9a) y de IrO₂ (Figura 9b) con las dos moléculas de agua disociadas, presentan un carácter metálico por lo que el nivel de Fermi es igual al potencial químico. La diferencia radica en que la superficie de PbO₂ es un sistema con una baja densidad de estados alrededor del nivel de Fermi (E_f) mientras que la superficie de IrO₂ presenta una alta densidad de estados en esa región.

Por otro lado, la superficie de SnO₂ (Figura 9c) es un semiconductor, con el valor de μ_{pzc} a la mitad del *bandgap* que es de aproximadamente 1.2 eV y con su correspondiente E_f al borde de la banda de valencia.

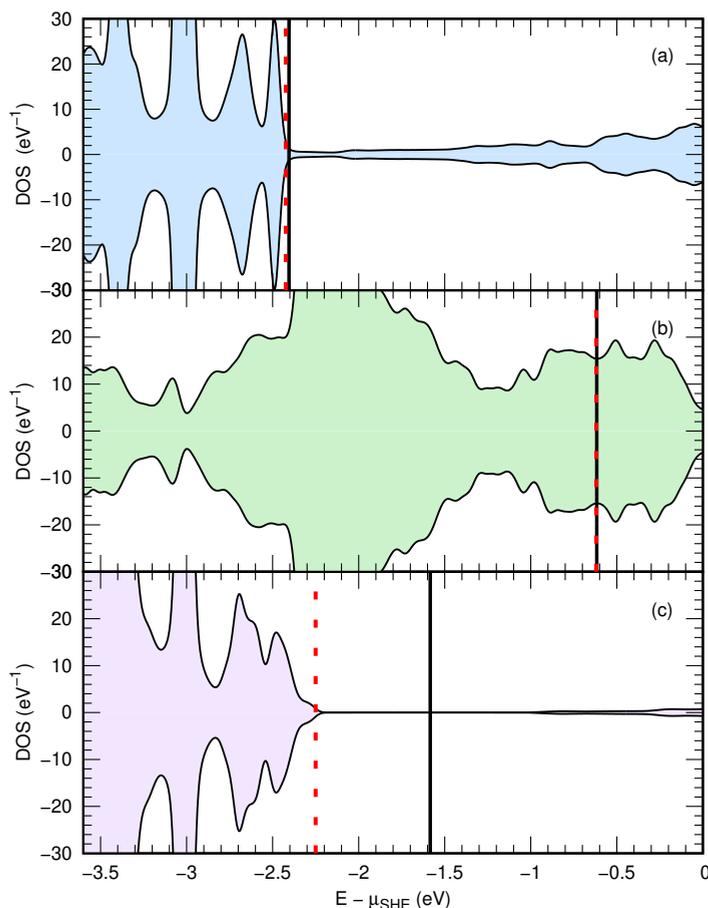


Figura 9: Densidad de estados (DOS) por celda unitaria de los modelos de superficie con dos moléculas de agua disociadas como adsorbato: (a) PbO₂, (b) IrO₂ y (c) SnO₂. La energía se encuentra referida al electrodo estándar de hidrógeno ($E - \mu_{SHE}$). Líneas sólida negra y punteada roja marcan el potencial de neutralidad (μ_{pzc}) y el nivel de Fermi de cada sistema, respectivamente.

5.2.2. CURVAS DE $\langle N \rangle$ EN FUNCIÓN DE μ

Una vez obtenidas las geometrías con las moléculas de agua disociadas, se procedió a realizar cálculos fijando el potencial químico alrededor del respectivo valor de μ_{pzc} para ver el comportamiento del número promedio de electrones ($\langle N \rangle$) respecto del μ aplicado. En la Figura 10 se muestra la diferencia en el número promedio de electrones respecto al neutro (N_0), como función de μ .

Para los sistemas que presentan un *bandgap*, como es el caso de la superficie de SnO₂ con dos moléculas de agua disociada, se presentaron problemas de con-

vergencia en esa región de potencial, por lo que se elevó la temperatura a 1580 K para facilitar la convergencia de los cálculos, ya que de acuerdo a la distribución de Fermi, los electrones a altas temperaturas dejan vacíos u ocupan niveles de energía que a temperatura baja no eran accesibles. Una vez convergidos a temperatura elevada, se partieron de estos estados convergidos y se disminuyó la temperatura a 298 K. Los datos mostrados en la Figura 10 son a esta temperatura.

Las gráficas de $\langle N \rangle = f(\mu)$ muestran que dependiendo de la naturaleza del sistema, $\langle N \rangle$ tiene diferentes comportamientos cuando gana o pierde electrones, es decir, antes y después de su respectivo valor de μ_{pzc} .

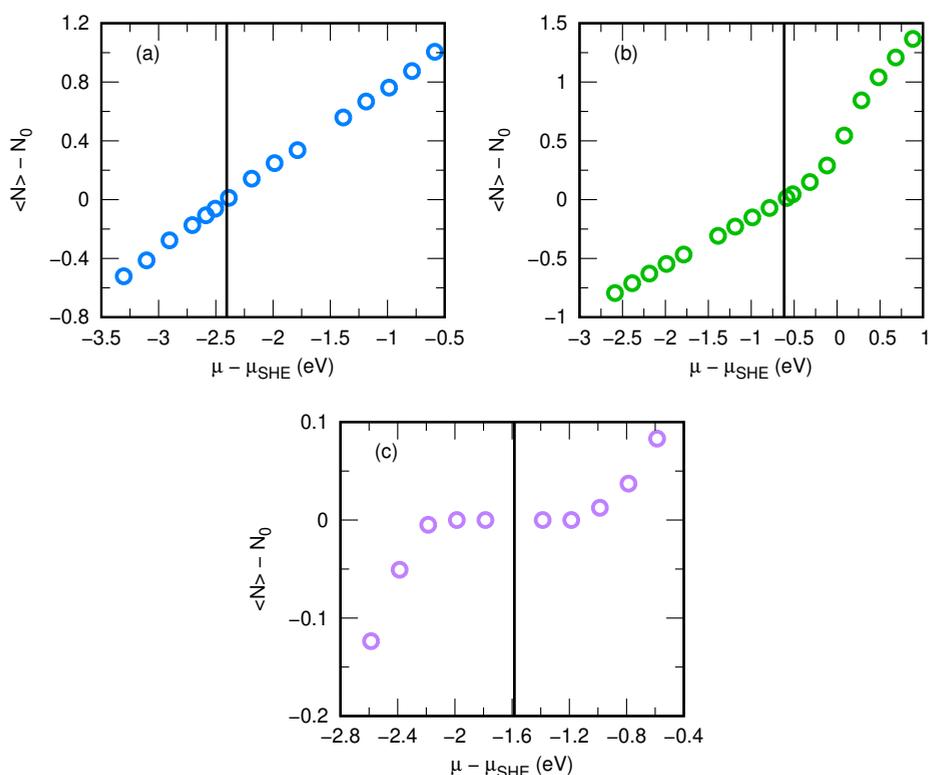


Figura 10: Diferencia en el número promedio de electrones respecto al neutro, $\langle N \rangle - N_0$, en función del potencial químico aplicado (μ), donde N_0 es el número de electrones del sistema neutro con dos moléculas de agua disociadas de las superficies de (a) PbO₂, (b) IrO₂ y (c) SnO₂. La línea sólida negra indica el valor de μ_{pzc} de cada sistema.

De aquí puede observarse que aunque los sistemas con dos moléculas de

agua disociadas sobre las superficies de PbO₂ y IrO₂ son de carácter metálico, ambos responden diferente ante la aplicación del potencial químico.

El sistema de PbO₂ (Figura 10a) presenta un comportamiento lineal en toda la región de potencial estudiada, ya sea en la zona de pérdida ($\mu < \mu_{pzc}$) o de ganancia ($\mu > \mu_{pzc}$) de electrones. Mientras que el sistema de IrO₂ (Figura 10b) tiene diferentes pendientes en la zona de pérdida y ganancia de electrones. Esto se debe a la alta densidad de estados alrededor de E_f en el sistema de IrO₂, por lo que un pequeño desplazamiento en μ ocasiona que la superficie se cargue más positiva o negativamente, que el sistema de PbO₂.

Por otro lado, el sistema de SnO₂ (Figura 10c) con dos moléculas de agua disociadas es un semiconductor, por lo que no hay variación en $\langle N \rangle$ en la región del *bandgap*. Una vez que el μ aplicado está fuera de esa zona, el sistema comienza a ganar y a perder electrones, respectivamente.

5.2.3. CÁLCULO DE BLANDURA GLOBAL

A partir de los datos obtenidos de la variación de $\langle N \rangle$ en función del potencial químico aplicado se puede obtener la blandura global, S , que es la derivada de $\langle N \rangle$ en función de μ . Esta cantidad se obtuvo realizando la derivada numérica aproximada por diferencias finitas centrales y los resultados se muestran en la Figura 11.

La blandura global del sistema de PbO₂ está en la Figura 11a. Se observa que esta superficie es proclive a ganar o a perder electrones con la misma tendencia en la ventana de μ estudiada, lo cual se refleja en que el valor de la blandura global parece no tener grandes cambios al aplicar diferente potencial químico, es decir el cambio en el número promedio de electrones es proporcional al cambio en el potencial químico aplicado.

El sistema de IrO₂ presenta dos comportamientos en la S , de acuerdo a valor de μ aplicado. Los valores de blandura indican que cuando se aplica un valor de μ mayor al μ_{pzc} , el cambio en $\langle N \rangle$ será mayor que el producido en la dirección de pérdida de electrones, ($\mu < \mu_{pzc}$) ya que el máximo de esta cantidad se encuentra en la dirección de ganancia de electrones, como se muestra en la Figura 11b. Esto quiere decir que este sistema es más propenso a ganar electrones que a perderlos.

En la Figura 11c, se observa que para el sistema de SnO₂, la blandura global comenzará a aumentar una vez que el potencial químico aplicado se encuentre

fuera de lo que corresponde al *bandgap*, de lo contrario la blandura será cero lo que quiere decir que no puede haber pérdida ni ganancia de electrones dentro de esta región de potencial aplicado. También se observa que en esta región de μ aplicado, la magnitud de la blandura es menor para este sistema que para los dos anteriores razón por la cual se coloca en una gráfica diferente para visualizar el aumento de la blandura fuera de la región del *bandgap*.

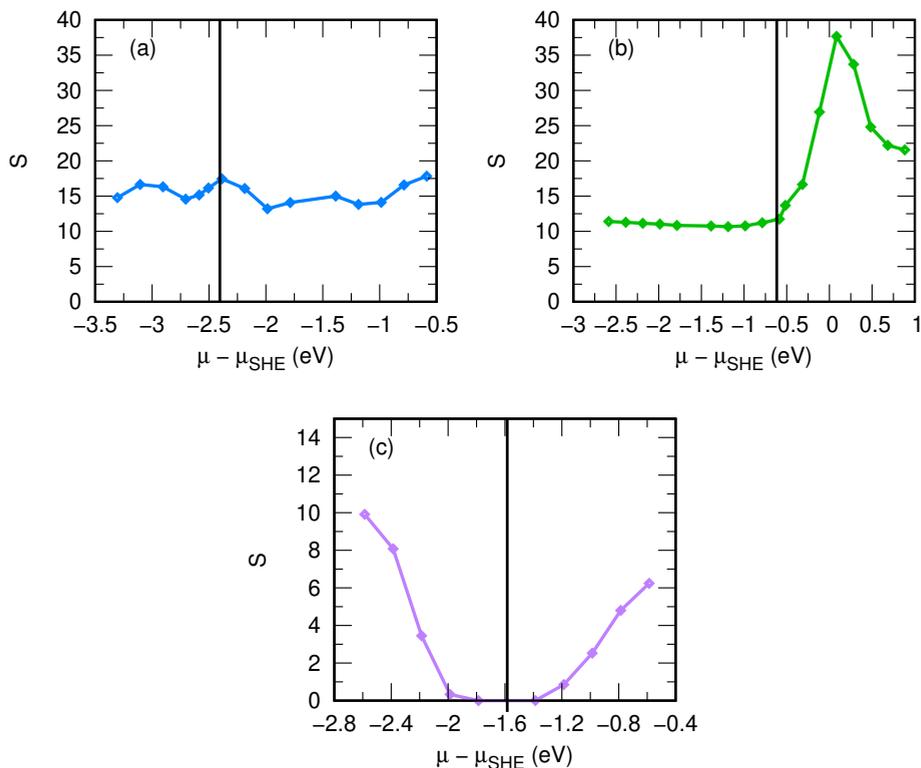


Figura 11: Blandura (en a.u.) de los modelos de superficie MO₂ (donde M = Pb, Ir, Sn) con dos moléculas de agua adsorbidas en función del potencial químico aplicado. La línea sólida negra indica el valor de μ_{pzc} de cada sistema.

5.2.4. DENSIDAD DE ESTADOS A μ APLICADO

A continuación se presentan algunas DOS a μ aplicado de los sistemas estudiados con las dos moléculas de agua disociadas. Se seleccionaron cuatro casos: dos donde el potencial químico aplicado es menor al μ_{pzc} y dos donde el potencial químico aplicado es mayor al μ_{pzc} . De esta forma se puede ver el comportamiento de la DOS en la región de pérdida y ganancia de electrones para cada sistema.

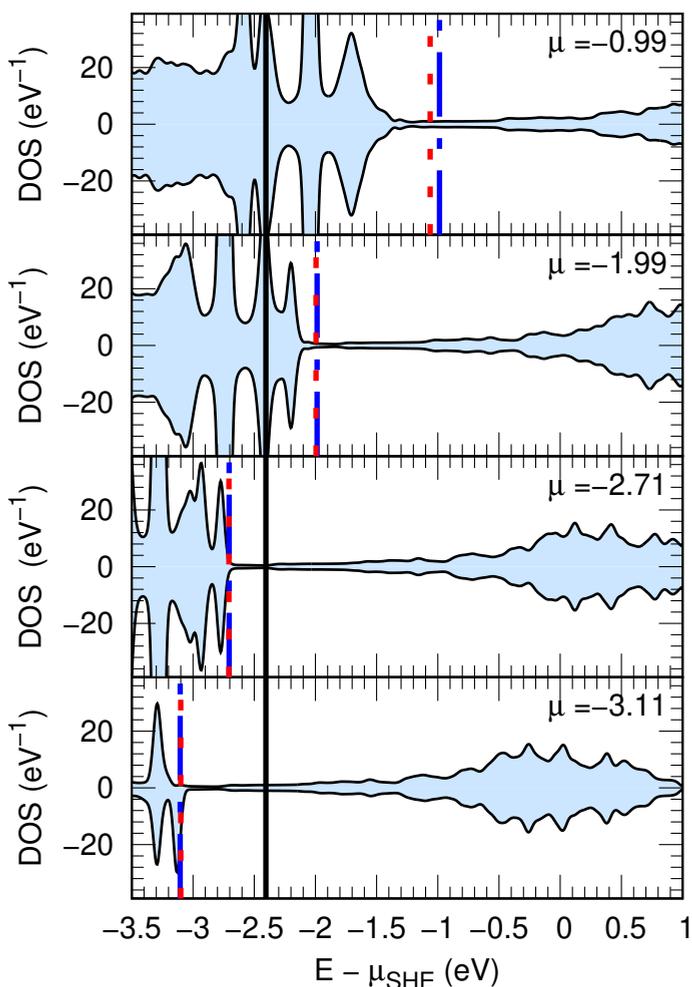


Figura 12: Densidad de estados por celda unitaria, a diferente μ aplicado, del sistema PbO_2 con dos moléculas de agua disociadas. La energía se encuentra referida al electrodo estándar de hidrógeno ($E - \mu_{\text{SHE}}$). Línea sólida negra, punteada roja y punteada azul denotan el valor de μ_{pzc} , el nivel de Fermi (E_f) y el potencial químico aplicado (μ), respectivamente.

En la Figura 12 se muestran las DOS de PbO_2 con dos moléculas de agua disociadas. En los dos paneles superiores, el potencial químico aplicado se encuentra en la región de ganancia de electrones. Se puede observar que la DOS ha cambiado su forma, ya que se han poblado estados que en la condición de neutralidad se encontraban desocupados, es decir, el sistema se encuentra cargado negativamente, debido a que ha ganado electrones. En los dos paneles de abajo,

la superficie se encuentra cargada positivamente, se han despopulado estados y la DOS ha cambiado su forma. Esta superficie es un sistema metálico, sin importar el μ que se aplique, el nivel de Fermi sigue al potencial químico aplicado en todos los casos exceptuando donde $\mu = -0.99$ eV, aquí E_f no está necesariamente alineado con el μ aplicado, lo cual puede deberse a que el sistema se encuentra en un región de baja densidad de estados.

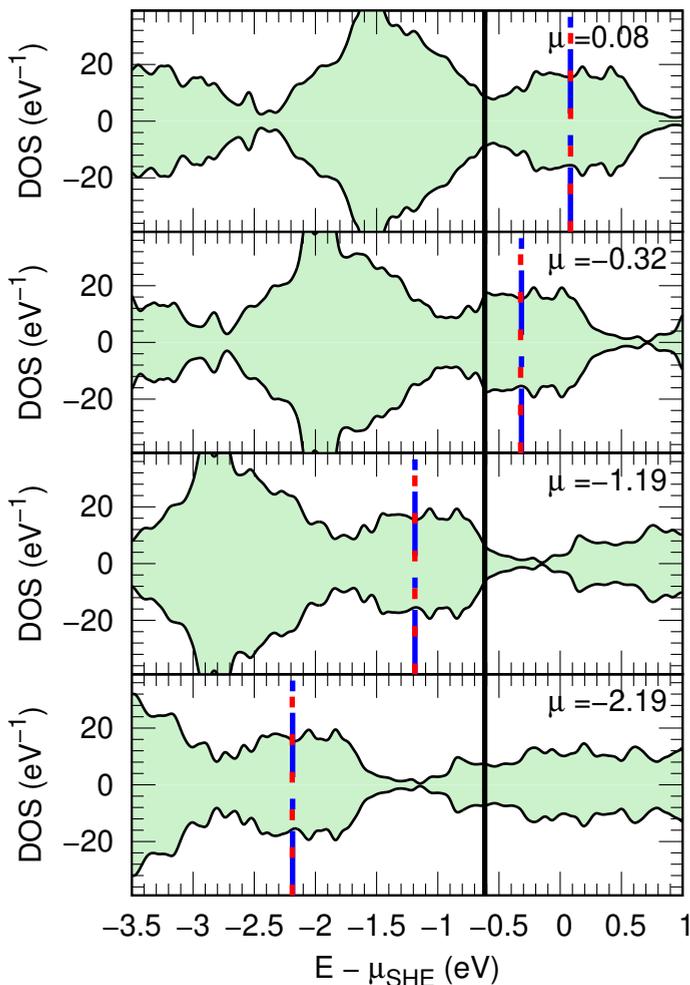


Figura 13: Densidad de estados por celda unitaria, a diferente μ aplicado, del sistema IrO₂ con dos moléculas de agua disociadas. La energía se encuentra referida al electrodo estándar de hidrógeno ($E - \mu_{SHE}$). Línea sólida negra, punteada roja y punteada azul denotan el valor de μ_{pzc} , el nivel de Fermi (E_f) y el potencial químico aplicado (μ), respectivamente.

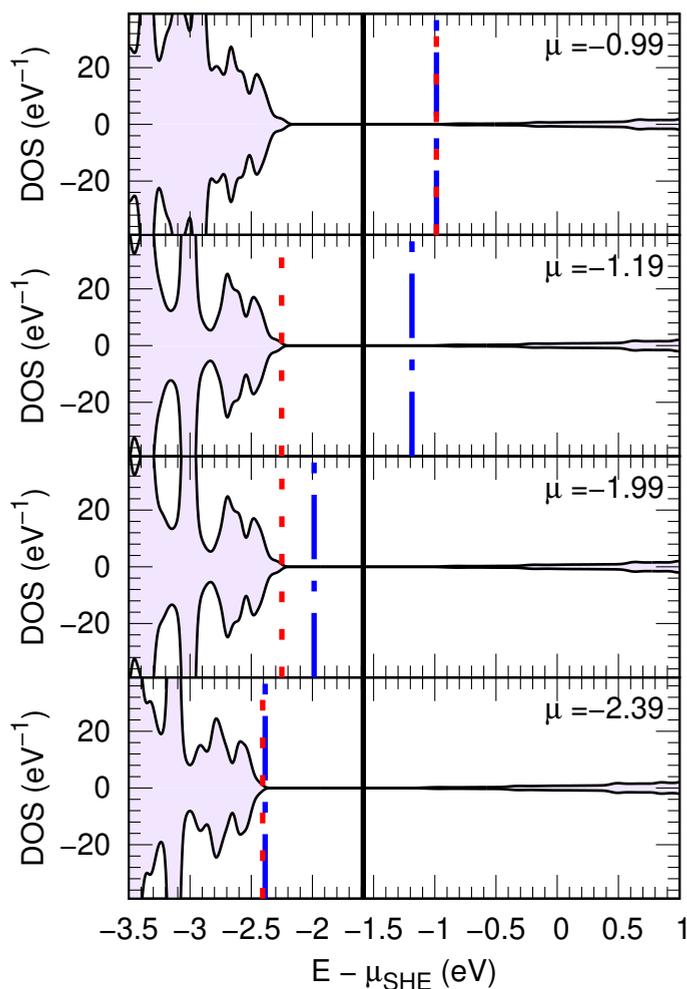


Figura 14: Densidad de estados por celda unitaria, a diferente μ aplicado, del sistema SnO₂ con dos moléculas de agua disociadas. La energía se encuentra referida al electrodo estándar de hidrógeno ($E - \mu_{SHE}$). Línea sólida negra, punteada roja y punteada azul denotan el valor de μ_{pzc} , el nivel de Fermi (E_f) y el potencial químico aplicado (μ), respectivamente.

En la Figura 13 se encuentran las DOS del sistema de IrO₂ con dos moléculas de agua adsorbidas. Como se mencionó anteriormente, a diferencia del PbO₂, este es un sistema de carácter metálico con alta densidad de estados alrededor del nivel de Fermi, por lo que $E_f = \mu$ en todos los casos, ya sea con μ mayor o menor al valor del μ_{pzc} . Al tener una alta densidad de estados alrededor de E_f , este sistema solo presenta un corrimiento de los estados al aplicar diferentes potenciales químicos, no hay deformación en la DOS ni al ganar ni al perder electrones.

En la Figura 14 están las DOS de la superficie de SnO₂ con dos moléculas de agua disociadas. Este sistema es un semiconductor y presenta un *bandgap*. Cuando se aplica un potencial químico dentro de la región del *bandgap*, como es en el caso de $\mu = -1.19$ y $\mu = -1.99$ eV, no importa si está antes o después del μ_{pzc} , no habrá ganancia ni pérdida de electrones, la DOS no sufrirá cambios y el nivel de Fermi seguirá en el borde de la banda de valencia.

Una vez que el μ aplicado sale de la región que comprende al *bandgap*, la DOS se deformará al ganar o perder electrones y el sistema que antes era un semiconductor, adquirirá un carácter metálico ya que el E_f se iguala con el potencial químico aplicado. Este es el caso para $\mu = -0.99$ eV, donde el sistema ha ganado electrones, puede observarse que la densidad de estados cambia de forma y $E_f = \mu$. De manera análoga, al aplicar $\mu = -2.39$ eV, el nivel de Fermi se iguala con el potencial químico aplicado, por lo que la forma de la DOS cambia a medida que el sistema desocupa estados.

Es necesario señalar que el análisis realizado de las densidades de estados a potencial químico aplicado es a nivel cualitativo, se requiere de un estudio más riguroso para realizar comparaciones con otros niveles de teoría, densificando el número de puntos k y cambiando el funcional de intercambio y correlación.

5.3. SUPERFICIES CON UNA MOLÉCULA DE OH ADSORBIDA

A partir de la oxidación del agua se generan los radicales hidroxilo, por lo que el otro adsorbato a estudiar es una molécula de OH adsorbida sobre un centro metálico de la superficie (Figura 15), lo que corresponde a tener 50% de cobertura en los modelos de superficie empleados. Al realizar la optimización, se obtuvo un comportamiento similar en todos los sistemas, el oxígeno de la molécula de OH queda sobre el átomo metálico con el hidrógeno alejado respecto al plano de la superficie.

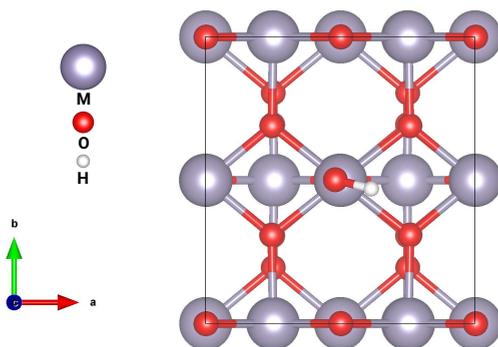


Figura 15: Vista superior de uno de los modelos de superficie MO_2 con una molécula de OH adsorbida, optimizada con el modelo de disolvente implícito CANDLE y 1 M de electrolito.

Las distancias del oxígeno de la molécula de OH al átomo metálico no saturado de la superficie son de 2.134, 1.982 y 2.016 Å para las superficies de PbO_2 , IrO_2 y SnO_2 respectivamente. Estos resultados van acorde con lo que se ha reportado en otros trabajos²⁸ donde la molécula de OH se encuentra débilmente adsorbida en los ánodos que se emplean para la oxidación electroquímica avanzada (PbO_2 y SnO_2).

Tabla 7: Potencial de neutralidad referido al electrodo estándar de hidrógeno (μ_{pzc}), en eV, empleando el modelo de solvatación implícito CANDLE con 1 M de electrolito, de los modelos de superficie MO_2 (donde M = Pb, Ir, Sn) con una molécula de OH como adsorbato.

Sistema	μ_{pzc}
PbO_2	-2.64
IrO_2	-1.30
SnO_2	-2.65

En la Tabla 7 se encuentra el μ_{pzc} de estos modelos de superficie. Se observa que la superficie de SnO_2 y PbO_2 , cuando tienen un OH adsorbido poseen valores similares, a diferencia de los reportados en la Tabla 6 para los modelos con dos

moléculas de agua adsorbidas. Las superficies que tienen como adsorbato una molécula de OH, poseen un valor de μ_{PZC} más negativo que las que tienen dos moléculas de agua disociadas. La diferencia más significativa se encuentra en la superficie de SnO_2 , donde difiere en poco más de 1 eV, entre los dos adsorbatos.

5.3.1. ESTRUCTURA ELECTRÓNICA EN PRESENCIA DE DISOLVENTE

En la Figura 16 se muestran las DOS de los modelos de superficie con una molécula de OH adsorbida.

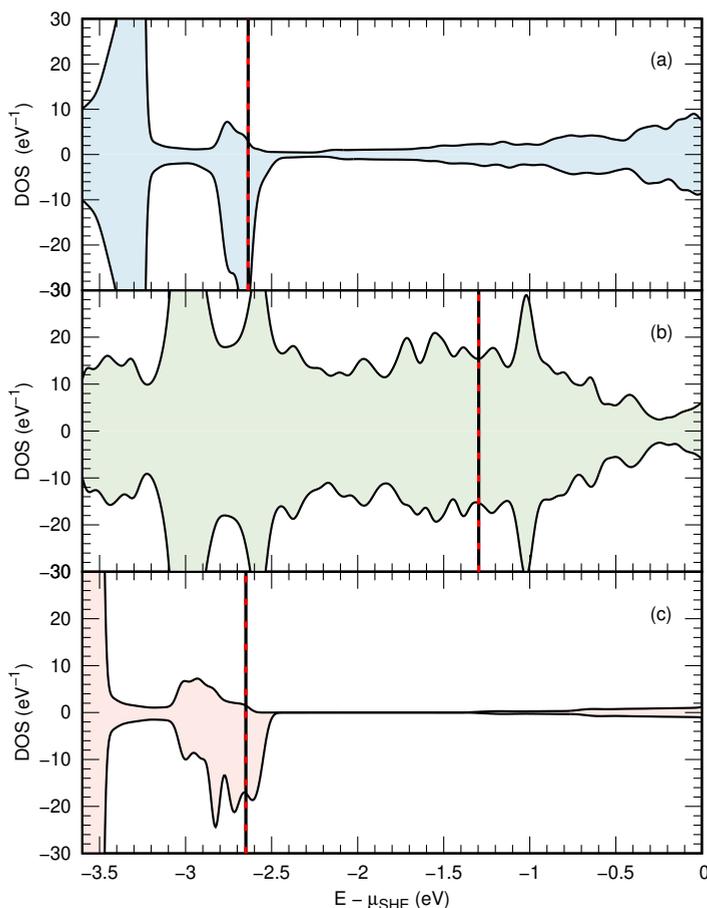


Figura 16: Densidad de estados por celda unitaria de los modelos de superficie con una molécula de OH como adsorbato. La energía se encuentra referida al electrodo estándar de hidrógeno ($E - \mu_{SHE}$). Línea sólida negra y punteada roja denotan el valor de μ_{PZC} y el nivel de Fermi (E_f) de cada sistema, respectivamente.

Las superficies de PbO_2 (Figura 16a) y IrO_2 (Figura 16b) tienen carácter metálico. La diferencia más notable, comparando con los sistemas que tienen dos moléculas de H_2O adsorbidas, es que la superficie de SnO_2 pasa de ser un semiconductor a un sistema que tiene carácter metálico (Figura 16c). Ahora los tres sistemas poseen el E_f alineado con el μ_{pzc} .

Se observa que además de poseer valores similares de μ_{pzc} , la forma de la DOS es parecida para las superficies de PbO_2 y SnO_2 con un OH adsorbido, mientras que la superficie de IrO_2 es la que difiere tanto en forma como en su valor de μ_{pzc} que se encuentra alejado más de 1 eV, respecto al de las otras dos superficies con OH adsorbido.

5.3.2. CURVAS DE $\langle N \rangle$ EN FUNCIÓN DE μ

En la Figura 17 se encuentra la variación del $\langle N \rangle$ respecto al neutro de los sistemas con una molécula de OH adsorbida.

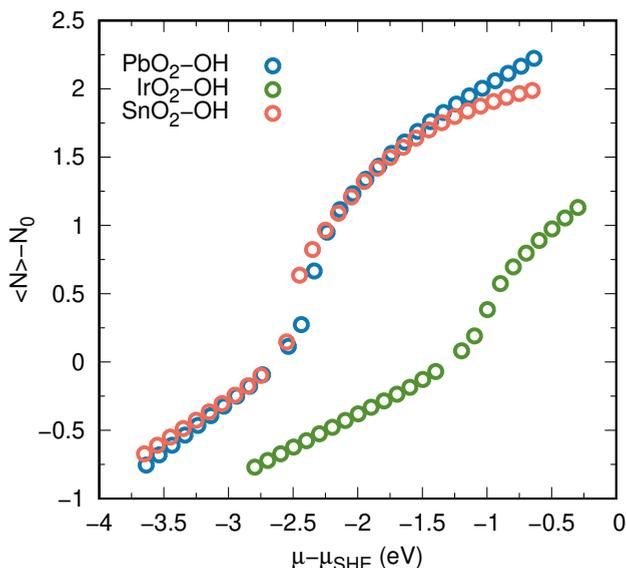


Figura 17: Diferencia en el número promedio de electrones respecto al neutro, $\langle N \rangle - N_0$, en función del potencial químico aplicado (μ), donde N_0 es el número de electrones del sistema neutro MO_2 (donde $M = \text{Pb, Ir, Sn}$) con una molécula de OH adsorbida.

Aunque los tres sistemas tienen carácter metálico, se puede observar que tanto el sistema de SnO_2 como el de PbO_2 presentan un comportamiento similar

en la misma ventana de potencial químico estudiado. No obstante, el sistema de IrO_2 con una molécula de OH adsorbida aunque continua siendo metálico, se ve desplazada la región de potencial químico donde gana o pierde electrones.

Al tener carácter metálico, todos los sistemas presentan un comportamiento lineal en la región que corresponde a $\mu < \mu_{pzc}$ y tienen un cambio de pendiente cuando pasan a la zona de $\mu > \mu_{pzc}$. Para los sistemas de PbO_2 y SnO_2 , cuando han ganado más de un electrón a potenciales más positivos de -1.25 eV, se observa que la función comienza a tener una curvatura, esto es, ya no gana la misma proporción de electrones que a potenciales químicos más negativos.

5.3.3. DENSIDAD DE ESTADOS A μ APLICADO

En la Figura 18 están las DOS de las superficies con una molécula de OH adsorbida a diferentes μ aplicados. Para estos sistemas, tomando en cuenta que son modelos de doble lado, se graficó la densidad de estados proyectada por átomo sobre los cuatro átomos metálicos y los tres átomos de oxígeno que conforman la última capa de la superficie (dos son oxígenos en posición puente y el otro pertenece a la molécula de OH). Se seleccionaron cuatro potenciales para cada sistema, dos donde el potencial químico aplicado fuera menor al μ_{pzc} y dos donde fuera mayor a este. Los tres sistemas tienen carácter metálico y como puede observarse, $E_f = \mu$ aplicado en todos los casos presentados.

El sistema de IrO_2 (Figura 18b) se comporta de manera similar a cuando tiene dos moléculas de agua disociadas, esto se debe a que posee una alta densidad de estados alrededor del nivel de Fermi por lo que no hay modificación apreciable en la forma de la DOS al aplicar diferentes μ al sistema, solo hay un desplazamiento en energía. Para los sistemas de PbO_2 (Figura 18a) y SnO_2 (Figura 18c), el comportamiento es similar entre ellos, a valores de $\mu < \mu_{pzc}$ las superficies se encuentran cargadas positivamente ya que se han desocupado estados y la DOS disminuye alrededor del E_f , mientras que cuando se aplica un $\mu > \mu_{pzc}$ las superficies ganan electrones y la forma de la DOS cambia.

En las densidades de estados proyectadas por átomo, lo que se observa es que tanto para el sistema de PbO_2 como para el de SnO_2 la contribución mayoritaria alrededor del nivel de Fermi pertenece a los oxígenos, con poca o nula participación de los átomos metálicos. Sin embargo, el sistema de IrO_2 se distingue de los otros dos ya que la contribución mayoritaria alrededor del E_f proviene de los átomos metálicos con una menor contribución por parte de los oxígenos, a lo largo de la ventana de potencial químico estudiada.

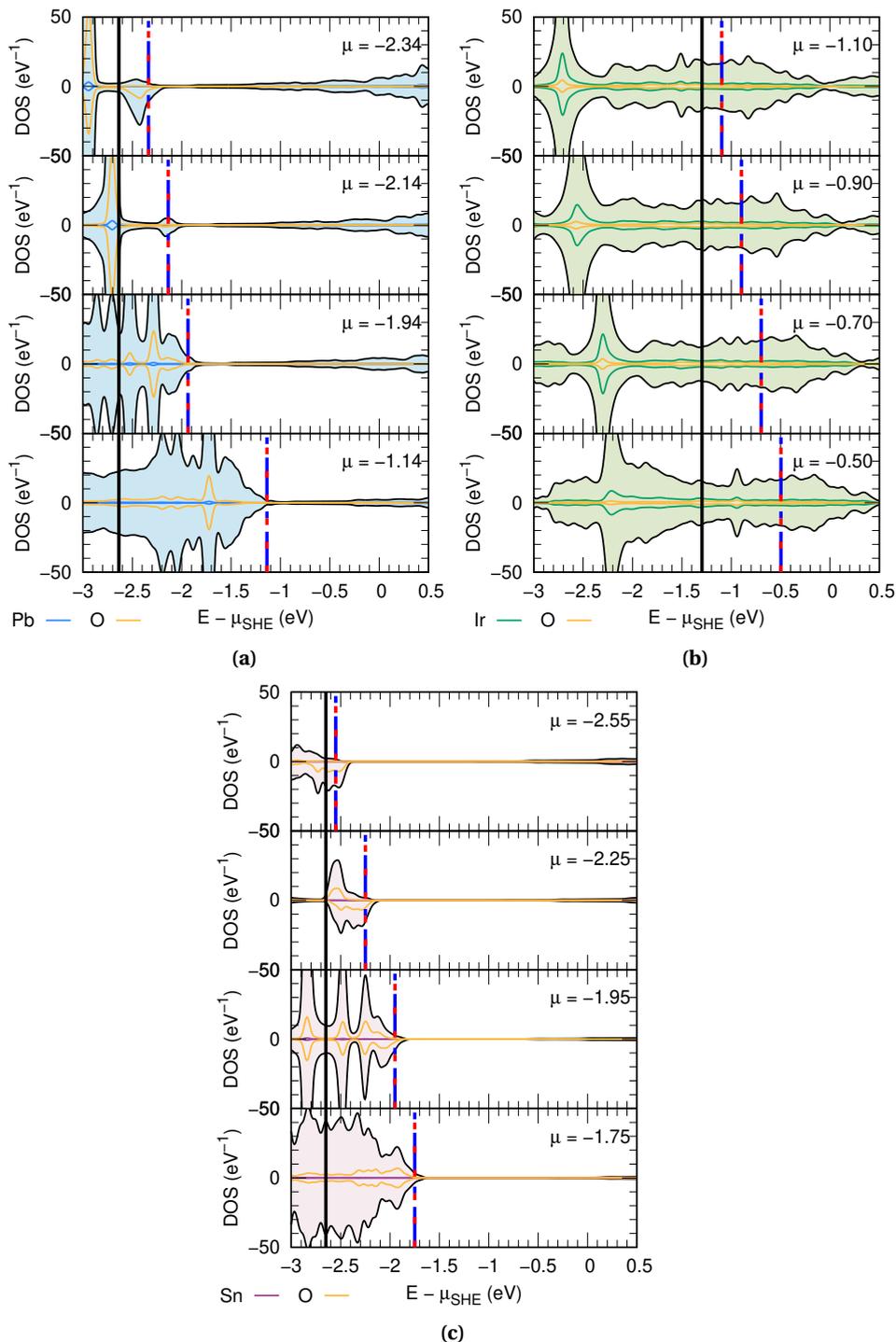


Figura 18: Densidad de estados total por celda unitaria y proyectada por los átomos de oxígeno y los átomos metálicos que conforman la última capa de la superficie de los modelos de (a) PbO_2 , (b) IrO_2 y (c) SnO_2 con una molécula de OH adsorbida. La energía se encuentra referida al electrodo estándar de hidrógeno ($E - \mu_{\text{SHE}}$). Línea sólida negra, punteada roja y punteada azul denotan el valor de μ_{pzc} , el nivel de Fermi (E_f) y el potencial químico aplicado (μ), respectivamente.

5.3.4. CÁLCULO DE BLANDURA GLOBAL

La derivada aproximada por diferencias finitas centrales de las curvas de $\langle N \rangle$ como función de μ para los sistemas con una molécula de OH adsorbida, se muestra en la Figura 19. Todos los sistemas cuando $\mu < \mu_{pzc}$ presentan blandura constante lo que significa que pierden electrones con la misma tendencia en esa región de potencial, siendo que las superficies de PbO_2 y SnO_2 tienen valores de S similares en la misma región de potencial aplicado. Los máximos de S de los tres sistemas se encuentran en la zona de ganancia de electrones cuando μ aplicado es mayor a su respectivo valor de μ_{pzc} . Tanto la superficie de PbO_2 como la de SnO_2 , tienen un comportamiento similar de la blandura en toda la región de μ estudiada, sus máximos tienen valores parecidos y se en valor de μ aplicado tienen una diferencia de 0.1 eV. Por otro lado, la superficie de IrO_2 presenta su máximo local de menor magnitud y a más de 1 eV de diferencia en un valor de μ más positivo respecto a las otras dos superficies.

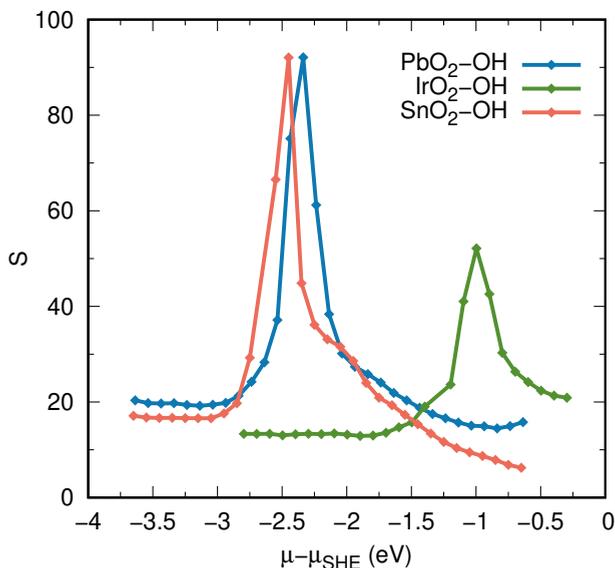


Figura 19: Blandura (en a.u.) de los modelos de superficie MO_2 (donde $M = \text{Pb}, \text{Ir}, \text{Sn}$) con una molécula de OH adsorbida en función del potencial químico aplicado.

Los resultados obtenidos van acorde con lo observado experimentalmente. Para poder comparar ambos valores en la misma escala, el sobrepotencial de evolución de oxígeno que se encuentra reportado en la Tabla 1 en Volts, se multiplica por el factor -1 eV/V para colocarlo en una escala de eV. Por lo tanto, el sobrepotencial para la reacción de evolución de oxígeno es -1.52 eV para la su-

perficie de IrO_2 y -1.90 eV para las superficies de SnO_2 y PbO_2 . Esto es, que las superficies no activas poseen un máximo de blandura a potenciales más negativos que las superficies activas, de la misma forma que su sobrepotencial de evolución de oxígeno, en eV, es menor.

5.3.5. BLANDURA LOCAL

Otro índice de reactivad que se puede evaluar directamente en este formalismo es la blandura local, $s(\mathbf{r})$, la cual indica en qué región del espacio se encuentra la zona donde el sistema puede intercambiar electrones. Se eligió la superficie de PbO_2 y de IrO_2 para realizar la comparación de la $s(\mathbf{r})$, ya que éstos son materiales que se comportan diferente frente a la oxidación de compuestos orgánicos y que la superficie de SnO_2 y PbO_2 tienen comportamientos similares.

En las Figuras 20 y 21 se muestra para algunos potenciales químicos aplicados, la blandura local, carga de la superficie y magnetización local en el átomo de oxígeno de la molécula de OH adsorbida sobre la superficie del óxido de plomo y óxido de iridio, respectivamente.

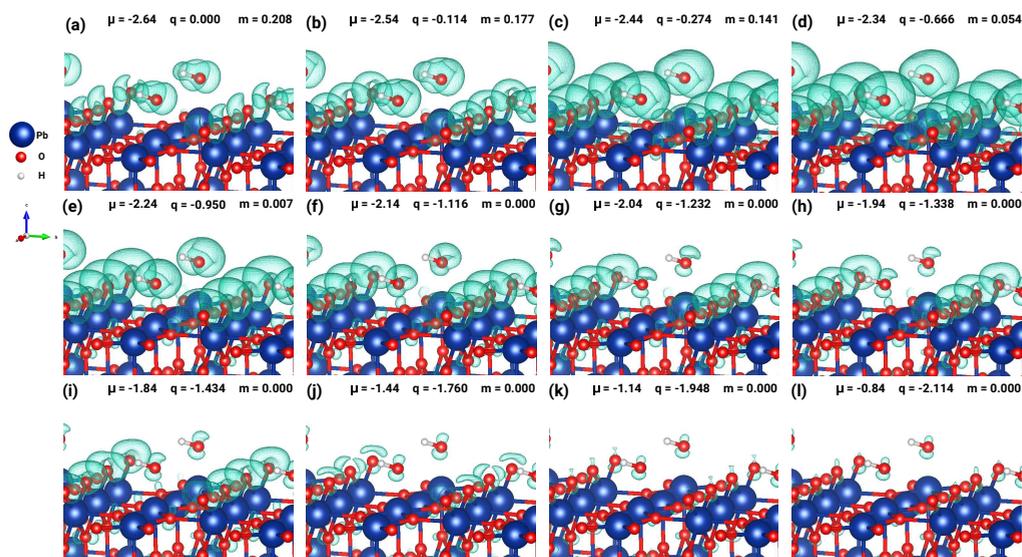


Figura 20: Blandura local (en a.u.) del modelo de superficie PbO_2 con una molécula de OH adsorbida en función del potencial químico aplicado (μ), q y m denotan la carga de la superficie y la magnetización local en el oxígeno de la molécula de OH adsorbida, respectivamente. Isovalor 0.06 a.u.

Para el caso de la superficie de PbO_2 (Figura 20), se puede observar que la

blandura local se encuentra principalmente sobre la molécula de OH adsorbida y sobre los dos oxígenos en posición puente de la superficie. Conforme se aplican valores de $\mu > \mu_{pzc}$, el sistema va aumentando el número promedio de electrones y por tanto la carga de la superficie es más negativa, además la blandura local también aumenta (Figura 20d). No obstante llega un punto en el cual aunque la superficie sigue ganando electrones, la blandura local disminuye (Figura 20h) hasta que la superficie se desactiva, perdiendo la capacidad de atrapar electrones en el OH y en los oxígenos en posición puente de la superficie (Figura 20l).

En la Figura 21 se grafica la blandura local de la superficie de IrO_2 , donde puede observarse que cuando $\mu > \mu_{pzc}$ el sistema adquiere carga negativa al aumentar el $\langle N \rangle$. La blandura local se encuentra en los oxígenos de la superficie así como en el oxígeno de la molécula adsorbida de OH.

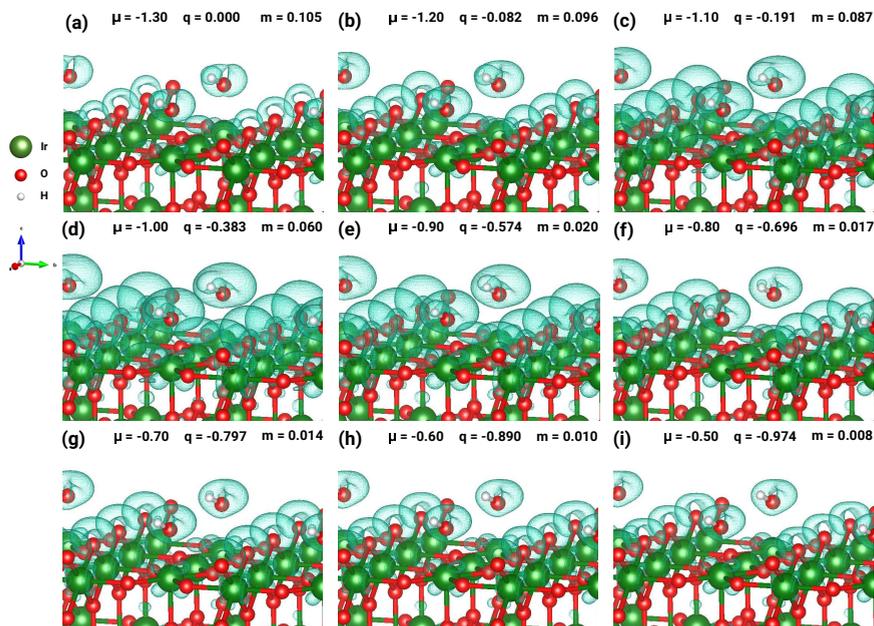


Figura 21: Blandura local (en a.u.) del modelo de superficie IrO_2 con una molécula de OH adsorbida en función del potencial químico aplicado (μ), q y m denotan la carga de la superficie y la magnetización local en el oxígeno de la molécula de OH adsorbida, respectivamente. Isovalor 0.06 a.u.

En esta superficie conforme adquiere carga negativa al aplicar μ , la blandura local aumenta hasta cierto punto (Figura 21d) posteriormente, la $s(\mathbf{r})$ comienza a disminuir. Sin embargo, no se llegan a desactivar por completo los sitios donde el sistema puede adquirir carga, como en el caso de la superficie de PbO_2 . Se

puede observar que incluso a los potenciales más positivos que se aplicaron (Figura 21i), aún hay disponible estados sobre los oxígenos de la superficie así como de la molécula de OH para seguir ganando electrones.

5.3.6. OPTIMIZACIÓN DE GEOMETRÍA A μ APLICADO

Optimizar geometría a μ fijo es computacionalmente demandante, por lo que con el fin de analizar el efecto del potencial aplicado sobre la geometría del sistema se eligió la superficie de PbO_2 con $\cdot\text{OH}$ adsorbido para llevar a cabo la optimización a ciertos valores de μ aplicado en la zona de ganancia de electrones que es la región de potencial de interés para la OEA.

Se optimizaron las posiciones de once átomos de oxígeno, un átomo de hidrógeno y cuatro átomos de plomo, siguiendo la metodología planteada en el Capítulo 4. Los átomos optimizados se muestran en la Figura 22.

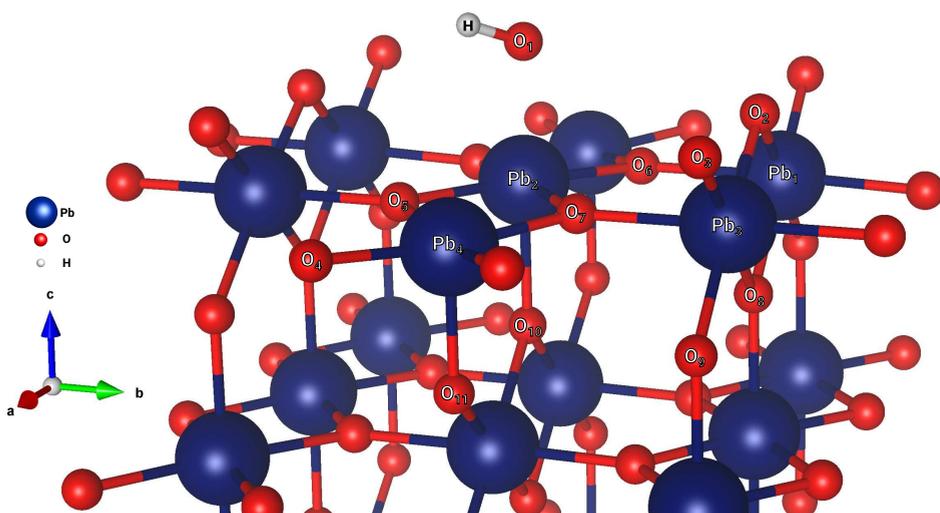


Figura 22: Átomos del modelo de superficie de PbO_2 con $\cdot\text{OH}$ adsorbido que se optimizaron a potencial químico aplicado. En total son dieciséis y se encuentran etiquetados con su símbolo químico y un número como subíndice a excepción de hidrógeno que solo es uno.

Los átomos O_1 y H pertenecen al adsorbato, los átomos O_2 y O_3 pertenecen a la superficie y se encuentran en posición puente, los átomos O_4 – O_7 junto con los átomos Pb_1 – Pb_4 se encuentran en contacto con el modelo de disolvente, mientras

que los átomos O_{9-11} son la segunda capa de la superficie.

A partir de las geometrías optimizadas a cada potencial químico, se obtuvo el número promedio de electrones. La optimización de geometría se realizó a seis potenciales químicos para poder comparar esta cantidad con los resultados discutidos en la Sección 5.3.2.

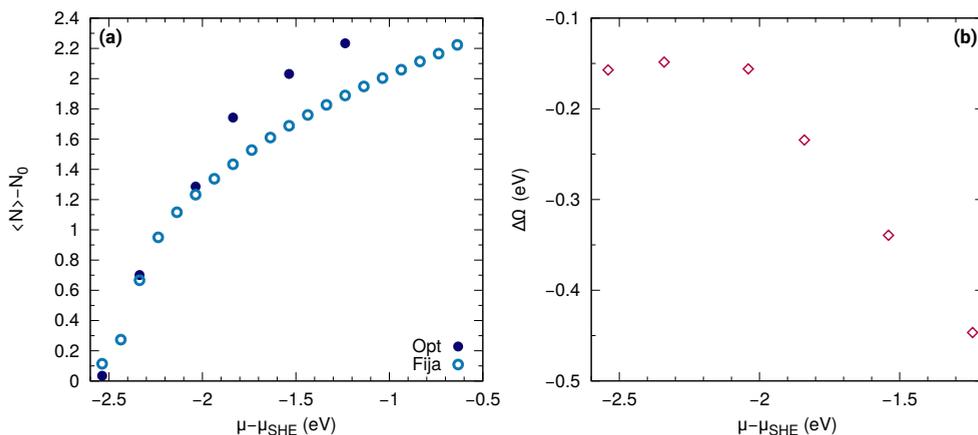


Figura 23: (a) Diferencia en el número promedio de electrones respecto al neutro, $\langle N \rangle - N_0$, en función del potencial químico aplicado (μ), donde N_0 es el número de electrones del sistema neutro PbO_2 con una molécula de OH adsorbida. Los círculos huecos denotan cuando la geometría se mantiene fija y los círculos sólidos cuando se optimiza a cada potencial aplicado. (b) Diferencia en la gran energía ($\Delta\Omega$) en eV de la superficie de PbO_2 con una molécula de OH adsorbida a geometría optimizada respecto a la de geometría fija en función del potencial químico aplicado (μ).

En la Figura 23a se muestra el número promedio de electrones respecto al neutro para ambos casos, cuando se aplica μ a geometría fija y cuando se optimiza. Al aplicar potenciales químicos menores a -2 eV, la diferencia en $\langle N \rangle$ entre la superficie optimizada y la fija es pequeña. Sin embargo a $\mu > -2$ eV la diferencia comienza a ser mayor.

En la Figura 23b se muestra la diferencia entre la gran energía de la superficie con relajación de geometría y la que tiene la geometría en condición de neutralidad: $\Delta\Omega = \Omega_{opt} - \Omega_{pzc}$. Optimizando la geometría a un cierto potencial químico la gran energía es menor comparada con la obtenida utilizando la geometría del sistema en condiciones de neutralidad. La diferencia en la gran energía parece seguir una tendencia lineal cuando μ aplicado es mayor a -2 eV.

Para analizar el efecto de la relajación de geometría sobre el número promedio de electrones de manera local, se realizó la diferencia de carga por átomo respecto a la carga de la superficie en el potencial de neutralidad, $\Delta q = q_{\mu} - q_{\mu_{pzc}}$, y se midieron las distancias entre algunos átomos de este sistema. Estos resultados se muestran a continuación.

En la Figura 24a se puede observar que la carga en los cuatro átomos de plomo se comportan de manera similar, siendo que ésta disminuye cuando la superficie va ganando electrones. El Pb₄ es el que tiene una disminución más notable de carga ya que es el único no saturado, es decir que sólo está unido a cinco átomos de oxígeno. Por otro lado, la carga del hidrógeno primero disminuye y luego aumenta cuando el potencial aplicado es mayor a -2 eV.

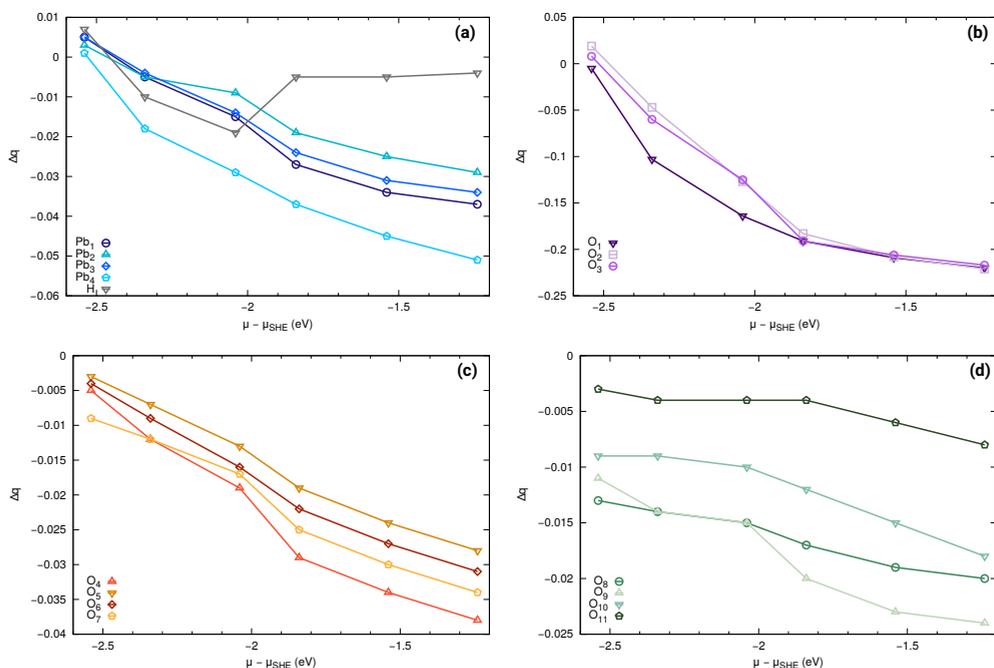


Figura 24: Diferencia de carga (Δq) en átomos optimizados del modelo de superficie de PbO_2 con $\bullet OH$ adsorbido a diferente potencial químico aplicado (μ) respecto al de potencial de neutralidad (μ_{pzc}). Las etiquetas de los átomos corresponden a lo marcado en la Figura 22.

Los átomos de oxígeno en posición puente (O₂ y O₃) y el óxígeno del adsorbato (O₁) se encuentran en la Figura 24b. Éstos son los átomos que adquieren

la mayor carga negativa, observando que es un orden de magnitud más grande respecto a los otros oxígenos. Esto va acorde con lo observado en las gráficas de blandura local para esta superficie (Figura 20) donde es sobre estos átomos que se encuentra el mayor valor de $s(\mathbf{r})$. Conforme se aplica un potencial químico más positivo, el sistema gana electrones en mayor proporción sobre el oxígeno del adsorbato y los oxígenos en posición puente hasta un punto en donde éstos se saturan y no pueden ganar más electrones, que es lo que se observa en la Figura 24b a potenciales químicos mayores a -2 eV. En la Figura 24c están los oxígenos expuestos al modelo de disolvente (O_{4-7}) y en la Figura 24d los oxígenos de la segunda capa (O_{9-11}). Estos átomos tienen comportamientos similares en la disminución de carga, siendo éstos últimos los que tienen una menor modificación.

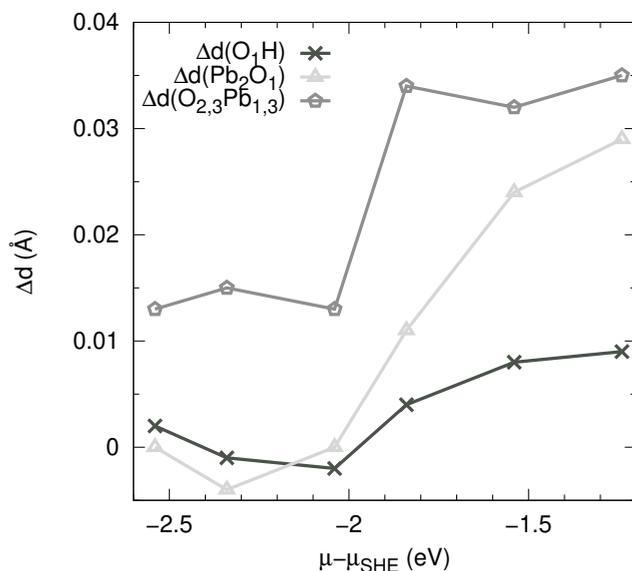


Figura 25: Diferencia de distancias (Δd), en Å, de los átomos optimizados del modelo de superficie de PbO_2 con $\bullet OH$ adsorbido a diferente potencial químico aplicado (μ) respecto al de potencial de neutralidad (μ_{pzc}). $d(O_1H)$ es la distancia del átomo de oxígeno del adsorbato al átomo de hidrógeno, $d(Pb_2O_1)$ es la distancia entre el átomo de oxígeno del adsorbato y el átomo de plomo sobre el cual se encuentra adsorbido, $d(O_{2,3}Pb_{1,3})$ es la distancia promedio del átomo de oxígeno en posición puente a los átomos de plomo más cercanos. Las etiquetas de los átomos corresponden a lo marcado en la Figura 22.

Se midieron las distancias de algunos átomos de los sistemas a geometría optimizada y se compararon con las distancias del sistema a condiciones de neu-

tralidad (Δd), lo cual se muestra en la Figura 25. Puede observarse que cuando se aplican potenciales químicos menores a -2 eV, la mayor diferencia se encuentra en las distancias de los oxígenos puente a los plomos más cercanos. Una vez que se aplican $\mu > -2$ eV, las distancias entre el oxígeno del adsorbato y el hidrógeno, así como las distancias entre el oxígeno del radical y el átomo de plomo sobre el cual se encuentra adsorbido, aumentan, al igual que las de los oxígenos puente a los átomos de plomo más cercanos.

A todos los potenciales estudiados, se observa que la mayor diferencia en geometría así como el mayor cambio en la carga se encuentra sobre los oxígenos puente de la superficie. Sin embargo, la diferencia en el número promedio de electrones que se observó en la Figura 23a al llevar a cabo la relajación de geometría, no puede atribuirse concretamente a una región específica de la superficie ya que es un efecto colectivo, todos los átomos contribuyen en mayor o menor proporción al cambio en esta cantidad. Son sistemas con $\langle N \rangle$ diferentes y de acuerdo a la Figura 23b, la estructura más estable es aquella que se optimiza a su correspondiente μ aplicado. Las diferencias en geometría son menores a cuatro centésimas de Å y en carga de décimas.

5.3.7. ENERGÍA DE ADSORCIÓN A μ APLICADO

El primer paso en la OEA es la generación y adsorción de $\bullet\text{OH}$ y de acuerdo con la hipótesis de Comninellis³, la interacción entre el radical y la superficie es fuerte para los ánodos activos, mientras que es débil para los ánodos no activos, esto permite que se lleve a cabo la degradación completa de los compuestos orgánicos en estos últimos.

El proceso de adsorción puede evaluarse a partir de la siguiente ecuación:



donde M es la superficie, A es la especie que se adsorbe y M(A) es la superficie con la especie A adsorbida.

Se puede proponer el cálculo de la energía de adsorción a partir de la siguiente ecuación:

$$\Delta\Omega_{Ad}^{\mu} = \Omega_{M(A)}(\mu) - (\Omega_M(\mu) + \Omega_A(\mu)) \quad (54)$$

donde $\Omega_{M(A)}$, Ω_M y Ω_A son la gran energía de la superficie con la especie A adsorbida, la gran energía de la superficie M y la gran energía de la especie A, respectivamente y μ denota el valor de potencial químico que se está aplicando. La

geometría de cada especie es la correspondiente al potencial químico en condición de neutralidad por lo que $\Delta\Omega_{Ad}^{\mu}$ es la gran energía de adsorción al potencial químico aplicado a geometría fija.

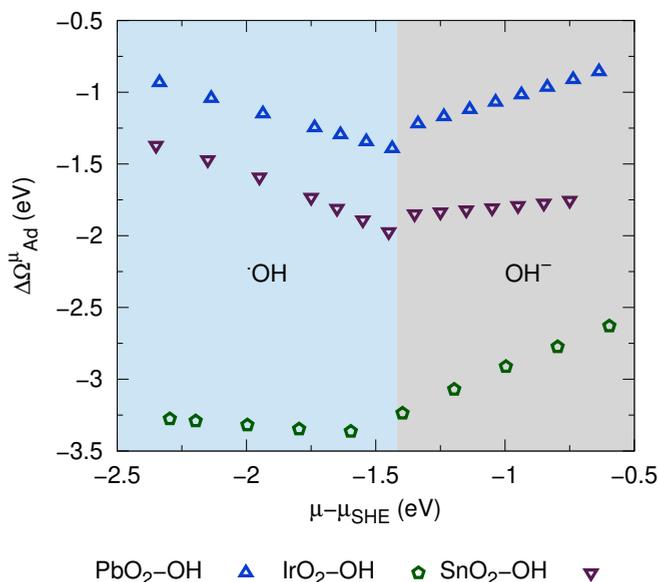


Figura 26: Gran energía de adsorción ($\Delta\Omega_{Ad}^{\mu}$) en eV calculada con la Ecuación 54 para las superficies MO_2 con una molécula de $\cdot\text{OH}$ adsorbida ($M = \text{Pb}, \text{Ir}, \text{Sn}$). La zona azul y gris delimitan el potencial teórico redox (-1.42 eV) del par $\cdot\text{OH}/\text{OH}^-$, calculado en la Sección 5.4.2, e indican el predominio de la especie $\cdot\text{OH}$ y OH^- , respectivamente.

Los resultados se muestran en la Figura 26. Dicha gráfica fue dividida en dos zonas, la azul y la gris, éstas indican el predominio de la especie $\cdot\text{OH}$ y OH^- , respectivamente. La $\Delta\Omega_{Ad}^{\mu}$ para los tres sistemas sigue una tendencia lineal en ambas zonas presentando un cambio de pendiente cuando los potenciales aplicados pasan de la zona azul a la zona gris, por lo que se consideró que el cambio de pendiente en esta energía estaba relacionado con la naturaleza del adsorbato.

Se procedió a calcular la gran energía de adsorción esta vez realizando la optimización de la geometría del adsorbato a cada potencial químico aplicado, para ver el efecto que tenía la relajación sólo del adsorbato sobre el cambio de pendiente en esta cantidad. Además como se observó en la Sección 5.3.6, la relajación de geometría aplicando μ en las superficies es menor por lo que se espera que el efecto sobre la pendiente en $\Delta\Omega_{Ad}^{\mu}$ se atribuya principalmente al cambio de geometría del adsorbato.

Los resultados de la energía de adsorción con la optimización de geometría para el adsorbato se encuentran en la Figura 27. Puede observarse que esta vez en toda la zona de potencial químico aplicado, la tendencia de la energía de adsorción es lineal, es decir no hay un cambio de pendiente al aplicar μ en la zona azul o en la gris, a diferencia de lo visto en la Figura 26.

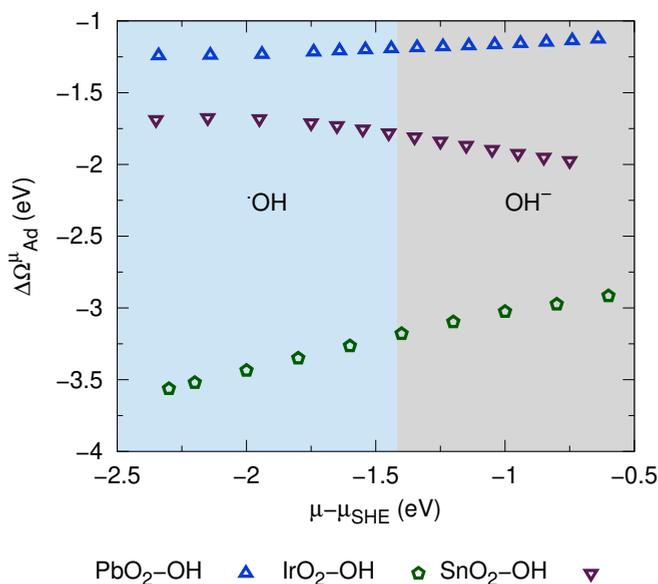


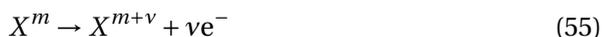
Figura 27: Gran energía de adsorción ($\Delta\Omega_{Ad}^{\mu}$) en eV calculada con la Ecuación 54 y con la $\Omega_{OH}(\mu)$ obtenido a partir de cálculos con relajación de geometría para la molécula de OH. Las superficies MO₂ son con una molécula de •OH adsorbida (M = Pb, Ir, Sn). La zona azul y gris delimitan el potencial teórico redox (-1.42 eV) del par •OH/OH⁻, calculado en la Sección 5.4.2, e indican el predominio de la especie •OH y OH⁻, respectivamente.

A pesar de las diferencias observadas entre las Figuras 26 y 27, lo notable es que en ambas se cumple la hipótesis de Comninellis donde el ánodo activo, que es la superficie de IrO₂, presenta una mayor energía de adsorción lo que hace que tenga un bajo sobrepotencial para la reacción de evolución de oxígeno. Por otro lado los ánodos no activos, las superficies de SnO₂ y PbO₂, presentan una interacción débil con el radical, lo que hace que tengan altos sobrepotenciales para la reacción de evolución de oxígeno y degraden los compuestos orgánicos en solución. De aquí también se observa que en ambos casos, la $\Delta\Omega_{Ad}^{\mu}$ sigue la tendencia relativa observada en la energía de adsorción de otros trabajos^{28,73} donde $\Delta\Omega_{Ad}^{\mu}(\text{IrO}_2) > \Delta\Omega_{Ad}^{\mu}(\text{SnO}_2) > \Delta\Omega_{Ad}^{\mu}(\text{PbO}_2)$.

5.4. ESTIMACIÓN DEL POTENCIAL DE ÓXIDO-REDUCCIÓN

Las reacciones de transferencias de electrones pueden ocurrir sin la ruptura o formación de enlaces químicos, sino solo con el rearrreglo del ambiente químico de las especies involucradas. De manera teórica es posible estudiar solo una semireacción, ya sea de oxidación o reducción, y esta es la idea detrás del modelo propuesto por Sprik y colaboradores⁷⁴. Ellos propusieron un modelo para calcular potenciales de reducción, en el cual sólo consideran dos estados del sistema de interés.

El modelo de dos estados parte de la idea de que en electroquímica una semireacción está dada por:



donde m y v son enteros y $v > 0$. De esta forma solo se tiene una especie activa X dentro del cálculo. El modelo se desarrolla en el siguiente apartado.

5.4.1. MODELO DE DOS ESTADOS

La función de partición gran canónica $\Xi_e^0(T, \mu)$ y el gran potencial Ω_e^0 del sistema electrónico bajo cierto potencial externo se denotan como:

$$\Xi_e^0(T, \mu) = \sum_N \sum_i \exp \left\{ -\frac{1}{k_B T} (E_N^i - \mu N) \right\} \quad (56)$$

$$\Omega_e^0 = -k_B T \ln \Xi_e^0 \quad (57)$$

donde E_N^i es la i -ésima energía propia que proviene de un Hamiltoniano para un sistema con núcleos atómicos y N electrones, T es la temperatura absoluta, k_B es la constante de Boltzmann y μ es el potencial químico.

Introduciendo la aproximación de Born-Oppenheimer para el estado basal de un sistema electrónico cerrado, los núcleos atómicos se consideran como partículas clásicas, esto significa que los iones se mueven de acuerdo a las fuerzas derivadas de la superficie de energía potencial que se encuentra determinada por los estados electrónicos correspondientes a las configuraciones iónicas instantáneas $\{\mathbf{R}_I\}$. Generalizando a un sistema electrónico abierto, la superficie de energía potencial es reemplazada por el gran potencial de equilibrio $\Omega_e^0(T, \mu; \{\mathbf{R}_I\})$.

La función de partición del sistema completo adquiere la forma:

$$\Xi(T, \mu; N_I) = (h^{3N_I} N_I!)^{-1} \int \exp \left\{ -\frac{1}{k_B T} \left(\sum_I^{N_I} \frac{|\mathbf{P}_I|^2}{2M_I} + \Omega_e^0(T, \mu; \{\mathbf{R}_I\}) \right) \right\} \prod_I d\mathbf{P}_I d\mathbf{R}_I \quad (58)$$

donde \mathbf{R}_I , \mathbf{P}_I y M_I indican las coordenadas, momento y masa, respectivamente del I -ésimo ion, y el número de iones se denota con N_I . Integrando sobre los momentos iónicos, la Ecuación 58 puede reescribirse como:

$$\begin{aligned} \Xi(T, \mu; N_I) &= \Lambda^{-3N_I} \int \exp \left\{ -\frac{\Omega_e^0(T, \mu; \{\mathbf{R}_I\})}{k_B T} \right\} \prod_I d\mathbf{R}_I \\ &= \Lambda^{-3N_I} \int \Xi_e^0(T, \mu; \{\mathbf{R}_I\}) \prod_I d\mathbf{R}_I \\ &= \sum_N \Lambda^{-3N_I} \sum_i \int \exp \left\{ -\frac{E_N^i(\{\mathbf{R}_I\}) - \mu N}{k_B T} \right\} \prod_I d\mathbf{R}_I \\ &= \sum_N \exp \left\{ \frac{\mu N}{k_B T} \right\} \Lambda^{-3N_I} \sum_i \int \exp \left\{ -\frac{E_N^i(\{\mathbf{R}_I\})}{k_B T} \right\} \prod_I d\mathbf{R}_I \\ &= \sum_N z^N \Lambda^{-3N_I} \sum_i \int \exp \left\{ -\frac{E_N^i(\{\mathbf{R}_I\})}{k_B T} \right\} \prod_I d\mathbf{R}_I \\ &\equiv \sum_N z^N Q(T, N) \end{aligned} \quad (59)$$

con z como la actividad electrónica absoluta ($\exp(\mu/k_B T)$), el factor Λ^{3N_I} como la longitud de onda térmica de de Broglie y $Q(T, N)$ como la función de partición canónica que es una integral sobre las posiciones nucleares, combinada con una sumatoria sobre el estado basal y los estados excitados de un sistema con N electrones de configuración iónica $\{\mathbf{R}_I\}$:

$$Q(T, N) = \Lambda^{-3N_I} \sum_i \int \exp \left(-\frac{E_N^i(\{\mathbf{R}_I\})}{k_B T} \right) \prod_I d\mathbf{R}_I. \quad (60)$$

Asumiendo que la temperatura es baja comparada con las energías de excitación electrónica, todos los términos de la sumatoria ($i > 0$) pueden omitirse de la Ecuación 60 por lo que se reduce la expresión a:

$$Q_0(N) = \Lambda^{-3N_I} \int \exp \left(-\frac{E_N^0(\{\mathbf{R}_I\})}{k_B T} \right) \prod_I d\mathbf{R}_I \quad (61)$$

donde E_N^0 es la energía adiabática del estado basal de un sistema de N electrones. La dependencia en T se omite para facilitar la notación.

Se puede limitar a dos el número de estados electrónicos considerados en el formalismo gran canónico, los cuales son el estado basal del sistema reducido (con n electrones) y del sistema oxidado (con $n - \nu$ electrones). Por lo que la Ecuación 56 se simplifica a la suma de dos términos:

$$\begin{aligned}\Xi(T, \mu; N_T) &= z^n Q_0(n) + z^{n-\nu} Q_0(n-\nu) \\ &= \exp\left(\frac{n\mu}{k_B T}\right) Q_0(n) + \exp\left(\frac{(n-\nu)\mu}{k_B T}\right) Q_0(n-\nu)\end{aligned}\quad (62)$$

donde $Q_0(n)$ y $Q_0(n-\nu)$ son las funciones de partición canónicas del estado basal para el sistema reducido ($N = n$) y para el sistema oxidado ($N = n - \nu$), respectivamente.

El valor esperado del número de electrones promedio se obtiene sacando el logaritmo de la función de partición:

$$\ln \Xi = \ln \left\{ \exp\left(\frac{n\mu}{k_B T}\right) Q_0(n) + \exp\left(\frac{(n-\nu)\mu}{k_B T}\right) Q_0(n-\nu) \right\} \quad (63)$$

y realizando su derivada respecto del potencial químico:

$$\begin{aligned}\langle N \rangle &\equiv k_B T \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right) \\ &= k_B T \left(\frac{Q_0(n) \frac{n}{k_B T} \exp\left(\frac{n\mu}{k_B T}\right) + Q_0(n-\nu) \frac{(n-\nu)}{k_B T} \exp\left(\frac{(n-\nu)\mu}{k_B T}\right)}{Q_0(n) \exp\left(\frac{n\mu}{k_B T}\right) + Q_0(n-\nu) \exp\left(\frac{(n-\nu)\mu}{k_B T}\right)} \right) \\ &= \frac{n Q_0(n) \exp\left(\frac{\nu\mu}{k_B T}\right) + (n-\nu) Q_0(n-\nu)}{Q_0(n) \exp\left(\frac{\nu\mu}{k_B T}\right) + Q_0(n-\nu)} \\ &= \frac{n-\nu + n \left(\frac{Q_0(n)}{Q_0(n-\nu)} \right) \exp\left(\frac{\nu\mu}{k_B T}\right)}{1 + \left(\frac{Q_0(n)}{Q_0(n-\nu)} \right) \exp\left(\frac{\nu\mu}{k_B T}\right)}\end{aligned}\quad (64)$$

Cabe destacar que a partir de esta ecuación, se puede derivar una expresión analítica para la blandura global, S :

$$S = \left(\frac{\nu^2}{k_B} \right) \frac{1}{T \left(2 + 2 \cosh\left(\frac{\Delta A + \nu\mu}{k_B T}\right) \right)}. \quad (65)$$

La derivación de esta ecuación se encuentra en el Sección 6.1. Esta relación permite obtener S como función de μ conociendo el cambio en la energía libre

de Helmholtz (o potencial redox experimental) del proceso de oxidación.

Tomando como referencia el número de electrones del sistema reducido, se define la carga fraccionaria como:

$$\begin{aligned}
 x &\equiv n - \langle N \rangle \\
 &= n - \frac{n - \nu + n \left(\frac{Q_0(n)}{Q_0(n-\nu)} \right) \exp \left(\frac{\nu \mu}{k_B T} \right)}{1 + \left(\frac{Q_0(n)}{Q_0(n-\nu)} \right) \exp \left(\frac{\nu \mu}{k_B T} \right)} \\
 &= \frac{\nu}{1 + \left(\frac{Q_0(n)}{Q_0(n-\nu)} \right) \exp \left(\frac{\nu \mu}{k_B T} \right)}.
 \end{aligned} \tag{66}$$

Despejando de esta ecuación, el potencial químico queda como:

$$\mu = \frac{k_B T}{\nu} \left(\ln \frac{Q_0(n-\nu)}{Q_0(n)} - \ln \frac{x}{\nu-x} \right). \tag{67}$$

La Ecuación 67 puede ser reescrita en términos de la energía libre de Helmholtz correspondiente a la reacción de oxidación (ΔA), donde la energía libre de cada estado del sistema está definida por:

$$A_N = -k_B T \ln Q_0(N) \tag{68}$$

y la diferencia de energías queda expresada como :

$$\begin{aligned}
 \Delta A &= A_{n-\nu} - A_n \\
 &= -k_B T (\ln Q_0(n-\nu) - \ln Q_0(n)) \\
 &= -k_B T \ln \left(\frac{Q_0(n-\nu)}{Q_0(n)} \right).
 \end{aligned} \tag{69}$$

Agrupando términos se obtiene que $-\frac{\Delta A}{k_B T} = \ln \left(\frac{Q_0(n-\nu)}{Q_0(n)} \right)$, lo cual puede sustituirse en la Ecuación 67 para obtener:

$$\begin{aligned}
 \mu &= \frac{k_B T}{\nu} \left(-\frac{\Delta A}{k_B T} - \ln \frac{x}{\nu-x} \right) \\
 &= -\frac{1}{\nu} \Delta A - \frac{k_B T}{\nu} \ln \frac{x}{\nu-x}.
 \end{aligned} \tag{70}$$

Debe notarse que al mantener el volumen de la celda fijo durante el cálculo, las energías son energías libres de Helmholtz. Sin embargo el principio de la

formulación es más general y se puede extender a la energía libre de Gibbs en el esquema de presión constante. Dado que para la mayoría de las reacciones el cambio de volumen es pequeño, ambas energías libres pueden ser consideradas similares ($\Delta A \approx \Delta G$) en solución bajo presión ambiental.

Empleando esta aproximación y asumiendo que las condiciones estándar aplican, se sustituye la clásica relación entre la fuerza electromotriz (ϵ) y la energía libre redox, $\Delta G = -\nu F\epsilon^0$ donde la F es la constante de Faraday y ϵ^0 es el potencial redox experimental que por convención se refiere al potencial de reducción, mientras que en esta aproximación ΔA , se refiere a potencial de oxidación.

Tomando en cuenta lo anterior, el potencial químico puede expresarse como:

$$\begin{aligned}\mu &= -\frac{1}{\nu}(\nu F\epsilon^0(T)) - \frac{k_B T}{\nu} \ln \frac{x}{\nu - x} \\ &= -F\epsilon^0(T) - \frac{k_B T}{\nu} \ln \frac{x}{\nu - x}.\end{aligned}\quad (71)$$

Sprík y colaboradores⁷⁴ notaron que insertando el valor de $x = \nu/2$, el correspondiente potencial químico electrónico $\mu = \mu_{1/2}$ tiene un significado especial, ya que puede emplearse para estimar el potencial redox estándar de acuerdo a la ecuación:

$$\begin{aligned}\mu_{1/2} &= -F\epsilon^0(T) - \frac{k_B T}{\nu} \ln \frac{\nu}{2(\nu - \frac{\nu}{2})} \\ &= -F\epsilon^0(T) - \frac{k_B T}{\nu} \ln \frac{\nu}{\nu} \\ &= -F\epsilon^0(T) = -\frac{1}{\nu}\Delta A.\end{aligned}\quad (72)$$

Esto quiere decir que se puede determinar $\mu_{1/2}$ variando μ hasta que el sistema se encuentre en la misma proporción para ambos estados, el que tiene $\langle N \rangle$ y $\langle N + 1 \rangle$ electrones. La diferencia en emplear la metodología propuesta en este trabajo y la del trabajo de Sprík^{74,75} es que ellos realizan dinámicas moleculares donde consideran un promedio de los estados basales al tomar en cuenta las variaciones estructurales debidas a las fluctuaciones térmicas, mientras que en este trabajo se están tomando las geometrías de equilibrio del estado basal del par electroquímico, la especie con $\langle N \rangle$ y electrones y la que tiene $\langle N + 1 \rangle$ electrones.

5.4.2. OBTENCIÓN DE POTENCIALES REDOX

Empleando la metodología de este trabajo, se puede imponer el potencial químico a un sistema y graficar la variación del número promedio de electrones. En principio esto produce una sigmoide, que puede compararse con una curva de valoración y por ello recibe el nombre de método de valoración numérica.⁷⁴

Se comenzó con una sola molécula inmersa en el modelo de disolvente. Se eligió el sistema que corresponde a la semireacción de reducción del $\bullet\text{OH}$:



El estudio puede hacerse manteniendo fija la geometría de una de las especies o realizando la optimización de geometría a cada μ impuesto. Para el caso de la semireacción de la Ecuación 73, se llevó a cabo de ambas formas. Se tomó la geometría del $\bullet\text{OH}$ y se movió el potencial químico en la zona de ganancia de electrones ($\mu_{pzc} < \mu$), hasta la ganancia de un electrón. Después se realizó lo mismo con la geometría del OH^- . Ambas curvas están en la Figura 28a. Posteriormente, se llevó a cabo la optimización de geometría a cada potencial químico impuesto, partiendo de la geometría del $\bullet\text{OH}$ e imponiendo μ hasta llegar a la ganancia de un electrón.

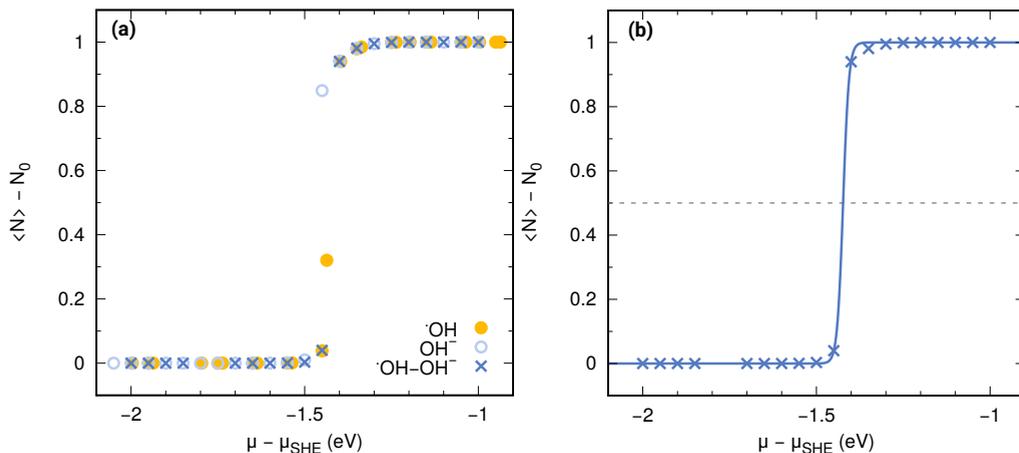


Figura 28: Diferencia en el número promedio de electrones respecto al neutro, $\langle N \rangle - N_0$, en función del potencial químico aplicado (μ), donde N_0 es el número de electrones del $\bullet\text{OH}$: (a) empleando la geometría del $\bullet\text{OH}$, del OH^- y optimizando la geometría a cada potencial aplicado ($\bullet\text{OH}-\text{OH}^-$), respectivamente y (b) ajuste de los datos con optimización de geometría (línea sólida azul) a la función $f(x) = (1 + e^{-a(x-b)})^{-1}$ con $a = 118.529$ y $b = -1.42318$. Línea punteada gris indica la ganancia de medio electrón promedio.

De acuerdo a lo observado en la Figura 28a, ambos procedimientos dan curvas similares, por lo que se tomó la curva con optimización de geometría y se ajustaron los datos a una sigmoide, esto se muestra en la Figura 28b donde con una línea punteada gris se marca la ganancia de medio electrón del sistema. Empleando esta aproximación, el valor del potencial de reducción para el par $\bullet\text{OH}/\text{OH}^-$ es de -1.42 eV, el cual difiere en 480 meV con el valor experimental (1.90 V vs SHE⁷⁶).

Esta aproximación de dos estados se puede emplear para estimar los potenciales redox de las superficies limpias estudiadas en este trabajo. Al ser sistemas más complejos y computacionalmente más demandantes, todo el estudio se llevó a cabo a geometría fija. Tomando a las superficies en presencia del modelo de disolvente, el primer paso es la formación de $\bullet\text{OH}$ adsorbidos sobre la superficie a través de la semireacción:



por lo que la variación del potencial químico debe ser en la dirección de pérdida de electrones ($\mu < \mu_{pzc}$), la cual se muestra en la Figura 29. En todos los casos la función se comporta de manera lineal por lo que se decidió ajustar los datos a una línea recta.

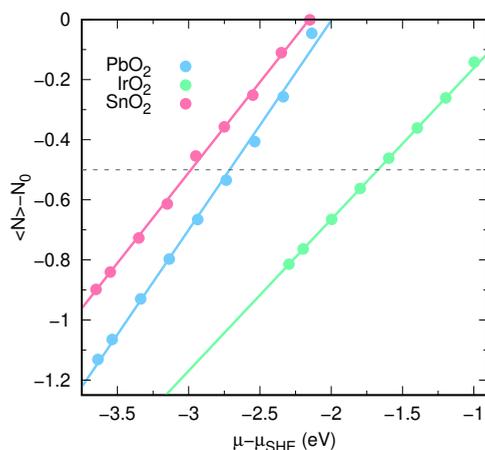
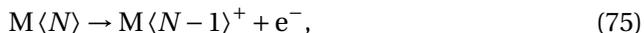


Figura 29: Diferencia en el número promedio de electrones respecto al neutro, $\langle N \rangle - N_0$, en función del potencial químico aplicado (μ), donde N_0 es el número de electrones de la superficie MO_2 con $\text{M} = \text{Pb, Ir, Sn}$. Las líneas sólidas de color indican el ajuste de los datos a la función $f(x) = ax + b$ con $a = 0.6966$, $b = 1.3898$ para la superficie de PbO_2 , $a = 0.5038$, $b = 0.3424$ para IrO_2 y $a = 0.6024$, $b = 1.2976$ para SnO_2 . Línea punteada gris indica la pérdida de medio electrón promedio.

En la Figura 29 puede observarse que, aunque el comportamiento es lineal para esos sistemas en esa zona de potencial aplicado, el valor de la pendiente es diferente, siendo mayor en el caso de PbO_2 . Mediante esta aproximación, se puede obtener el potencial de oxidación para la semireacción:



donde $\text{M}\langle N \rangle$ es la superficie neutra con $\langle N \rangle$ electrones y $\text{M}\langle N-1 \rangle^+$ es la superficie con $\langle N-1 \rangle$ electrones. Los potenciales de oxidación obtenidos son: -2.98, -2.72 y -1.67 eV para las superficies de SnO_2 , PbO_2 e IrO_2 respectivamente. Es posible colocarlos en una escala de potencial, en Volts, referidos al electrodo estándar de hidrógeno, como se muestra en la Figura 30, lo cual permite ver el ordenamiento relativo de estos sistemas. Esta figura solo es una representación cualitativa de la posición de las especies y no se encuentra a escala.

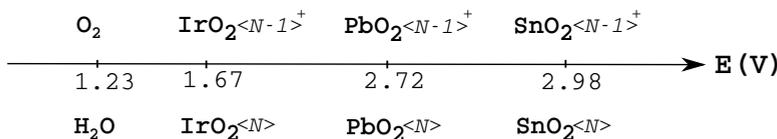
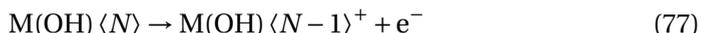


Figura 30: Escala de potencial (en V) referido al SHE, de la reacción de evolución de oxígeno y de los potenciales obtenidos de las curvas del número promedio de electrones en función de μ (Figura 29), de los pares $\text{MO}_2\langle N-1 \rangle^+/\text{MO}_2\langle N \rangle$ donde $\langle N \rangle$ denota a la estructura neutra con sus N electrones mientras que $\langle N-1 \rangle$ a la superficie con un electrón de menos. (con $M = \text{Ir, Sn, Pb}$).

Con los modelos que tienen una molécula de OH adsorbida sobre la superficie, es posible obtener el potencial de reducción (ϵ_{red}) y el potencial de oxidación (ϵ_{ox}) de acuerdo a las siguientes semireacciones:



donde $\text{M(OH)}\langle N \rangle$ es el estado de la superficie con una molécula de OH adsorbida que tiene N electrones, $\text{M(OH)}\langle N+1 \rangle^-$ es el estado con $N+1$ electrones y $\text{M(OH)}\langle N-1 \rangle^+$ es el estado con $N-1$ electrones. Para el caso de la oxidación electroquímica avanzada, se requiere del ϵ_{red} ya que estos materiales ocasionan la oxidación de compuestos orgánicos en solución.

Como se mencionó en la Sección 5.3.2, las superficies presentan comportamientos diferentes según la región de potencial químico aplicado que se esté

analizando. Es por eso que las gráficas se parten en la región de pérdida de electrones (Figura 31a) y en la región de ganancia de electrones (Figura 31b) para obtener los potenciales de reducción y de oxidación, respectivamente. El ajuste en la región de $\mu < \mu_{pzc}$ es a una línea recta, mientras que para la región de $\mu_{pzc} < \mu$, el ajuste con mayor coeficiente de determinación fue a un polinomio de tercer grado.

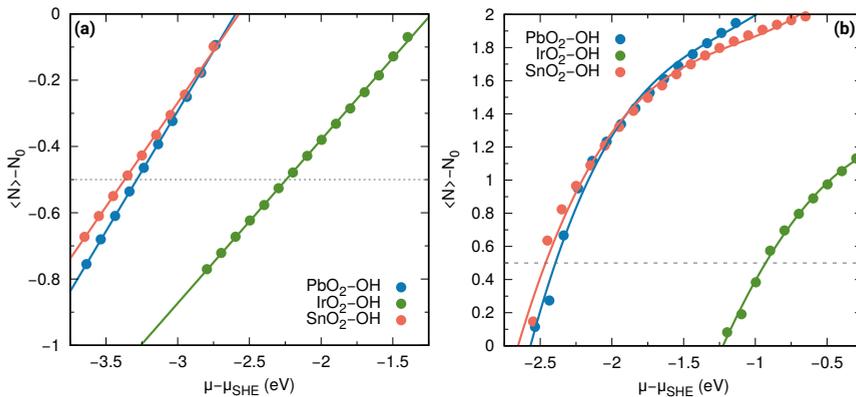


Figura 31: Diferencia en el número promedio de electrones respecto al neutro, $\langle N \rangle - N_0$, en función del potencial químico aplicado (μ), donde N_0 es el número de electrones del sistema neutro MO_2 con una molécula de OH adsorbida (donde M = Pb, Ir, Sn). Las líneas sólidas de colores son los ajustes a la función (a) $f(x) = ax + b$ para la región de pérdida de electrones ($\mu < \mu_{pzc}$) con $a = 0.7256$, $b = 1.8839$ para la superficie de PbO_2 , $a = 0.4931$, $b = 0.6062$ para IrO_2 y $a = 0.6273$, $b = 1.6139$ para SnO_2 , y (b) al polinomio de tercer grado $f(x) = ax^3 + bx^2 + cx + d$ para la región de ganancia de electrones ($\mu_{pzc} < \mu$) con $a = 0.4913$, $b = 1.7810$, $c = 2.6342$, $d = 3.3407$ para PbO_2 , $a = 0.0601$, $b = -0.6059$, $c = 0.1673$, $d = 1.2260$ para IrO_2 , $a = 0.3652$, $b = 1.2280$, $c = 1.7080$, $d = 2.7132$ para SnO_2 . Las líneas punteadas grises marcan la pérdida y ganancia de medio electrón promedio, respectivamente.

Tabla 8: Potencial de oxidación (ϵ_{ox}) y potencial de reducción (ϵ_{red}), referido al electrodo estándar de hidrógeno, en eV, para las superficies de MO_2 con una molécula de OH adsorbida (donde M = Pb, Ir, Sn) obtenido de las curvas $\langle N \rangle = f(\mu)$ por interpolación en $\langle N \rangle = -0.5$ y $\langle N \rangle = 0.5$, respectivamente.

$\text{MO}_2(\text{OH})$	ϵ_{ox}	ϵ_{red}
Sn	-3.37	-2.46
Pb	-3.29	-2.39
Ir	-2.24	-0.92

Los potenciales obtenidos por medio de esta aproximación se encuentran en la Tabla 8. Éstos se pueden colocar en escalas de potencial, en Volts, para tener

de manera relativa el poder oxidante o reductor de las especies. Observando la escala de la Figura 32 se obtiene que el sistema que presenta mayor poder oxidante o que tiene mayor tendencia a causar la oxidación de otra especie es la superficie de SnO_2 mientras que la de menor poder es la superficie de IrO_2 .

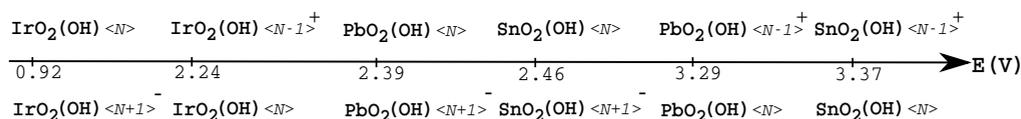


Figura 32: Escala de potencial (en V) referido al SHE, de los potenciales obtenidos de las curvas del número promedio de electrones en función de μ (Figura 31), de los pares $\text{MO}_2(\text{OH})\langle N-1 \rangle^+/\text{MO}_2(\text{OH})\langle N \rangle/\text{MO}_2(\text{OH})\langle N+1 \rangle^-$ donde $\langle N \rangle$ denota a la estructura neutra con sus N electrones, $\langle N-1 \rangle$ a la superficie con un electrón de menos y $\langle N+1 \rangle$ a la superficie con un electrón de más (con $M = \text{Ir}, \text{Sn}, \text{Pb}$).

Al comparar todos los sistemas, se puede observar que la molécula de OH (Figura 28) es la única que presenta el comportamiento de sigmoide en la variación del número promedio de electrones en función del potencial químico aplicado, esto se debe a que se tienen dos estados definidos para este sistema, el que tiene $\langle N \rangle$ electrones, que es el radical $\cdot\text{OH}$ y el sistema que tiene $\langle N+1 \rangle$ electrones que es el anión OH^- . En el caso de las superficies, una posible explicación de porque no tienen un comportamiento sigmoide es que éstas tienen más estados electrónicos accesibles al ser sistemas de carácter metálico, razón por la cual tienen diferentes tendencias a ganar o perder electrones dependiendo del valor de potencial químico aplicado. No obstante, la aproximación empleada para obtener los potenciales de reducción de los sistemas electroquímicos, da la posibilidad de ordenarlos y colocarlos en una escala de potencial de manera relativa, lo cual permite analizar su comportamiento como oxidantes o reductores de acuerdo a la reacción de interés.

6 CONCLUSIONES

Empleando el formalismo de la JDFT, en este trabajo se estudiaron tres superficies de óxidos metálicos (PbO_2 que se emplean en el tratamiento de aguas residuales. Se llevaron a cabo optimizaciones de geometría en presencia de un modelo de disolvente implícito y dos tipos de adsorbato: dos moléculas de agua explícitas y una molécula de OH. Se obtuvo que en el caso de las moléculas de agua explícitas que ambas se disocian en H y OH.

En el contexto de la teoría de funcionales de la densidad en el ensamble gran canónico, se realizaron cálculos a potencial químico fijo alrededor del potencial de carga nula de cada uno de los modelos de superficie, observando que presentan diferentes comportamientos cuando las superficies ganan o pierden electrones. Con estos resultados se pudo evaluar de manera cualitativa cómo es que el potencial químico aplicado afecta la densidad de estados, distinguiendo dos efectos principales: un desplazamiento de toda la DOS y su deformación. En el caso de sistemas con gap, la deformación es más importante que el desplazamiento de los estados. Otro aspecto relevante es que la GCDFT permite seguir la inducción del carácter metálico en la superficie que es inicialmente semiconductor, al ocupar la banda de conducción o desocupando la banda de valencia frente a la modificación del μ aplicado.

Las tres superficies de óxidos metálicos con OH adsorbido, son sistemas metálicos. El potencial de carga nula de éstos es menor que el de los sistemas con dos moléculas de agua disociadas. En cuanto a la predisposición de cada sistema a donar o aceptar electrones, los resultados sugieren que los sistemas metálicos con baja densidad de estados alrededor del nivel de Fermi, como PbO_2 con dos moléculas de agua disociadas, ganarán y perderán electrones con una tendencia similar y la blandura global permanecerá en un valor constante; la densidad de estados para este tipo de sistema nos dice que el nivel de Fermi y μ no siempre tienen el mismo valor y que la DOS cambia de forma cuando se aplica un μ diferente; los sistemas metálicos con alta densidad de estados alrededor del E_f , tales como IrO_2 con dos moléculas de agua disociadas y las superficies con una molécula de OH adsorbida, ganan y pierden electrones con diferentes tendencias, de tal manera que hay una región de potencial donde la blandura tiene un máximo valor, la DOS mantiene su forma, y el valor de E_f es el mismo que el

del μ aplicado. Finalmente, los sistemas con un *bandgap*, como lo es SnO₂ con las dos moléculas de agua disociadas, no tendrán ganancia ni pérdida de electrones hasta que el potencial químico aplicado se encuentra fuera de la región que corresponde a los valores del *bandgap*; cuando el potencial químico del baño se encuentra en valores dentro del *bandgap*, la blandura global será cero y el E_f se mantendrá al borde de la banda de valencia. Es interesante notar que la DOS cambiará solo cuando el potencial químico aplicado se encuentre fuera del *bandgap*, y la blandura aumentará.

Se observó que los óxidos metálicos con un OH adsorbido poseen un alto valor de blandura local en la región del adsorbato y de los oxígenos en posición puente de la superficie. Es en estos sitios donde los sistemas son más propensos a llevar a cabo transferencia de carga. Sin embargo, al comparar estos sistemas al mismo μ aplicado, tienen distintos comportamientos. De manera local se observa que la superficie de PbO₂ se desactiva a potenciales aplicados más positivos, mientras que la superficie de IrO₂ sigue activa a esos mismos valores. Esto implica que aunque estructuralmente son similares, los ánodos "no activos" difieren localmente con los activos en su capacidad de aceptar electrones en la región de μ estudiada.

Se tomó uno de los ánodos "no activos", la superficie de PbO₂ con un OH adsorbido, para ver el efecto de la relajación de geometría a μ aplicado sobre el $\langle N \rangle$ encontrándose que se obtiene un mayor número de electrones promedio cuando la superficie es optimizada. No obstante, el cambio en la geometría respecto a la geometría en condiciones de neutralidad es poco, por lo que se analizaron las cargas por átomo y las distancias de los átomos relajados, observándose que el cambio en $\langle N \rangle$ es un efecto colectivo y que la estructura más estable es la que se optimiza al μ que se esté aplicando.

La gran energía de adsorción se evaluó para las superficies con una molécula de OH adsorbida. De la naturaleza de esta interacción depende si el electrodo será capaz de llevar a cabo la degradación de contaminantes orgánicos en solución. Al evaluar esta cantidad se obtiene la tendencia observada experimentalmente para estas superficies, en donde es en el ánodo activo, la superficie de IrO₂, donde el adsorbato tiene una interacción más fuerte por lo que no es adecuada para la oxidación de compuestos orgánicos, a diferencia de los ánodos "no activos", las superficies de PbO₂ y SnO₂, donde la interacción adsorbato-superficie es más débil.

A partir de un modelo de dos estados propuesto por Sprik,⁷⁵ se propuso una

metodología para estimar el potencial químico en el cual la especie química gana o pierde medio electrón en promedio. Este valor, llamado en este trabajo potencial químico de medio electrón promedio ($\mu_{1/2}$), se puede relacionar con el potencial de reducción de una especie electroactiva lo que hace posible ordenar de manera relativa a los sistemas en una escala de potencial y de esta forma tener un índice que muestre que tan proclive es el sistema a llevar cabo la reacción de óxido-reducción que se quiere estudiar. Se obtuvo el $\mu_{1/2}$ para la molécula de OH y para las superficies de SnO₂, IrO₂ y PbO₂ con y sin la molécula de OH como adsorbato. Lo que se observa conecta con la tendencia experimental donde las superficies “no activas” son las de mayor poder oxidante, capaces de llevar a cabo la oxidación electroquímica avanzada mientras que la superficie de IrO₂ tiene menor poder oxidante lo que favorece la reacción de evolución de oxígeno.

6.1. PERSPECTIVAS

- I) Estudiar la influencia del modelo de disolvente y la concentración del electrolito en la variación del número promedio de electrones a potencial químico aplicado.
- II) Emplear otros funcionales de intercambio y correlación para analizar su comportamiento en cálculos a μ aplicado.
- III) Con la metodología propuesta en este trabajo, estudiar la reactividad química de otro tipo de sistemas electroquímicos y contrastar los resultados con datos experimentales.
- IV) Obtener el potencial químico de medio electrón promedio ($\mu_{1/2}$) para moléculas y compararlos con los potenciales de reducción reportados en la literatura.

APÉNDICE A: EXPRESIÓN ANALÍTICA DE LA BLANDURA GLOBAL

La blandura (S) se obtiene derivando la expresión de la Ecuación 64 respecto del potencial químico a potencial externo constante ($\nu(\mathbf{r})$)

$$\begin{aligned}
 S &\equiv \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{\nu(\mathbf{r})} \\
 &= \frac{Q_0(n)Q_0(n-\nu)v^2 \exp\left(\frac{\nu\mu}{k_B T}\right)}{k_B T \left[Q_0(n-\nu) + Q_0(n) \exp\left(\frac{\nu\mu}{k_B T}\right) \right]^2}
 \end{aligned} \tag{78}$$

Suponiendo que se conocen las funciones de partición canónicas, lo que se obtiene es una expresión analítica de la blandura que puede expresarse en términos del cociente de funciones de partición provenientes de la Ecuación 69, $\frac{Q_0(n)}{Q_0(n-\nu)} = \exp\left(\frac{\Delta A}{k_B T}\right)$, y sustituyéndolo este término en la expresión anterior:

$$\begin{aligned}
 S &= \frac{Q_0(n)Q_0(n-\nu)v^2 \exp\left(\frac{\nu\mu}{k_B T}\right)}{k_B T \left[Q_0(n-\nu) + Q_0(n) \exp\left(\frac{\nu\mu}{k_B T}\right) \right]^2} \\
 &= \frac{\frac{Q_0(n)}{Q_0(n-\nu)} v^2 \exp\left(\frac{\nu\mu}{k_B T}\right)}{k_B T \left(1 + \frac{Q_0(n)}{Q_0(n-\nu)} \exp\left(\frac{\nu\mu}{k_B T}\right) \right)^2} \\
 &= \frac{\exp\left(\frac{\Delta A}{k_B T}\right) v^2 \exp\left(\frac{\nu\mu}{k_B T}\right)}{k_B T \left(1 + \exp\left(\frac{\Delta A}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{\nu\mu}{k_B T}\right) \right)^2} \\
 &= \frac{v^2 \exp\left(\frac{\Delta A + \nu\mu}{k_B T}\right)}{k_B T \left(1 + \exp\left(\frac{\Delta A + \nu\mu}{k_B T}\right) \right)^2}
 \end{aligned} \tag{79}$$

Haciendo la sustitución $a = \frac{\Delta A + \nu\mu}{k_B T}$, se puede simplificar la expresión de la blandura con $2 \cosh \frac{1}{T} = \exp\left(\frac{a}{T}\right) + \exp\left(\frac{-a}{T}\right)$ y el desarrollo en series $\cosh(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n)!} x^{2n}$:

$$\begin{aligned}
\frac{v^2 \exp(\frac{a}{T})}{k_B T (1 + \exp(\frac{a}{T}))^2} &= \left(\frac{v^2}{k_B}\right) \frac{\exp(\frac{a}{T})}{T (1 + \exp(\frac{a}{T}))^2} \\
&= \left(\frac{v^2}{k_B}\right) \frac{\exp(\frac{a}{T})}{T (1 + 2 \exp(\frac{a}{T}) + \exp(\frac{2a}{T}))} \\
&= \left(\frac{v^2}{k_B}\right) \frac{\exp(\frac{a}{T})}{\exp(\frac{a}{T}) (T \exp(\frac{-a}{T}) + 2T + T \exp(\frac{a}{T}))} \\
&= \left(\frac{v^2}{k_B}\right) \frac{1}{(T \exp(\frac{-a}{T}) + 2T + T \exp(\frac{a}{T}))} \\
&= \left(\frac{v^2}{k_B}\right) \frac{1}{T (2 + \exp(\frac{-a}{T}) + \exp(\frac{a}{T}))} \\
&= \left(\frac{v^2}{k_B}\right) \frac{1}{T (2 + 2 \cosh(\frac{a}{T}))} \\
&= \left(\frac{v^2}{k_B}\right) \frac{1}{2T + 2 \left(T + \frac{a^2 T}{2T^2} + \frac{a^4 T}{4!T^4} + \frac{a^6 T}{6!T^6} + \dots\right)} \\
&= \left(\frac{v^2}{k_B}\right) \frac{1}{4T + \frac{2a^2}{2T} + \frac{2a^4}{4!T^3} + \frac{2a^6}{6!T^5} + \dots} \\
&= \left(\frac{v^2}{k_B}\right) \frac{1}{4T + a^2 \frac{1}{T} + \frac{2a^4}{4!} \frac{1}{T^3} + \frac{2a^6}{6!} \frac{1}{T^5} + \dots}.
\end{aligned} \tag{80}$$

PUBLICACIÓN

1. **Islas-Vargas C.**, Guevara-García A. y Galván M, *Electronic structure behavior of PbO_2 , IrO_2 , and SnO_2 metal oxide surfaces (110) with dissociatively adsorbed water molecules as a function of the chemical potential*, *The Journal of Chemical Physics* **154**, 7 (2021).

BIBLIOGRAFÍA

- [1] X. Duan, F. Ma, Z. Yuan, L. Chang y X. Jin, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **44**, 95 (2013).
- [2] R. A. Cuadra, J. P. Cuicas, C. M. Bracho y H. M. Guillén, *Multiciencias* **16**, 239 (2017).
- [3] C. Comninellis, *Electrochimica Acta* **39**, 1857 (1994).
- [4] R. Sundararaman, W. A. Goddard y T. A. Arias, *The Journal of Chemical Physics* **146**, 114104 (2017).
- [5] R. Sundararaman y T. A. Arias, *Physical Review B* **87**, 165122 (2013).
- [6] S. A. Petrosyan, A. A. Rigos y T. A. Arias, *The Journal of Physical Chemistry B* **109**, 15436 (2005).
- [7] K. Letchworth-Weaver y T. A. Arias, *Physical Review B* **86**, 075140 (2012).
- [8] A. J. Bard y L. R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications, 2nd edition* (John Wiley & Sons, Inc., 2001).
- [9] J. D. Goodpaster, A. T. Bell y M. Head-Gordon, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **7**, 1471 (2016).
- [10] R. Jinnouchi, K. Kodama e Y. Morimoto, *Current Opinion in Electrochemistry* **8**, 103 (2018).
- [11] R. Sundararaman, K. Letchworth-Weaver, K. A. Schwarz, D. Gunceler, Y. Ozhabes y T. A. Arias, *SoftwareX* **6**, 278 (2017).
- [12] K. Schwarz, B. J. Xu, Y. S. Yan y R. Sundararaman, *Physical Chemistry Chemical Physics* **18**, 16216 (2016).
- [13] H. Xiao, T. Cheng y W. A. Goddard, *Journal of the American Chemical Society* **139**, 130 (2017).
- [14] R. Sundararaman y W. A. Goddard, *The Journal of Chemical Physics* **142**, 064107 (2015).
- [15] D. Kim, J. Shi e Y. Liu, *Journal of the American Chemical Society* **140**, 9127 (2018).
- [16] D. Alfonso, D. Tafen y D. Kauffmann, *Catalysts* **8**, 424 (2018).
- [17] J. K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J. R. Kitchin, T. Bligaard y H. Jónsson, *The Journal of Physical Chemistry B* **108**, 17886 (2004).
- [18] A. Mota, L. Albuquerque, L. C. Beltrame, O. Chiavone-Filho, A. Machulek Jr y C. Nascimento, *Brazilian Journal of Petroleum and Gas* **2** (2009).
- [19] B. Marselli, J. Garcia-Gomez, P. Michaud, M. Rodrigo y C. Comninellis, *Journal of the Electrochemical Society* **150**, D79 (2003).
- [20] S. Song, L. Zhan, Z. He, L. Lin, J. Tu, Z. Zhang, J. Chen y L. Xu, *Journal of Hazardous Materials* **175**, 614 (2010).
- [21] C. A. Martínez-Huitle y E. Brillas, *Applied Catalysis B: Environmental* **87**, 105 (2009).
- [22] C. Barrera-Díaz, P. Cañizares, F. J. Fernández, R. Natividad y M. Rodrigo, *Journal of the Mexican Chemical Society* **58**, 256 (2014).
- [23] A. Yaqub, M. H. Isa, H. Ajab, S. Kutty, E. H. Ezechi y R. Farooq, *Electrochemical Energy Technology* **4**, 1 (2018).
- [24] C. Comninellis y G. Chen, *Electrochemistry for the environment*, vol. 2015 (Springer, 2010).
- [25] M. Panizza y G. Cerisola, *Chemical Reviews* **109**, 6541 (2009).
- [26] C. R. Costa, F. Montilla, E. Morallón y P. Olivi, *Journal of Hazardous Materials* **180**, 429 (2010).
- [27] J. Rossmeisl, Z. W. Qu, H. Zhu, G. J. Kroes y J. K. Nørskov, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **607**, 83 (2007).

- [28] R. Jaimes, J. Vazquez-Arenas, I. González y M. Galván, *Electrochimica Acta* **229**, 345 (2017).
- [29] P. Geerlings, F. De Proft y W. Langenaeker, *Chemical Reviews* **103**, 1793 (2003).
- [30] W. Yang y R. G. Parr, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **82**, 6723 (1985).
- [31] M. Born y R. Oppenheimer, *Annalen der Physik* **389**, 457 (1927).
- [32] S. A. Petrosyan, J.-F. Briere, D. Roundy y T. A. Arias, *Physical Review B* **75**, 205105 (2007).
- [33] S. Lundqvist y N. H. March, *Theory of the inhomogeneous electron gas* (Springer Science & Business Media, 1983).
- [34] S. Trasatti, *Pure and Applied Chemistry* **58**, 955 (1986).
- [35] D. Gunceler, K. Letchworth-Weaver, R. Sundararaman, K. A. Schwarz y T. A. Arias, *Modeling and Simulation in Materials Science and Engineering* **21**, 074005 (2013).
- [36] N. D. Mermin, *Physical Review* **137**, A1441 (1965).
- [37] W. Kohn y L. J. Sham, *Physical Review* **140**, A1133 (1965).
- [38] R. Sundararaman, K. A. Schwarz, K. Letchworth-Weaver y T. A. Arias, *The Journal of Chemical Physics* **142**, 054102 (2015).
- [39] S. Grimme, *Journal of Computational Chemistry* **27**, 1787 (2006).
- [40] J. L. Gázquez, en, *Journal of the Mexican Chemical Society* **52**, 3 (2008).
- [41] P. Hohenberg y W. Kohn, *Physical Review* **136**, B864 (1964).
- [42] B. Baekelandt, A. Cedillo y R. Parr, *Journal of Chemical Physics* **103**, 8548 (1995).
- [43] H. Chermette, *Journal of Computational Chemistry* **20**, 129 (1999).
- [44] J. P. Perdew, R. G. Parr, M. Levy y J. L. Balduz, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1691 (1982).
- [45] R. Parr y W. Yang, *Journal of the American Chemical Society* **106**, 4049 (1984).
- [46] J. L. Gázquez, M. Franco-Pérez, P. W. Ayers y A. Vela, *International Journal of Quantum Chemistry* **119**, e25797 (2019).
- [47] M. Franco-Pérez, J. L. Gázquez y A. Vela, *The Journal of Chemical Physics* **143**, 024112 (2015).
- [48] M. Franco-Pérez, J. L. Gázquez, P. W. Ayers y A. Vela, *The Journal of Chemical Physics* **143**, 154103 (2015).
- [49] M. Franco-Pérez, P. W. Ayers, J. L. Gázquez y A. Vela, *The Journal of Chemical Physics* **143**, 244117 (2015).
- [50] M. Franco-Pérez, P. W. Ayers y J. L. Gázquez, *Theoretical Chemistry Accounts* **135**, 1 (2016).
- [51] M. Franco-Pérez, F. Heidar-Zadeh, P. W. Ayers, J. L. Gázquez y A. Vela, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 11588 (2017).
- [52] M. Franco-Pérez, P. W. Ayers, J. L. Gázquez y A. Vela, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 13687 (2017).
- [53] M. Franco-Pérez, C.-A. Polanco-Ramírez, P. W. Ayers, J. L. Gázquez y A. Vela, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 16095 (2017).
- [54] M. Franco-Pérez, J. L. Gázquez, P. W. Ayers y A. Vela, *The Journal of Chemical Physics* **147**, 074113 (2017).
- [55] M. Franco-Pérez, P. W. Ayers, J. L. Gázquez y A. Vela, *The Journal of Chemical Physics* **147**, 094105 (2017).
- [56] M. Franco-Pérez, J. L. Gázquez, P. W. Ayers y A. Vela, *Journal of Chemical Theory and Computation* **14**, 597 (2018).
- [57] M. Franco-Pérez, J. L. Gázquez, P. W. Ayers y A. Vela, *Acta, Phys.-Chim., Sin.* **34**, 683 (2018).
- [58] M. Harbola, P. Chatarraj y R. Parr, *Israel Journal of Chemistry* **31**, 395 (1991).
- [59] M. A. Mäki-Jaskari y T. T. Rantala, *Phys. Rev. B* **64**, 075407 (2001).
- [60] F. R. Costa y L. M. d. Silva, pt, *Química Nova* **35**, 962 (2012).
- [61] Y. Ping, W. A. Goddard y G. A. Galli, *Journal of the American Chemical Society* **137**, 5264 (2015).
- [62] S. Ismail-Beigi y T. Arias, *Computer Physics Communications* **128**, 1 (2000).

- [63] K. F. Garrity, J. W. Bennett, K. M. Rabe y D. Vanderbilt, *Computational Materials Science* **81**, 446 (2014).
- [64] J. P. Perdew, K. Burke y M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [65] S. Grimme, *Journal of Computational Chemistry* **27**, 1787 (2006).
- [66] H. A. Hansen, I. C. Man, F. Studt, F. Abild-Pedersen, T. Bligaard y J. Rossmeisl, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 283 (2010).
- [67] S. Siahrostami y A. Vojvodic, *The Journal of Physical Chemistry C* **119**, 1032 (2015).
- [68] Y. Ping, R. J. Nielsen y W. A. Goddard, *Journal of the American Chemical Society* **139**, PMID: 27936679, 149 (2017).
- [69] H. J. Monkhorst y J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [70] H. Harada, Y. Sasa y M. Uda, *Journal of Applied Crystallography* **14**, 141 (1981).
- [71] C. McDaniel y S. Schneider, *Journal of Research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and Chemistry* **71**, 119 (1967).
- [72] Y. Ping, R. Sundararaman y W. A. Goddard III, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 30499 (2015).
- [73] D. García-Osorio, J. Vazquez-Arenas y R. Jaimes, *Journal of The Electrochemical Society* **165**, J3101 (2018).
- [74] Y. Tateyama, J. Blumberger, M. Sprik e I. Tavernelli, *The Journal of Chemical Physics* **122**, 234505 (2005).
- [75] I. Tavernelli, R. Vuilleumier y M. Sprik, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 213002 (2002).
- [76] V. Berdniko y N. Bazhin, *Russian Journal of Physical Chemistry, USSR* **44**, 395 (1970).



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00181

Matrícula: 2161801147

Estudio teórico de la reactividad de sistemas electroquímicos en función del potencial aplicado.

En la Ciudad de México, se presentaron a las 12:00 horas del día 3 del mes de noviembre del año 2022 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. JOSE LUIS GAZQUEZ MATEOS
DR. JOSE MARCO ANTONIO FRANCO PEREZ
DR. LUIS ANTONIO PEREZ LOPEZ
DR. GUADALUPE RAMOS SANCHEZ

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTORA EN CIENCIAS (QUIMICA)

DE: CLAUDIA GABRIELA ISLAS VARGAS

y de acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

Aprobar

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó a la interesada el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.



CLAUDIA GABRIELA ISLAS VARGAS
ALUMNA

REVISÓ

MTRA. ROSALÍA SERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

Román Linares Romero
DR. ROMAN LINARES ROMERO

PRESIDENTE

Jose Luis Gazquez
DR. JOSE LUIS GAZQUEZ MATEOS

VOCAL

DR. JOSE MARCO ANTONIO FRANCO PEREZ

VOCAL

Luis Antonio Pérez López

DR. LUIS ANTONIO PEREZ LOPEZ

SECRETARIO

DR. GUADALUPE RAMOS SANCHEZ