

A theoretical quantum study on the distribution of electrophilic and nucleophilic active sites on Cu(100) surfaces modeled as finite clusters

C.H. Rios-Reyes^{a,b}, A. Ponce-Rodríguez^b, M. Romero-Romo^a and L.H. Mendoza-Huizar^{b,*}

^aUniversidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Materiales,
Av. San Pablo 180, Col. Reynosa Tamaulipas, 02200 México D.F., México,
e-mail: clara_hrr@yahoo.es

^bUniversidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Centro de Investigaciones Químicas,
Carretera Pachuca-Tulancingo km. 4.5, Pachuca, Hgo., 42181, México,
e-mail: hhuizar@uaeh.edu.mx

Recibido el 3 de mayo de 2007; aceptado el 12 de febrero de 2008

En este trabajo presentamos un estudio teórico cuántico de la distribución de sitios activos sobre una superficie monocristalina de Cu con orientación (100). La superficie de cobre fue modelada como cúmulos de tamaño finito de 14, 23, 38 y 53 átomos. Se realizaron cálculos *ab initio* tipo Hartree-Fock y funcionales de la densidad (B3LYP) utilizando los pseudopotenciales de Hay y Wadt (LANL1MB y LANL2DZ). De los cálculos se encontró que el valor de la función trabajo es 4.1 eV. El mapeo de los orbitales frontera HOMO y LUMO, sobre una isosuperficie de densidad, bajo la aproximación de *core* congelado, permitió encontrar la distribución de sitios activos electrofílicos y nucleofílicos, respectivamente. Los resultados obtenidos indican que los sitios electrofílicos en la superficie Cu(100) se encuentran localizados en el hueco y su densidad numérica es de 8.6×10^{16} sitios cm^{-2} . El cálculo de la blandura local reveló que los sitios nucleofílicos se encuentran formados por un grupo de átomos y su densidad numérica fue de 2.4×10^{16} sitios cm^{-2} . Los resultados anteriores indican que adsorciones con distribuciones 2×2 y 3×3 , para el caso electrofílico y nucleofílico, respectivamente, se favorecen sobre una superficie limpia de Cu(100).

Descriptores: Sitio activo; B3LYP; pseudopotenciales; cobre; cúmulo.

In this work, it is shown a theoretical quantum study of the active sites distribution on a monocrystalline surface of Cu(100). The copper surface was modeled as finite clusters of 14, 23, 38 and 53 atoms. We performed Hartree-Fock and Density Functional Theory (B3LYP) *ab initio* calculations employing the pseudopotentials of Hay and Wadt (LANL1MB y LANL2DZ). From calculations, we found a work function value of 4.1 eV. The mapping of the HOMO and LUMO in the frozen core approximation, allowed us finding the electrophilic and nucleophilic active sites distribution, respectively. The results indicated that electrophilic sites on the Cu(100) surface were located on hollow position and its numerical density was 8.6×10^{16} sites cm^{-2} . From the nucleophilic local softness study, it was found that the nucleophilic sites were formed by a group of atoms and it had a numerical density of 2.4×10^{16} sites cm^{-2} . Last results indicated that adsorptions with 2×2 and 3×3 distributions can be favored onto a Cu(100) surface for the electrophilic and nucleophilic cases, respectively.

Keywords: Active site; B3LYP; pseudopotential; copper; cluster.

PACS: *FAVOR DE PROPORCIONAR*

1. Introducción

La superficie de cobre exhibe una excelente conductividad debido a que sus electrones de conducción muestran relativamente poca resistencia al movimiento bajo la acción de un campo eléctrico. Lo anterior, aunado a su bajo costo, ha hecho que se utilice en la fabricación de casi cualquier dispositivo electrónico [1]. El cobre reacciona activamente bajo la presencia de sulfuros y halógenos y forma recubrimientos de una coloración verde atribuida a sulfatos con carácter básico. Sin embargo, en la presencia de aire forma una capa de óxido muy estable, que requiere de condiciones extremas para reaccionar [2]. Considerables esfuerzos teóricos y experimentales se han hecho en años recientes para explicar la reactividad exhibida por este metal y sus superficies [3-8]. No obstante, hasta donde sabemos, un análisis a nivel electrónico de los factores que ocasionan su reactividad aún no se ha realizado. Un buen parámetro para analizar la reactividad mostrada por una superficie es determinar el número y la distribución de sitios activos en ésta. Una estrategia experimental típica, para determinar la distribución de sitios activos sobre una su-

perficie, consiste en calcular la cantidad de especies adsorbidas, y de manera directa, el número de sitios de adsorción se asocia con el número de sitios activos. Otros métodos experimentales involucran técnicas como difracción de rayos X, microscopía de efecto túnel, XPS, etc. Pero, la mayoría de las veces, la distribución puntual de estos sitios activos no se puede obtener. Otros métodos utilizados para determinar el número y la distribución puntual de estos sitios sobre una superficie, lo constituyen los métodos basados en las teorías cuánticas, los que pueden llegar a ser menos costosos comparados con las técnicas experimentales. Se han reportado diferentes modelos en la literatura, para determinar tales sitios [9-12] y la aceptación de estos modelos se hace sólo si pueden reproducir los valores de algunas propiedades medidas experimentalmente. Una vez que el modelo permite reproducir estos valores, puede utilizarse para obtener otras propiedades que es difícil o no pueden obtenerse por medios experimentales. Actualmente el estudio de las propiedades electrónicas de algunas superficies es difícil. Recientemente nuestro grupo reportó una metodología para determinar la

distribución de sitios activos en una superficie de Au(100), empleando cúmulos de tamaño finito [8]. Utilizando esta metodología fue posible predecir la distribución de sitios activos, el valor de la función trabajo, la densidad de estados (DOS) y el valor del *band gap*, mismos que fueron muy cercanos a los valores reportados experimentalmente [8]. En el presente trabajo utilizamos la metodología reportada previamente para obtener la distribución puntual de los sitios activos sobre una superficie de Cu(100) y analizamos los resultados para tratar de entender la reactividad mostrada por las superficies limpias de Cu(100). En futuros trabajos analizaremos la modificación de la reactividad de estas superficies de cobre debido a la presencia de defectos estructurales y la adsorción de aniones y cationes.

2. Metodología

2.1. Modelos

Las superficies monocristalinas de cobre (100) fueron construidas como cúmulos de tamaño finito de 1, 2, 4 y 6 celdas conteniendo 14, 23, 38 y 53 átomos, respectivamente, con estructura cúbica centrada en la cara (fcc), (Fig. 1) y con los parámetros cristalográficos experimentales [13]. Todos los cálculos mantuvieron la geometría fija y se realizaron en el nivel *ab initio* Hartree-Fock [14] y B3LYP [15-17] usando los pseudopotenciales relativistas (LANL1MB y LANL2DZ) de Hay y Wadt [18,19]. Los potenciales efectivos de core utilizados, incluyeron correcciones relativistas, las que es conocido, son importantes en los metales de transición [18].

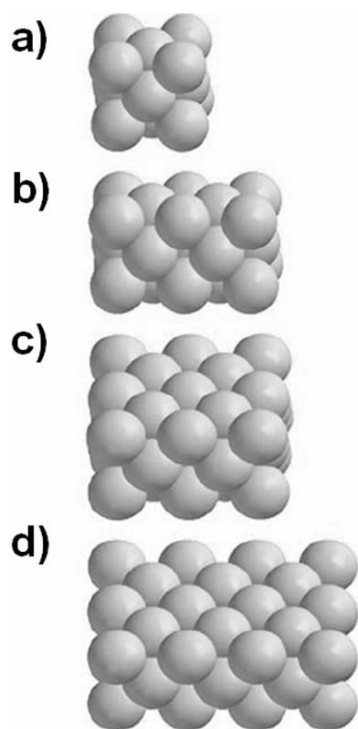


FIGURA 1. Modelos de cúmulos. (a) 1 celda (14 átomos), (b) 2 celdas (23 átomos), (c) 4 celdas (38 átomos) y (d) 6 celdas (53 átomos).

2.2. Recursos computacionales

En todos los cálculos se empleó un cluster Beowulf con 14 procesadores de 3.0 GHz cada uno y 1 GB de memoria RAM. Los cálculos se realizaron con el paquete Gaussian98 (ver A.11) [20] y Q-chem (ver. 3.0) [21] y visualizados con Gausview V. 2.08 [22], Spartan [23] y Gausssum 9.0 [24].

3. Resultados y discusión

Si se considera a un sólido como una molécula grande y el hecho de que varios procesos, tal como la adsorción de átomos/moléculas o impurezas, es un fenómeno localizado, llega a ser claro que el modelo de cúmulos puede ser un buen inicio para la descripción teórica de los fenómenos superficiales. En tal aproximación de cúmulo, la superficie o parte interna de un sólido puede ser simulado por un número pequeño de átomos. Así, cuando el modelo puede reproducir estas propiedades, se puede considerar que éste predecirá correctamente otras propiedades. Si en el modelo de cúmulo se incluyen cada vez más átomos, la descripción teórica será cada vez mejor y la confiabilidad del modelo dependerá de su capacidad para reproducir los valores de propiedades representativas y experimentalmente medidas [8]. En la mayoría de los cálculos el costo computacional determinará el tamaño del sistema a ser simulado. Por otro lado, si se utilizan bases numéricas grandes para representar a los átomos involucrados, el costo computacional puede aumentar de manera drástica. En el presente trabajo determinamos el tamaño mínimo de cúmulo que permite reproducir correctamente dos propiedades representativas de una superficie de Cu(100), la función trabajo y la distribución de la densidad de estados. Una vez que se encuentra este tamaño mínimo de cúmulo, se utiliza ese modelo para estudiar la reactividad de la superficie de Cu(100) mediante la determinación de la distribución de sitios activos electrofílicos y nucleofílicos.

3.1. Influencia del tamaño de cúmulo en el valor de la función trabajo

La función trabajo es una propiedad fundamental de las superficies metálicas, extremadamente sensible a las condiciones superficiales. El valor experimental aceptado de la función trabajo del cobre es 4.59 eV [13,25,26], mientras que valores teóricos obtenidos, bajo diferentes aproximaciones, oscilan entre 3.9 y 5.26 eV [27-30]. Se ha reportado que el valor de la función trabajo del metal se puede obtener asociándolo con el valor de la energía del orbital más alto ocupado (HOMO) [8]. La Fig. 2 muestra el comportamiento de la energía del HOMO de los cúmulos representados en la Fig. 1. La energía del HOMO se calculó empleando la base numérica LANL1MB (para cada átomo de cobre, los 18 electrones de la capa interna se representan por medio de potenciales de *core* efectivo (ECPs), mientras que los electrones de valencia $3d^{10}4s^1$ se describen por medio de una base mínima). De la

Fig. 2 se puede observar que la función trabajo del Cu(100), calculada en el nivel HF/LANL1MB, converge a 4.1 eV aproximadamente. Con la intención de analizar el efecto del tamaño de la base numérica, utilizamos la base LANL2DZ (para cada átomo de cobre, los 10 electrones de la capa interna se representan por medio de potenciales de core efectivo (ECPs) mientras que los electrones de valencia $3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$ se describen por medio de una base doble). Los datos obtenidos (ver Fig. 2), sugieren también una convergencia de la función trabajo con el nivel de teoría HF/LANL2DZ a 4.1 eV. Los resultados anteriores indican, que no es crítico incluir pseudopotenciales más grandes que LANL1MB en el cálculo de la función trabajo para el Cu(100). Un comportamiento similar del valor de función trabajo se obtuvo con los niveles de teoría B3LYP/LANL1MB y B3LYP/LANL2DZ (ver Fig. 2). Estos últimos resultados sugieren que la correlación electrónica tampoco es crítica en el cálculo de esta propiedad. Resultados similares se obtuvieron cuando se utilizó el cúmulo de 4 y 6 celdas como modelo. Nótese que el valor de la función trabajo se puede obtener del cúmulo de cuatro celdas y el valor no se modifica substancialmente si el tamaño de cúmulo aumenta.

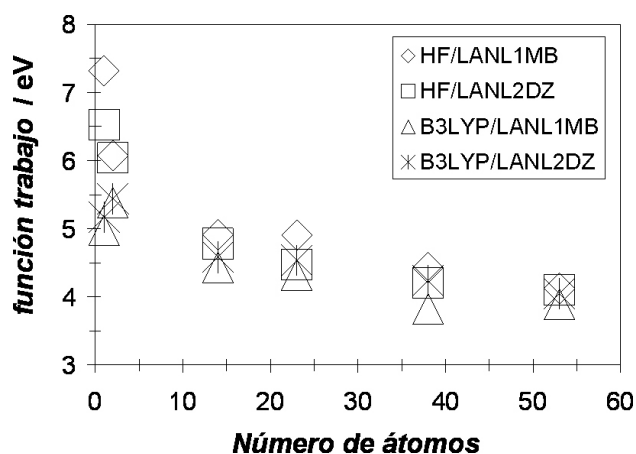


FIGURA 2. Valores de la función trabajo para diferentes tamaños de cúmulo y niveles de teoría.

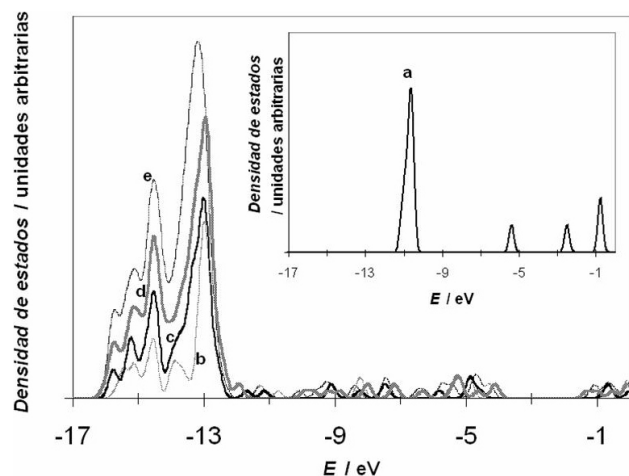


FIGURA 3. Densidad de estados para diferentes tamaños de cúmulo manteniendo la estructura fcc y la orientación (100).

3.2. Influencia del tamaño de cúmulo en la densidad de estados

La densidad de estados provee una visión global de la estructura electrónica del cúmulo. En este trabajo se investigó la dependencia de la estructura electrónica de los cúmulos con el tamaño, examinando los espectros DOS calculados para varios cúmulos representativos: Cu₂, Cu₁₄, Cu₂₃, Cu₃₈ y Cu₅₃ (Fig. 3). Aunque para el cúmulo Cu₂ los niveles de energía son discretos y los picos se encuentran claramente separados, los niveles de energía d y sp se van ensanchando a partir del cúmulo Cu₁₄. Conforme el tamaño de cúmulo aumenta (para $n > 23$), los niveles d y sp están claramente ensanchados y se traslapan entre ellos. Así, a partir de $n > 23$, se forman bandas electrónicas continuas sugiriendo la aparición del comportamiento de un sistema sólido. Por lo tanto, nuestro modelo de superficie comienza a reproducir el comportamiento experimental de un sólido a partir de 23 átomos. Este comportamiento se reproduce claramente cuando se utiliza el cúmulo de cuatro celdas (38 átomos). No se observaron cambios apreciables cuando el tamaño de cúmulo fue de 6 celdas. El comportamiento general de los espectros DOS tampoco cambió significativamente en su tendencia cuando se emplearon los niveles de cálculo HF/LANL2DZ, B3LYP/LANL1MB y B3LYP/LANL2DZ (figura no mostrada). Es importante mencionar que una tendencia similar se ha encontrado para el caso cuando se modelan superficies de oro [8] y plata [31] con una orientación (100) a través de cúmulos de tamaño finito y métodos *ab initio*. Los resultados anteriores sugieren que es posible emplear el cúmulo de cuatro celdas para determinar la distribución de sitios activos de la superficie Cu(100).

3.3. Determinación de sitios activos en una superficie de Cu(100) modelada como cúmulos de tamaño finito

3.3.1. Sitios activos electrofílicos derivados a partir de cúmulos de 1, 2, 4 y 6 celdas en el nivel HF/LANL1MB

De la sección anterior fue posible encontrar que el valor de la función trabajo y el espectro de DOS converge cuando se utiliza un cúmulo de cuatro celdas ($n=38$). Así, a partir del cúmulo de cuatro celdas debería ser posible obtener la distribución de sitios activos electrofílicos sobre la superficie de Cu(100). Con la intención de hacer más clara la metodología, hemos incluido el análisis para todos los cúmulos mostrados en la Fig. 1.

La distribución de sitios activos electrofílicos en un sistema puede derivarse a partir de la teoría de los orbitales frontera, dentro de la aproximación de *core* congelado [32-34] (Ec. (A.2) en el Anexo). Con la intención de determinar esta distribución, analizamos, en la superficie de cada uno de los cúmulos estudiados, en el nivel HF/LANL1MB, los sitios donde el orbital HOMO tiene el valor absoluto más grande. En la Fig. 4 se ha mapeado el valor absoluto del orbital HOMO en el estado basal, sobre una isosuperficie de densidad

(con un valor de $\rho=0.002 \text{ e/u.a.}^3$). Las zonas con el mayor valor del HOMO (sitios electrofílicos) se han circulado e indican el lugar más probable de reacción ante un aceptor de carga. Las zonas oscuras, fuera del círculo, indican las regiones donde un donador de carga podría reaccionar. Note también, que hay zonas nodales donde los donadores de carga podrían reaccionar. La existencia de estas zonas nodales sugiere una posible ruta de movimiento del donador de carga, lo que podría explicar el proceso de difusión de una especie sobre la superficie, debido a la existencia de condiciones energéticas similares en diferentes lugares de la superficie [8]. Sin embargo, la distribución del HOMO en el cúmulo formado por una celda, puede considerarse bastante artificial debido a los efectos frontera. Para el caso del cúmulo de dos celdas, el comportamiento del HOMO es diferente al obtenido en el cúmulo de una celda. Los mapeos del HOMO sobre una isosuperficie de densidad en el cúmulo de 23 átomos sugieren que no existen sitios electrofílicos activos en la superficie descrita por este cúmulo, indicando así un ataque predominantemente nucleofílico. Esta situación surge debido a que los efectos frontera todavía son importantes en el cúmulo formado por dos celdas.

Existen dos metodologías para tomar en cuenta los efectos frontera en los cálculos. La primera consiste en saturar las valencias en los bordes del cúmulo, considerando así, de forma muy artificial, el efecto de otros átomos en los límites

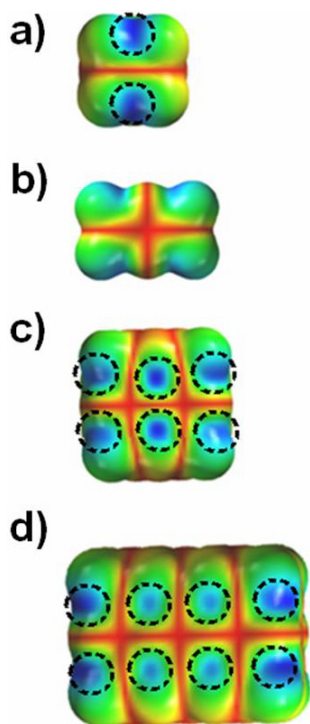


FIGURA 4. Mapeo del orbital HOMO sobre una isosuperficie de densidad en el nivel HF/LANL1MB ($\rho=0.002 \text{ e/u.a.}^3$). Las zonas dentro del círculo indican las regiones donde el HOMO tiene el valor más alto, fuera de esta región el HOMO tiene el valor más bajo. (a) 1 celda (14 átomos), (b) 2 celdas (23 átomos), (c) 4 celdas (38 átomos) y (d) 6 celdas (53 átomos).

del sistema. Una segunda metodología consiste en aumentar el tamaño del cúmulo hasta que las propiedades electrónicas no cambien en el centro del cúmulo, así cuando éstas convergen se puede considerar que los efectos de borde se han tomado en cuenta. En el presente trabajo se decidió utilizar la segunda metodología. Por otro lado, los resultados obtenidos en la sección anterior sugieren que se puede obtener convergencia en las propiedades a partir de los cúmulos de cuatro y seis celdas (ver Figs. 4c-d). Nótese que los mapas del HOMO para estos cúmulos son diferentes a aquéllos obtenidos para el caso de los cúmulos de 1 y 2 celdas (Fig. 4a y 4b). Para el cúmulo de cuatro celdas es posible identificar dos zonas oscuras ubicadas en una posición en el hueco, sugiriendo la presencia de sitios electrofílicos en esta zona. Obsérvese que la línea nodal rodea el sitio electrofílico indicando la posibilidad de una ruta equipotencial para la difusión de aniones. Cuando se analizó el cúmulo de seis celdas, fue posible observar cuatro sitios electrofílicos localizados en el hueco, distribución muy similar a la obtenida en el cúmulo de cuatro celdas. La Fig. 5 muestra una representación esquemática de la reactividad de una superficie macroscópica de Cu(100) en términos de los resultados encontrados a partir del cúmulo de cuatro celdas. La densidad de sitios activos electrofílicos obtenida a partir del cúmulo de cuatro celdas fue de $8.6 \times 10^{16} \text{ sitios cm}^{-2}$. Este resultado sugiere que si se adsorben átomos pequeños de carácter electrofílico sobre la superficie de Cu(100), la cobertura máxima debería ser de 0.5 con una estructura $c(2 \times 2)$. Esta predicción compara favorablemente con reportes experimentales recientes donde se adsorbió nitrógeno sobre una superficie de Cu(100) [35]. Adicionalmente, analizamos la influencia de la base numérica en la distribución de sitios activos en los cúmulos de cuatro celdas con los niveles de teoría HF/LANL2DZ, B3LYP/LANL1MB y B3LYP/LANL2DZ. Se encontraron resultados similares a los mostrados en la Fig. 4c.

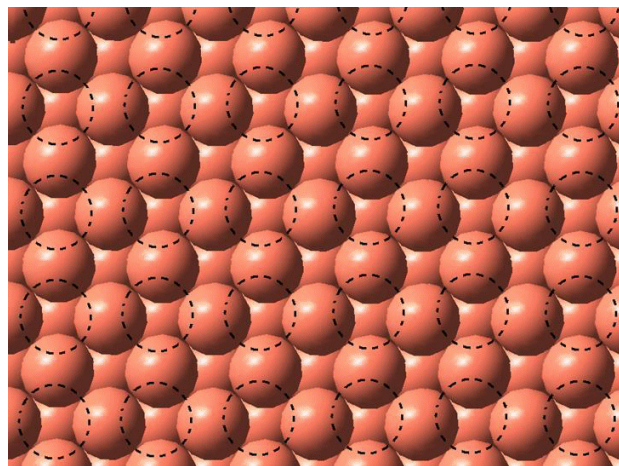


FIGURA 5. Representación esquemática de la distribución de sitios activos electrofílicos sobre una superficie de Cu(100). Las zonas circuladas representan la región donde existe la mayor probabilidad de un ataque electrofílico.

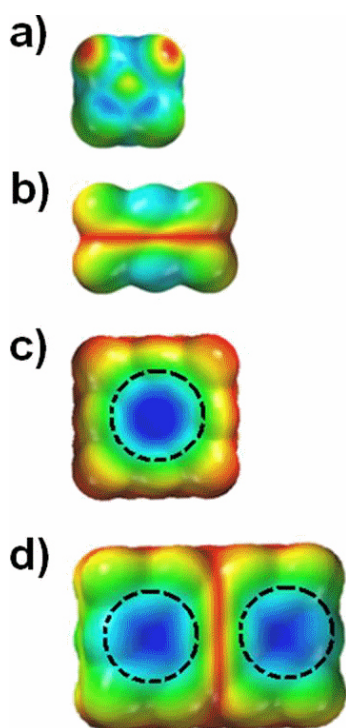


FIGURA 6. Mapeo del LUMO sobre una isosuperficie de densidad en el nivel HF/LANL1MB (valor $\rho=0.002$ e/a.u.³). Las zonas dentro del círculo indican las regiones donde el LUMO tiene el valor más alto, fuera de esta región el LUMO tiene el valor más bajo. (a) 1 celda (14 átomos), (b) 2 celdas (23 átomos), (c) 4 celdas (38 átomos) y (d) 6 celdas (53 átomos).

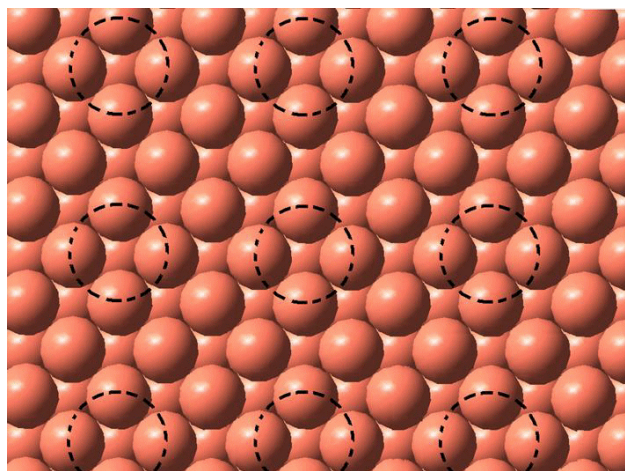


FIGURA 7. Representación esquemática de la distribución de sitios activos nucleofílicos sobre una superficie de Cu(100). Las zonas circuladas representan la región donde existe la mayor probabilidad de un ataque nucleofílico.

3.3.2. Sitios activos nucleofílicos derivados a partir de cúmulos de 1, 2, 4 y 6 celdas en el nivel HF/LANL1MB

Al igual que para la determinación de la distribución de sitios activos electrofílicos, la distribución de sitios nucleofílicos en un sistema también pueden derivarse a partir de la teoría de

los orbitales frontera dentro de la aproximación de core congelado [32-34] (Ec. (A.3) en el anexo). En este trabajo hemos utilizado la misma metodología que en la sección anterior para determinar la distribución de sitios activos nucleofílicos sobre una superficie de Cu(100). En la Fig. 6 se muestran los mapeos del estado basal del LUMO (valor absoluto) en el nivel HF/LANL1MB, sobre una isosuperficie de densidad (con un valor de $\rho=0.002$ e/u.a.³). Las zonas con el mayor valor del LUMO (sitios nucleofílicos) han sido circuladas e indican el lugar más probable de reacción ante un donador de carga. Las zonas oscuras fuera del círculo indican las regiones donde un aceptor de carga podría reaccionar. Es posible identificar en el cúmulo de cuatro celdas la existencia de un sitio activo extendido en el centro. Nótese que si comparamos los mapas del LUMO entre los cúmulos de 4 y 6 celdas, es posible observar una relación periódica entre la distribución de los sitios activos nucleofílicos para ambos modelos. El número de sitios activos contados a partir de la Fig. 6c da una densidad numérica de 2.4×10^{16} sitios/cm². Por otro lado, obsérvese que los sitios activos se encuentran formados por un grupo de átomos, en donde la distribución de estos sitios sugiere la formación de estructuras (3×3) ante un ataque de tipo nucleofílico. Este resultado compara favorablemente con la formación de ensamblajes moleculares del ácido 1, 2, 4-tricarboxilbenceno, en donde los anillos aromáticos de las moléculas se orientan sobre una superficie de cobre(100) y se genera una distribución (3×3) [36].

3.3.3. Blandura local

Con la intención de analizar la distribución puntual de la reactividad en la superficie de Cu(100), utilizamos el concepto de blandura local condensada (Ec. (A.6) en el anexo) con el cúmulo de seis celdas. En este trabajo empleamos las cargas derivadas de los potenciales electrostáticos debido a que son mejores que las de Mulliken, para estimar índices de reactividad condensada [37]. Las cargas obtenidas a partir del potencial electrostático pueden derivarse dentro del esquema CHELPG (*Charges from Electrostatic Potential using a Grid method*) definido por Breneman and Wiberg [38]. En este método, las cargas atómicas se ajustan para reproducir el valor del potencial electrostático en un determinado número de puntos alrededor de la molécula. La única restricción adicional en el proceso de ajuste es que la suma de todas las cargas atómicas es igual a la carga total del sistema [38]. En el presente trabajo los valores de las cargas se obtuvieron agregando las palabras clave *pop=chelpg* en la línea de comandos del archivo de entrada del software gaussian98 [20]. Es importante mencionar que, cuando se utiliza el modelo de cúmulo, existe una redistribución de cargas debido a los efectos frontera. Sin embargo, en el presente trabajo cuando se aumentó el tamaño de cúmulo para considerar los efectos de borde, las diferencias en los valores de las cargas obtenidas en los cúmulos de cuatro y seis celdas fue del 3% aproximadamente. El resultado anterior sugiere que el cúmulo de cuatro celdas reproduce la distribución de carga en el

centro del cúmulo. El valor de la blandura global (S) se calculó a partir de los resultados teóricos generados en el nivel HF/LANL1MB. El potencial de Ionización (I) y la afinidad electrónica (A) se obtuvieron a través del teorema de Koopmans, donde la primera energía de ionización se puede igualar al valor de la energía del orbital HOMO, mientras que la afinidad electrónica es el negativo de la energía del LUMO. Los valores obtenidos a partir del cúmulo de 6 celdas fueron $I = 4.11$ eV y $A = 0.98$ eV. Los valores de la blandura local condensada para un ataque electrofílico [Ec. (A.7)] se muestran en la Fig. 8a. Obsérvese que los sitios más reactivos, tienen los valores de 2.67, 2.66, 2.04 y se encuentran localizados en el hueco. La reactividad mostrada por el cúmulo en el borde puede considerarse como artificial, debido a que los átomos de la frontera presentan valencias insaturadas que pueden provocar una reactividad adicional.

Para el caso nucleofílico [Ec. (A.8)] los valores de la blandura local condensada se esquematizan en la Fig. 8b. Obsérvese que los sitios más reactivos se encuentran en el hueco. La distribución característica de la blandura local condensada sugiere que la proximidad entre los sitios más reactivos (2.76, 2.48, 2.41 y 1.92) aumenta la reactividad en esta sección y la reactividad es dada por un grupo de átomos.

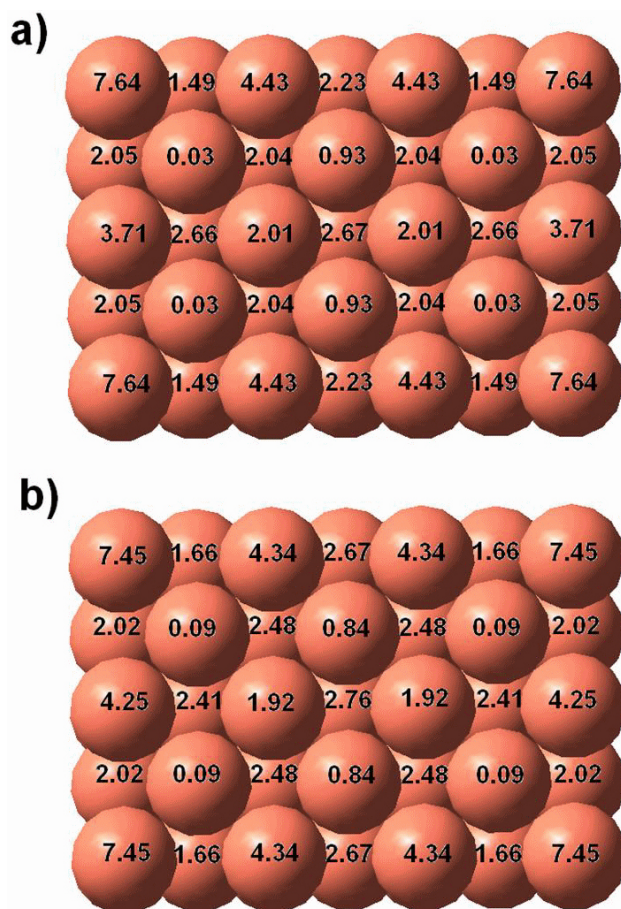


FIGURA 8. Valores de la blandura local condensada para un ataque a) electrofílico y b) para un ataque nucleofílico obtenido en el nivel HF/LANL1MB.

Este comportamiento indica que si la superficie de Cu(100) es atacada por agentes nucleofílicos, se favorece la formación de un agregado de átomos con una distribución (3×3). Si se extrapola este resultado a la superficie macroscópica, es posible inferir que cuando el agregado atómico se forma sobre el grupo reactivo en la superficie, la probabilidad de adsorción fuera de este grupo debería ser menor.

4. Conclusiones

En el presente trabajo se determinó que el cúmulo de tamaño finito que permite modelar una superficie de Cu(100) es uno de cuatro celdas (38 átomos). A partir de cálculos Hartree-Fock y de funcionales de la densidad con los pseudopotenciales de Hay y Wadt, se encontró que el valor de la función trabajo fue de 4.1 eV. El comportamiento general de DOS tuvo una convergencia a partir del cúmulo de cuatro celdas (38 átomos). De la distribución del HOMO y LUMO (dentro de la aproximación de core congelado), fue posible sugerir una distribución cualitativa macroscópica de los sitios activos electrofílicos y nucleofílicos en una superficie de Cu(100). Los resultados obtenidos indicaron que los sitios electrofílicos en la superficie Cu(100) se encontraron localizados en el hueco y su densidad numérica fue de 8.6×10^{16} sitios cm^{-2} . El mapeo del LUMO sobre una isosuperficie de densidad y el cálculo de las blanduras locales reveló que los sitios nucleofílicos se encuentran formados por un grupo de átomos y su densidad numérica fue de 2.4×10^{16} sitios cm^{-2} . Los resultados anteriores sugieren que se favorecen adsorciones con distribución (2x2) y (3X3) para el caso electrofílico y nucleofílico, respectivamente, sobre una superficie de Cu(100).

Agradecimientos

C.H.R.R. agradece la beca otorgada por CONACyT para realizar estudios de posgrado. APR agradece la beca otorgada a través del proyecto J 46308 Q (CONACyT) para realizar tesis de licenciatura. Agradecemos el apoyo financiero otorgado por CONACyT a través del proyecto J 46308 Q y por la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (PAI2006) para la realización del presente trabajo.

Anexo

A partir de los conceptos de la teoría de los funcionales de la densidad, Parr y Yang mostraron que los sitios en las especies químicas con los valores más grandes de la función Fukui ($f(r)$) son aquellos con mayor reactividad. La función Fukui se define como [33]

$$f(r) = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_v, \quad (\text{A.1})$$

donde ρ es la densidad electrónica, N es el número de electrones en el sistema y v es el potencial externo ejercido por los núcleos. Existen dos aproximaciones para evaluar la función Fukui:

- a) Utilizando orbitales frontera (aproximación de core congelado) [36,37]
 b) Blandura local condensada [33].

En la primera aproximación, $f(r)$ puede evaluarse relacionándola con los orbitales frontera en la aproximación de core congelado. Bajo esta aproximación se considera que cuando existe una variación del número de electrones, los orbitales frontera son los únicos afectados. Así, cuando N aumenta a $N+dN$ se obtiene la función Fukui para un ataque electrofílico:

$$f^-(r) \cong \phi_H^*(r) \phi_H(r) = \rho_H(r), \quad (\text{A.2})$$

donde $\rho_H(r)$ es la densidad electrónica del orbital más alto ocupado (HOMO).

Cuando N disminuye a $N-dN$ se obtiene la función Fukui para un ataque nucleofílico,

$$f^+(r) \cong \phi_L^*(r) \phi_L(r) = \rho_L(r), \quad (\text{A.3})$$

donde $\rho_L(r)$ es la densidad electrónica del orbital molecular más bajo desocupado.

En la segunda aproximación es posible definir la correspondiente función Fukui condensada o por átomo como

$$f_j^-(r) = q_j(N) - q_j(N-1), \quad (\text{A.4})$$

$$f_j^+(r) = q_j(N+1) - q_j(N), \quad (\text{A.5})$$

donde $f_j^-(r)$ y $f_j^+(r)$ son los valores de la función Fukui en la molécula de referencia para un ataque electrofílico y nucleofílico, respectivamente. En estas ecuaciones q_j es la carga atómica en el sitio donde se evaluará la función. Así $q_j(N)$, $q_j(N+1)$ y $q_j(N-1)$ se refieren a la carga en el átomo j en el sistema neutro, anión y catión, respectivamente. La blandura local $s(r)$ de manera general, es igual a

$$s(r) = S f(r), \quad (\text{A.6})$$

donde S es la blandura global del sistema, $S = (1/(I - A))$, I es el primer potencial de ionización y A es la afinidad electrónica. Se puede definir la blandura local condensada sustituyendo las Ecs. (A.4) y (A.5) en (A.6) para obtener la respectiva blandura local condensada:

$$s_j^-(r) = S f_j^-(r), \quad (\text{A.7})$$

$$s_j^+(r) = S f_j^+(r), \quad (\text{A.8})$$

donde $s_j^-(r)$ y $s_j^+(r)$ muestran los sitios más reactivos ante un ataque electrofílico y nucleofílico, respectivamente.

*. Autor para correspondencia: Tel.: (+52) 771 7172000 ext. 6785; fax: (+52) 771 7172000, e-mail: hhuizar@uaeh.edu.mx

1. C. Gabrielli, P. Moçotégury, H. Perrot, and R.J. Wiert, *Electroanal. Chem.* **572** (2004) 367.
2. F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry* (Editorial Wiley/Interscience, Fourth ed, New York, 1980).
3. Y. Lioua, S. Lien, L. Chin, and J. Lina, *Water Research.* **41**, (2007) 1705.
4. F. Wiame, V. Maurice, and P. Marcus, *Surf. Sci.*, **600** (2006) 3540.
5. L. Zhou, S. Günther, D. Moszynski, and R.J. Imbihl, *Catal.* **235** (2005) 359.
6. O. Matsuoka, S.S. Ono, H. Nozoye, and S. Yamamoto, *Surf. Sci.* **545** (2003) 8.
7. J.R.B. Gomes and J.A.N.F. Gomes, *Surf. Sci.* **471** (2001) 59.
8. L.H. Mendoza-Huizar, M. Palomar-Pardave, J. Robles, *J. Mol. Str. Theochem* **679** (2004) 187.
9. S. Zurita, J. Rubio, and F. Illias, *Electrochim. Acta* **41** (1996) 2283.
10. R. Caballo, J. Igual, F. Illas, and J. Rubio, *Surf. Sci.* **149** (1985) 621.
11. F.J. Cherne, M.I. Baskes, and P.A. Deymier, *Phys. Rev. B* **65** (2001) 024209.
12. L.H. Mendoza Huizar, J. Robles, and J. Silva Domínguez, in: B.K. Rao and P. Jena (Eds.), *Clusters and Nanostructure Interfaces* (World Scientific, Singapore, 2000) p. 589.

13. C. Kittel, *Introducción a la Física del Estado Sólido* (Reverte, Barcelona, 1976).
14. S.M. Blinder, *Amer. J. Phys.* **33** (1965) 209.
15. A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 5648.
16. A.D. Becke, *Phys. Rev. A* **38** (1988) 3098.
17. C. Lee, W. Yang, and R.G. Parr, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 785.
18. P.J. Hay and W.R. Wadt, *J. Phys.* **82** (1985) 270.
19. P.J. Hay and W.R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **82** (1985) 299.
20. Gaussian 98, Revision A.11, M.J. Frisch *et al.*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2001.
21. Y. Shao *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8** (2006) 3172.
22. Gaussview Rev. 3.09, windows version. Gaussian Inc., Pittsburgh, PA.
23. Spartan'02 for Linux package, Wavefunction, Inc., 18401 Von Karman Avenue, Suite 370. Irvine, CA 92612 USA.
24. Noel M. O'Boyle, Johannes G. Vos, GaussSum 0.9, Dublin City University, 2005. Available at <http://gausssum.sourceforge.net>
25. H.B. Michaelson, *J. App. Phys.* **48** (1977) 4729.
26. W. Berthold *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **88** (2002) 056805.
27. Hodges and Scott, *Phys. Rev B* **7** (1972) 73.
28. Lang and Kohn, *Phys. Rev. B* **1** (1970) 4555.

29. C.J. Fall, N. Binggeli, and A. Baldereschi, *Phys. Rev B* **61** (2000) 8489.
30. H.L. Skriver and N.M. Rosengaard, *Phys. Rev. B* **46** (1992) 7157.
31. C.H. Rios-Reyes, R.L. Camacho-Mendoza, and L.H. Mendoza-Huizar, *J. Mex. Chem. Soc.*, **50** (1) (2006) 19.
32. W. Yang, R.G. Parr, and R. Pucci, *J. Chem. Phys.* **81** (1984) 2862.
33. a) R.G. Parr and W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, R. Breslow, J.B. Goodenough, J. Halpern, J.S. Rowlinson eds. (Oxford Univ. Press, USA, 1989) p. 99; b) R.M. Dreizler, Gross, *E.K.U. Density Functional Theory. An approach to the Quantum Many-Body Problem*, R.M. Dreizler and E.K.U. Gross, eds. (Springer-Verlag, Berlin, 1990).
34. a) R.G. Parr and W.J. Yang, *Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 4049; b) P. Geerlings, F. De Proft, and W. Langenaeker, *Chem. Rev.* **103** (2003) 1793; c) Chermette, H. *J. Comp. Chem.* **20** (1999) 129.
35. S.A. Daiichiro, K. Nakatsuji, Y. Yoshimoto, and F. Komori, *Phys. Rev. Lett.* **94** (2005) 016808.
36. A. Dmitriev, H. Spillmann, N.L. Johannes, V. Barth, and K. Kern, *Angew. Chem. Int.* **42** (2003) 2670.
37. B.H. Besler, K.M. Merz, and P.A. Kollman, *J. Comp. Chem.* **11** (1990) 431.
38. Breneman and Wiberg, *J. Comp. Chem.* **11** (1990) 361.