



Universidad de Valladolid

MÁSTER DE FÍSICA DE MATERIALES
2023-2024

Interacción Cluster-Sustrato

Facultad de Ciencias

NANOCIENCIA Y CONFINAMIENTO CUÁNTICO EN
NANOMATERIALES

AUTOR: GINÉS GONZÁLEZ GUIRADO

Índice

1. Introducción	1
2. Fundamentos de la interacción partícula-superficie	2
3. Aspectos Termodinámicos	5
4. Aspectos cinéticos	7
5. Estructura electrónica	9
6. Conclusión	12
Referencias	13

Resumen

En este trabajo, se ha estudiado la deposición de nanoclústeres metálicos en sustratos específicos, la cual es una técnica común en la ciencia de superficies, especialmente en catálisis heterogénea. Se han explorado aspectos fundamentales relacionados con las interacciones entre cúmulos y sustratos, destacando la importancia de comprender las diferencias entre la fisisorción y quimisorción. Se ha mostrado que cada sustrato presenta sitios de adsorción específicos, y las consideraciones termodinámicas permiten prever el estado final del sistema. Además, se han abordado aspectos cinéticos, como procesos de difusión, nucleación y sinterización. La estructura electrónica de las interfases cúmulo-sustrato, también, se ha analizado mediante medidas de cambios en la función de trabajo y técnicas computacionales. Finalmente, se ha observado que aunque se han logrado avances, existen limitaciones en las técnicas experimentales y teóricas para comprender completamente estos sistemas complejos.

1. Introducción

La deposición de nanocúmulos en superficies sólidas es una herramienta clave en diversas tecnologías, como biosensores, electrónica, alisado de superficies, crecimiento de películas delgadas y catálisis heterogénea. La popularidad de los nanocúmulos metálicos se debe a su alta proporción de átomos de superficie, que los hace más reactivos debido a un menor número de coordinación, y a la diversidad de propiedades y aplicaciones derivadas de su estructura electrónica, la cual depende del número de átomos y es diferente de la del sólido extenso (bulk).

La deposición de nanocúmulos metálicos en sustratos específicos conduce a la creación de interfases con propiedades bastante diferentes de las de los fragmentos separados. Se va a hacer un estudio sobre la deposición de cúmulos metálicos en superficies de metal-óxido, la cual se ha utilizado ampliamente para obtener soportes con propiedades adaptadas y ha encontrado aplicaciones importantes en la catálisis heterogénea. Para su estudio, científicos han desarrollado catalizadores modelo adecuados para ser estudiados mediante técnicas analíticas de superficie. Los sistemas modelo consisten en cúmulos metálicos depositados en sustratos de metal-óxido provenientes de fuentes evaporativas o de precursores moleculares. Los sustratos principalmente utilizados son MgO y TiO₂ rutilo debido a su estabilidad termodinámica y preparación relativamente fácil.

Aunque la elección de nanocúmulos monometálicos es la más común, también se han investigado las partículas bimetalicas, ya que se utilizan en varias reacciones industriales de catalización. Se ha encontrado que las propiedades físicas y químicas de las partículas bimetalicas son diferentes de las de un solo metal, y varían en función del tamaño y la composición de la partícula. De esta forma, se han preparado sistemas mixtos de metales con propiedades físicas y químicas, principalmente atribuibles a efectos de ligando, que

mejoran la actividad catalítica y la selectividad. Algunos estudios han mostrado que aunque es posible preparar partículas binarias con tamaños/formas uniformes y composiciones específicas, es muy difícil controlar la uniformidad a nivel de partícula por partícula.

A pesar de los estudios realizados tanto experimental como teóricamente, se sabe poco sobre el papel de las interacciones entre cúmulos y soporte en el crecimiento, estructura y reactividad de los catalizadores de metal. En términos experimentales, la dificultad principal radica en la caracterización directa de las interfaces entre los cúmulos y el soporte, donde ocurre la mayoría de las interacciones clave. En el ámbito teórico, los avances más recientes en la capacidad de cómputo y el desarrollo de métodos han posibilitado el uso de cálculos mecánico-cuánticos, como DFT, para investigar la estructura y reactividad de los cúmulos metálicos soportados por óxidos. Sin embargo, persiste una falta de comprensión en algunos procesos fundamentales, ya que los tamaños de partícula que pueden tratarse con precisión siguen siendo limitados.

2. Fundamentos de la interacción partícula-superficie

Para estudiar la interacción cluster superficie en primer lugar, se tiene que analizar la adsorción, es decir, la retención de átomos, moléculas o cúmulos (adsorbato) en una superficie (sustrato). El proceso de adsorción siempre es exotérmico y dependiendo de la magnitud de las entalpías de adsorción, los procesos de adsorción se pueden clasificar en dos grupos: fisisorción y quimisorción.

Fisisorción donde la interacción de unión es débil y las entalpías de adsorción suelen oscilar entre -10 y $-40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. La unión es el resultado de equilibrar fuerzas atractivas débiles (van der Waals) entre el adsorbato y la superficie, y fuerzas repulsivas que surgen del contacto cercano.

Esta interacción se puede describir mediante el potencial de Lennard-Jones, como se muestra en la Figura 1, para el cual la energía potencial $V(r)$ se expresa como:

$$V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

Donde r es la distancia entre las partículas del adsorbato y la superficie, ϵ es la profundidad del pozo de la curva de energía potencial y σ es la distancia entre las partículas interactuantes en la cual la energía potencial es cero.

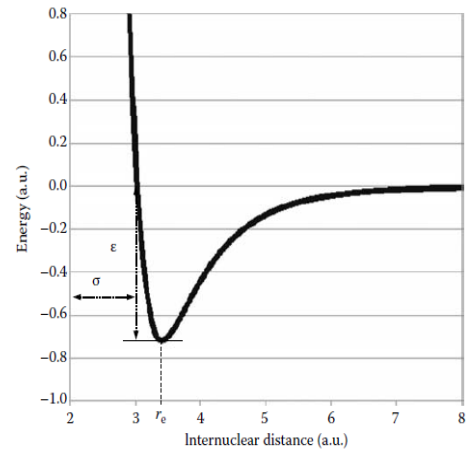


Figura 1: Potencial de Lennard-Jones para describir interacciones débiles. Imagen adaptada de [1].

Esta expresión no es válida para representar la interacción entre una partícula y una superficie plana. En este caso, el enfoque más sencillo es la integración del potencial

de Lennard-Jones (12-6) sobre el semiespacio relacionado con la superficie, dando como resultado:

$$V(r) = \left(\frac{4\epsilon\sigma^9}{z} \right)^9 - \left(\frac{4\epsilon\sigma^3}{z} \right)^3 \quad (2)$$

Donde ϵ y σ son los parámetros del potencial de Lennard-Jones y z es la distancia entre el centro de la interacción y la superficie.

Para algunos sistemas este potencial falla y hay que tomar y se tienen que proponer potenciales alternativos, los cuales tienen en cuenta morfologías superficiales periódicas.

Chemisorption es el proceso mediante el cual se forma un enlace químico entre el adsorbato y el sustrato. La entalpía de adsorción asociada es mayor que $-40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ en valor absoluto y la naturaleza del enlace puede ser iónica, covalente o una mezcla de ambas. En la quimisorción, hay un alto grado de especificidad en el sustrato. Incluso para el mismo compuesto, varias superficies orientadas pueden mostrar sitios de adsorción diferentes. Este proceso puede describirse aproximadamente mediante un potencial Morse, como se muestra en la Figura 2, para el cual la energía potencial $V(r)$ se expresa como:

$$V(r) = D_e(1 - e^{-a(r-r_e)})^2 + V(r_e) \quad (3)$$

Donde r es la distancia entre los átomos, r_e es la distancia de equilibrio del enlace, D_e es la profundidad del pozo y a se refiere a la anchura de la curva de potencial dada por

$$a = \sqrt{\frac{k_e}{2D_e}} \quad (4)$$

Dado que la cantidad de energía involucrada en la quimisorción es mucho mayor que en la fisisorción, el proceso de adsorción puede llevar a cambios significativos en el adsorbato. Por lo tanto, para adsorbatos moleculares se puede distinguir entre quimisorción no disociativa y quimisorción disociativa, dependiendo de si la estructura molecular se conserva o no durante el proceso de adsorción. Otros tipos de cambios también pueden ocurrir y se discuten más adelante.

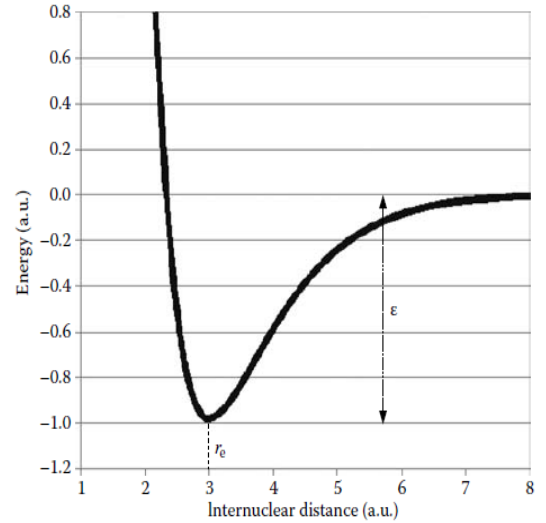


Figura 2: Potencial Morse para describir interacciones de enlace químico. Imagen adaptada de [1].

El tiempo de residencia en el estado adsorbido está dado por:

$$\tau = \tau_0 \exp \left(\frac{\Delta H_0}{RT} \right) \quad (5)$$

donde τ_0 está relacionado con el tiempo de vibración de los átomos en la superficie, T es la temperatura y R es la constante de los gases.

Este parámetro es de gran importancia, ya que cuanto más tiempo permanezca el adsorbato en el sustrato, más probable es el proceso de intercambio de energía con el sustrato,

y, en consecuencia, la interacción se vuelve más efectiva. Como se puede ver, las especies quimisorbidas tendrán tiempos de residencia más largos que las fisiosorbidas.

Los sustratos no son superficies planas y limpias, sino que a menudo son complejas, con mezclas de terrazas que incluyen irregularidades como escalones y giros. En mediciones experimentales, los adsorbatos tienden a acumularse cerca de estas irregularidades, sugiriendo interacciones más fuertes en esas regiones.

En un estudio teórico de adsorción, se busca inicialmente los **sitios de adsorción más estables energéticamente** cuando el adsorbato se aproxima al sustrato, y la energía de adsorción se estima a través de cálculos teóricos según:

$$E_{ads} = E_{ads-system} - E_{substrate} - E_{adsorbate} \quad (6)$$

donde $E_{ads-system}$, $E_{substrate}$ y $E_{adsorbate}$ son las energías totales del sistema de adsorción, del sustrato y de los adsorbatos aislados, respectivamente. Como ejemplo, la deposición de átomos de Ba en la superficie de $\text{TiO}_2(110)$ de rutilo, donde se ha demostrado que los átomos de Ba tienen preferencia por estar en ciertas posiciones de la superficie, minimizando la superficie de energía potencial.

La entalpía de adsorción se refiere siempre a un grado específico de cobertura superficial, ya que las interacciones laterales entre adsorbatos tienen un impacto significativo en la fuerza de unión. La cobertura superficial (θ) se define como la proporción entre el número de sitios superficiales ocupados por el adsorbato y el número total de sitios superficiales, siendo la unidad correspondiente la monocapa (ML). En este contexto, se describen tres interacciones principales adsorbato-adsorbato:

- **Interacciones electrostáticas:** Se manifiestan en adsorbatos que han experimentado una transferencia de carga con el sustrato, como ocurre en la adsorción de metales alcalinos o alcalinotérreos. En el ejemplo anterior, para aumentar la cobertura superficial en Ba soportado en $\text{TiO}_2(110)$, se introducen fuerzas repulsivas que alejan los átomos de Ba entre sí. A pesar de que la naturaleza del enlace permanece igual que en coberturas más bajas, las energías netas de adsorción disminuyen debido a las interacciones repulsivas Ba-Ba.
- **Enlace Covalente/Metálico:** Esta interacción ocurre cuando los orbitales de valencia del adsorbato están parcialmente llenos, como es el caso de los átomos de transición de metal en superficies de metal o metal-óxido.
- **Fuerzas de van der Waals:** En sistemas de monocapa autoensamblada (SAM), como alquenotioles en metales de acuñación y organosilanos en SiO_2 , Al_2O_3 , cuarzo, mica y oro, las moléculas adsorbidas se unen a la superficie mediante sus grupos terminales, alineando las largas colas de alcano de manera específica. Las interacciones entre estas colas, causadas por fuerzas de van der Waals, tienen una naturaleza atractiva debido a distorsiones instantáneas en las nubes electrónicas. Aunque una de estas fuerzas puede determinar la estructura real a una cierta cobertura, la fuerza impulsora puede cambiar con la cobertura, como se observa en metales alcalinos o alcalinotérreos, donde las fuerzas coulombianas repulsivas dominan inicialmente,

pero a cierta cobertura, las interacciones covalentes prevalecen, llevando al sistema a volverse metálico. La Figura 3 representa la energía media de adsorción en función de la cobertura superficial. A bajas coberturas, se observa un incremento lineal en la energía de unión, indicando que la interacción entre el adsorbato y el sustrato se vuelve menos favorable conforme los adatomos se acercan y las fuerzas electrostáticas repulsivas se hacen evidentes. La pendiente se suaviza en coberturas intermedias, sugiriendo una tendencia hacia un valor constante alrededor de ~ 0.8 ML. En consecuencia, la estructura de los sistemas reales refleja un equilibrio entre las fuerzas atractivas del adsorbato y el sustrato, así como las interacciones laterales entre los adsorbatos, ya sean atractivas o repulsivas, determinando un arreglo final coherente o incoherente en relación con el sustrato subyacente.

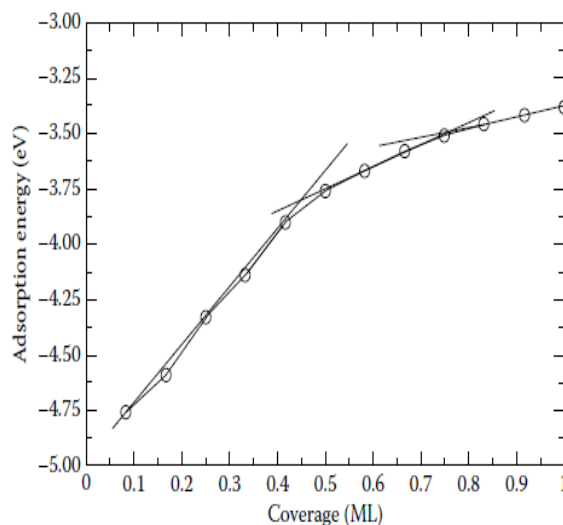


Figura 3: Energía de unión promedio por átomo de Ca adsorbido en la superficie $\text{TiO}_2(110)$ en función de la cobertura superficial. Imagen adaptada de [1].

3. Aspectos Termodinámicos

Cuando se depositan metales sobre óxidos, es crucial **considerar aspectos termodinámicos para prever posibles reacciones químicas**. La ocurrencia de tales reacciones depende de la estabilidad relativa de los óxidos involucrados, que se puede evaluar mediante tablas de calores estándar de formación de óxidos metálicos. Aunque ciertas reacciones son termodinámicamente favorables, las predicciones para sistemas de sólido extenso pueden no cumplirse completamente a temperaturas bajas (temperatura ambiente) debido a limitaciones cinéticas, como barreras de activación elevadas y movilidad limitada de átomos.

Otro factor a tener en cuenta es la **mojabilidad**, ya que si esta ocurre los átomos de metal no formarán partículas en la superficie. En la Figura 4 esquematiza un conjunto depositado sobre un sustrato. En estado de equilibrio, todas las fuerzas deben estar compensadas. Por lo tanto, las componentes tangenciales de la fuerza en la interfaz gas-superficie deben ser iguales y opuestas a las fuerzas que surgen de las interfaces adsorbato-superficie y adsorbato-gas. Este equilibrio se expresa mediante la ecuación de Young, la cual se define como:

$$\gamma_s = \gamma_{as} + \gamma_a \cdot \cos \theta \quad (7)$$

Donde γ_s y γ_a son la energía superficial, es decir, el cambio de energía libre cuando el área superficial aumenta en una unidad de la superficie y el adsorbato.

Cuando los átomos de metal prefieren crecer en partículas tridimensionales (3D) en lugar de mojar la superficie, el ángulo de contacto es distinto de cero. De acuerdo con la ecuación de Dupré, la energía de adhesión W_{as} viene dada por:

$$W_{as} = \gamma_a + \gamma_s - \gamma_{as} \quad (8)$$

Al combinar esto con la ecuación de Young, se obtiene la ecuación de Young-Dupré:

$$W_{as} = \gamma_a(1 + \cos \theta) \quad (9)$$

Entonces, se puede expresar el siguiente criterio para indicar cuándo puede ocurrir la mojabilidad:

$$W_{as} = 2\gamma_a \quad (10)$$

Si $W_{as} < 2\gamma_a$, entonces no ocurre la mojabilidad y los átomos de metal formarán partículas en la superficie.

Estas predicciones se han confirmado en muchos sistemas diferentes, y se ha encontrado que la mayoría de los metales de transición no mojan los óxidos comunes utilizados como sustratos. Se ha observado que los metales alcalinos tienen energías superficiales muy bajas y sí mojan las superficies de óxidos. Otros metales como Al, Ga, In, Sn y Pb, que también tienen energías superficiales relativamente bajas, exhiben ángulos de contacto pequeños y tienen un comportamiento cercano a la mojabilidad.

Si se trata el problema de forma más rigurosa, hay que tener en cuenta que el ángulo de contacto está relacionado con el radio de la partícula libre (R) antes de la adsorción y la cantidad de truncamiento (Δh) después de la adsorción, a través de la siguiente ecuación:

$$\Delta h = R(1 + \cos \theta) \quad (11)$$

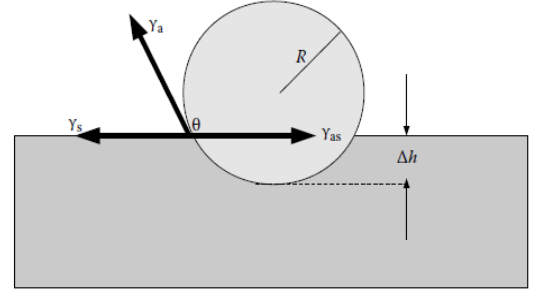


Figura 4: Esquema de un conjunto de metal sobre un soporte de óxido en equilibrio termodinámico. Imagen adaptada de [1].

Ahora, combinando esto con la Ecuación (9), se obtiene:

$$\frac{\Delta h}{R} = \frac{W_{as}}{\gamma_a} \quad (12)$$

Una partícula de cristalina exhibe diferentes planos, y la forma más estable es aquella con los planos límite de menor energía superficial. Asumiendo que la forma en equilibrio es un poliedro, el teorema de Wulff establece:

$$\frac{\gamma_i}{h_i} = \text{Constant} \quad (13)$$

donde γ_i y h_i son la energía superficial y la distancia central al plano de índice i . Este resultado indica que la forma de equilibrio de las partículas soportadas está definida por la energía superficial de los planos y la energía de adhesión.

Entonces, la incorporación de átomos de metal a una superficie puede seguir tres modos de crecimiento distintos, esquematizados en la Figura 5:

1. **Crecimiento Capa por Capa (Frank–van der Merwe [FM]):** El adsorbato interactúa de manera intensa con la superficie, mostrando una marcada tendencia a mojarla. Como resultado, los átomos de metal forman capas adicionales perfectas.
2. **Crecimiento Volmer–Weber (VW):** Las interacciones adsorbato-adsorbato son más fuertes y prevalecen, lo que impide que los átomos mojen la superficie y propicia la formación de agrupaciones tridimensionales.
3. **Crecimiento Stranski–Krastanov (SK):** Los átomos con baja o nula tendencia a mojar la superficie comienzan a formar una monocapa intermedia, o incluso continúan temporalmente en el modo capa por capa, pero terminan eventualmente en partículas tridimensionales. Este modo es el más comúnmente observado y se debe a efectos cinéticos relacionados con la dinámica de deposición.

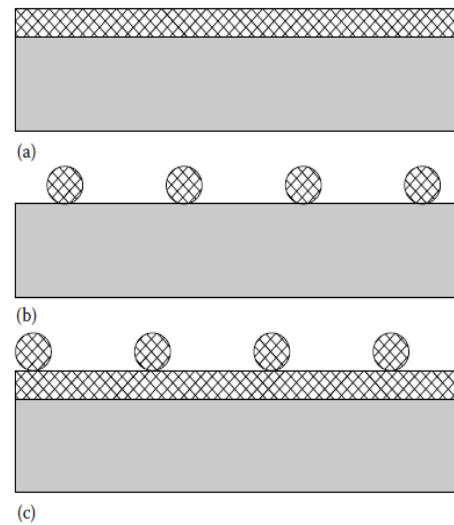


Figura 5: Representación esquemática de los tres modos de crecimiento de metales sobre sustratos de metal-óxido: (a) crecimiento capa por capa o FM, (b) crecimiento VW y (c) crecimiento SK. Imagen adaptada de [1].

4. Aspectos cinéticos

Los modos de crecimiento previamente discutidos solo se predicen a partir de los valores de energía libre de la superficie en el equilibrio termodinámico. Sin embargo, para alcanzar dicho equilibrio, los átomos de metal deben ser lo suficientemente móviles como para

llegar a los sitios de adsorción con una energía libre mínima. Este proceso de transporte de masa se conoce comúnmente como difusión superficial, que es un proceso activado y generalmente sigue un comportamiento de Arrhenius descrito por:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_{act}}{RT}\right) \quad (14)$$

donde D es el coeficiente de difusión, E_{act} es la barrera de energía de activación y D_0 es la difusividad. La difusividad está relacionada con el cambio de entropía entre las configuraciones de equilibrio y activadas.

Las energías de activación para la difusión están directamente relacionadas con las energías de adsorción; así, solo las partículas fisisorbidas con bajas entalpías de adsorción son altamente móviles a temperatura ambiente. La topografía de la superficie del sustrato también influye, con superficies más planas teniendo menores energías de activación. Según algunos experimentos los defectos en la superficie del sustratos juegan un papel crucial en el proceso de crecimiento. La interpretación convencional del proceso de crecimiento implicaba que los átomos de Pd, por ejemplo, aterrizaban en terrazas planas de MgO y difundían sobre la superficie hasta alcanzar defectos puntuales, donde se unían fuertemente y quedaban atrapados. Sin embargo, cálculos teóricos han revelado la complejidad del mecanismo de crecimiento. Dichos cálculos permiten estimar las barreras de difusión al encontrar puntos de silla en la superficie de potencial.

Los **procesos de nucleación** son fundamentales en la dinámica de la superficie y se han estudiado principalmente de manera teórica debido a la dificultad de llevar a cabo experimentos directos. A lo largo de las últimas cuatro décadas, se han desarrollado diversas teorías de nucleación, inicialmente basadas en el tamaño del conjunto denominado núcleo crítico. Estas teorías han evolucionado con la introducción de modelos estocásticos y ecuaciones de velocidad, considerando la influencia de diferentes tipos de defectos superficiales en los procesos de nucleación.

La presencia de defectos puntuales en las superficies metal-óxido, como en el caso de la nucleación de conglomerados de Pd en $\text{TiO}_2(110)$, desencadena importantes efectos tanto en la actividad catalítica como en la dinámica de la superficie. Por ejemplo, los defectos de vacantes de oxígeno se han identificado como centros de nucleación altamente propicios para la adsorción de átomos y dímeros, según cálculos periódicos de DFT.

La mayoría de los conjuntos de nanoclústeres metálicos soportados tienden a **sinterizar** con el tiempo, culminando en unas pocas partículas grandes en su estado termodinámico más favorable, con una actividad catalítica reducida o nula. En la catálisis heterogénea, se realiza un esfuerzo considerable para encontrar maneras de frenar estos procesos de sinterización. Los principales mecanismos incluyen la maduración de Ostwald, donde los átomos metálicos se desprenden de una partícula del mismo material y se desplazan sobre la superficie de soporte hasta encontrar y unirse a otra partícula metálica, y la difusión/coalescencia de partículas, donde las partículas metálicas completas se mueven y se fusionan en la superficie de soporte. Debido a que la energía por átomo es menor en partículas más grandes, los átomos metálicos tienden a permanecer en estas partículas

durante más tiempo en comparación con las partículas más pequeñas.

La existencia de **números mágicos** en cúmulos de metal libres, que confieren mayor estabilidad, es conocida. Encontrar la geometría de mínima energía ha sido objetivo de estudios. Al depositarse en sustratos, las interacciones afectan propiedades estructurales y electrónicas, dependiendo del tamaño del cúmulo. Estudios teóricos, tradicionalmente basados en simulaciones de dinámica molecular, han avanzado hacia métodos alternativos, como la estructura electrónica, menos exigentes en tiempo computacional. En [2] se han investigado interfases metal-óxido no reactivas, centrándose en metales de transición en sistemas débilmente interactivos. Los cálculos han demostrado números mágicos en cúmulos depositados, dependientes de las interacciones metal-óxido. Los cálculos de primeros principios en sistemas grandes son factibles gracias al avance en la potencia computacional y con ellos se han explorado cambios en propiedades según el tamaño del cúmulo.

Todos los aspectos cinéticos mencionados están mayormente controlados por la **temperatura**, siendo los experimentos realizados a menudo a temperatura ambiente o más baja. Esto reduce la movilidad de átomos y cúmulos, y la dinámica de la superficie ocurre en condiciones lejanas al equilibrio termodinámico. La comprensión de estos fenómenos se obtiene principalmente de experimentos, ya que los estudios teóricos, incluyendo efectos electrónicos, son escasos debido a que los tamaños de los sistemas necesarios son casi inasequibles.

Una investigación teórica [3] ha abordado el papel de la temperatura en la interacción cúmulo-sustrato en Pd sobre la superficie de $\text{TiO}_2(110)$ de rutilo. Los cúmulos de paladio en esta superficie actúan como modelos de catalizadores y han sido extensamente estudiados experimentalmente, a menudo sometiendo la superficie a tratamientos térmicos. La temperatura desempeña un papel crucial, ya que induce cambios morfológicos y transiciones en las propiedades metálicas de los cúmulos, observados experimentalmente.

Se realizaron simulaciones de dinámica molecular de primeros principios mediante cálculos periódicos de DFT para analizar la evolución de propiedades morfológicas y electrónicas de un cúmulo de Pd_{12} en una superficie de $\text{TiO}_2(110)$ no estequiométrica en función de la temperatura. Las simulaciones, realizadas entre 100 y 1073 K, proporcionaron una interpretación a nivel atómico de los cambios observados experimentalmente, incluyendo una transición de temperatura alrededor de 800 K que afecta la energía de unión del cúmulo al sustrato, la cual es aproximadamente 1 eV mayor que a temperaturas más altas. La temperatura de transición se asoció con el salto de un átomo de Pd de la primera capa a la segunda, reduciendo el área de contacto metálico. Por tanto, el cúmulo experimenta una menor influencia de la estructura del sustrato y se reorganiza en una geometría más parecida a la correspondiente a la fase gaseosa.

5. Estructura electrónica

Cuando la relación entre el cúmulo y el sustrato implica eventos químicos, como formación o quiebre de enlaces, procesos sensibles al espín o defectos superficiales de naturaleza electrónica, es necesario realizar un análisis cuántico exhaustivo. En esta sección, se ex-

plorarán conceptos y propiedades fundamentales vinculados a la estructura electrónica que pueden examinarse mediante cálculos cuánticos.

La función trabajo (Φ) se define como la energía mínima necesaria para liberar un electrón del nivel de energía más alto ocupado en el sustrato (nivel de Fermi) hasta el nivel del vacío, donde el electrón ya no experimenta la interacción con su carga de imagen generada en la superficie del sustrato al ser removido. De esta manera, la función trabajo guarda relación con la energía de Fermi de un sólido, la cual está asociada a la interacción electrostática entre los núcleos atómicos y los electrones de valencia.

Las técnicas de espectroscopía fotoelectrónica (PES) permiten analizar las propiedades electrónicas de las superficies. Cuando un haz de radiación incide en una superficie sólida, se pueden fotoemitir electrones específicos y mediante la ecuación del efecto fotoeléctrico se puede medir la función de trabajo. Las mediciones de la función trabajo (Φ) han revelado que diferentes estructuras geométricas del mismo sustrato tienen distintas funciones trabajo. Esto se debe a que las amplitudes de las funciones de onda de los electrones no disminuyen abruptamente a cero al alejarse de la superficie, sino que se atenúan de manera exponencial, generando lo que se conoce como "derrame de electrones". Aunque hay un exceso de carga negativa por el derrame de electrones, se equilibra con la aparición de una carga positiva correspondiente en el sustrato, resultando en la formación de una capa dipolar. La adsorción puede provocar alteraciones en esta capa dipolar superficial y, consecuentemente, modificar la función trabajo, especialmente en casos de transferencia sustancial de carga entre el adsorbato y el sustrato. Por tanto, las mediciones del cambio en la función trabajo ($\Delta\Phi$) ofrecen información esencial sobre la magnitud de la redistribución de carga durante el proceso de adsorción.

Esta situación se puede modelar como un condensador de placas paralelas. También se puede estimar la carga parcial en el adsorbato mediante una medida del cambio en la función trabajo.

Dependiendo de la dirección de la transferencia de carga, existen dos casos límite de adsorbatos:

- **Adsorbatos Electronegativos:** Cuando la energía de ionización (I) del adsorbato es mayor que la función trabajo (Φ), el adsorbato retira densidad electrónica de la superficie, cargándose negativamente y generando un dipolo en la misma dirección que la superficie limpia, lo que incrementa la función trabajo.
- **Adsorbatos Electropositivos:** En este caso, la energía de ionización (I) del adsorbato es menor que la función trabajo de la superficie, lo que resulta en una donación de densidad electrónica a la superficie por parte del adsorbato, cargándose positivamente. El dipolo generado está en dirección opuesta a la superficie limpia, disminuyendo la función trabajo.

Estos son conceptos generales, y ejemplos como el estudio de Michaelides et al. (2003) muestran casos inesperados, como la disminución de la función trabajo en un adsorbato de N cargado negativamente en W(100). La variación en la función trabajo está fuertemente influenciada por la cobertura superficial. Para un adsorbato electropositivo como Ca en

TiO₂(110), se observa una disminución inicial seguida de una estabilización y un mínimo en una cobertura de 0.4-0.6 ML. Luego, hay un aumento gradual hasta una cobertura de 0.8 ML, momento en el cual se alcanza un valor constante. Esta variación se explica por la transferencia de carga Ca-superficie y las interacciones electrostáticas a medida que aumenta la cobertura, con una transición a comportamiento totalmente metálico a altas coberturas [4].

El enlace en las interacciones cúmulo-sustrato generalmente no es puramente iónico o covalente, sino una mezcla de ambos. Para estudiar la **transferencia de carga**, se puede realizar un análisis de la diferencia de densidad de carga ($\Delta\rho$), que se puede calcular mediante la siguiente fórmula:

$$\Delta\rho = \rho_{system} - \rho_{substrate} - \rho_{cluster} \quad (15)$$

donde ρ_{system} es la carga total del sistema de adsorción, $\rho_{substrate}$ y $\rho_{cluster}$ son las densidades de carga de la superficie y el adsorbato, calculadas sobre las geometrías obtenidas de la optimización de todo el sistema.

Así, $\Delta\rho$ indica cómo se localiza la densidad de carga en el espacio después del proceso de adsorción, en comparación con los fragmentos aislados. De esta manera, los valores positivos señalan un aumento en la densidad, mientras que los valores negativos indican una disminución en la densidad.

Este análisis se realizó en cúmulos de Pd en la superficie TiO₂(110) a diversas temperaturas. Las isosuperficies de las diferencias de densidad electrónica ($\Delta\rho$), revelaron polarización en el cúmulo a 300 K debido a la transferencia de carga a la superficie. A temperaturas más altas, las áreas positivas y negativas disminuyeron, indicando un comportamiento más metálico del cúmulo sin influencia del sustrato, especialmente a 1073 K, donde la carga se dispersó, sugiriendo una naturaleza principalmente metálica del cúmulo.

El cambio en el momento dipolar superficial (DD), inducido por el adsorbato, se cuantifica mediante la fórmula $D = \int \delta p(z)zdz$, donde δp es el cambio en la densidad de carga promediada en el plano a lo largo de la normal a la superficie. Además, existen algunos esquemas analíticos para obtener una estimación cuantitativa de la transferencia de carga, como el análisis de Bader y la población de Mulliken. Otra forma alternativa de estimar cargas parciales es mediante el uso de la ecuación de Helmholtz mencionada anteriormente para obtener el dipolo superficial inducido. Si se conoce la separación entre el adsorbato y la carga de pantalla, la carga transferida se puede estimar directamente.

Los catalizadores heterogéneos consisten en partículas de metal dispersas sobre sustratos de óxido de metal. La interacción entre los cúmulos y el sustrato define la interfaz metal-soporte donde a menudo ocurren las reacciones. El tamaño del cúmulo se ha observado que es un parámetro crucial para la reactividad química, dividiéndose en dos regímenes principales.

En el primero, con cúmulos más grandes que contienen cientos o miles de átomos, la reactividad varía debido a cambios en la morfología y la cantidad de defectos en la superficie. Por ejemplo, en el caso de cúmulos de oro (Au) en TiO₂(110).

En el segundo régimen, con cúmulos más pequeños de menos de 100 átomos, como los de Pd en MgO, la eficiencia de la reacción $\text{CO} + \text{NO}$ está fuertemente influenciada por el tamaño del cúmulo. El comportamiento no monótono de la eficiencia se atribuye a diversas morfologías de cúmulos pequeños, que exhiben una variedad de estructuras. Los cálculos DFT indican una transición clara a estructuras epitaxiales con el sustrato a medida que aumenta el tamaño del cúmulo.

Es de destacar la importancia de los estudios teóricos para comprender la interacción cúmulo-sustrato. Un ejemplo es el efecto cuántico relacionado con el grosor de los cúmulos de oro en la oxidación de CO. Además, hay descubrimientos recientes sobre el tamaño crítico de partículas de oro para la oxidación selectiva de estireno y la correlación entre propiedades catalíticas y tamaño/forma/composición de nanopartículas de Pt y Rh en reacciones catalíticas sobre superficies de óxido.

6. Conclusión

La deposición de nanoclústeres metálicos en sustratos específicos se ha convertido en una técnica común en la ciencia de superficies, especialmente en catálisis heterogénea, para crear interfases con propiedades específicas diferentes de los fragmentos separados. Se han examinado aspectos fundamentales relacionados con las interacciones entre cúmulos y sustratos, y se han ilustrado con ejemplos actuales. Es crucial comprender las diferencias entre los procesos de fisisorción y quimisorción, ya que estas determinarán la naturaleza del enlace. Cada sustrato presenta superficies con sitios de adsorción específicos donde el adsorbato se unirá de manera más favorable. El papel de las vacantes en la superficie y las interacciones laterales adsorbato-adsorbato es relevante para la estructura final del sistema de adsorción. Aunque las técnicas experimentales ofrecen cierta información sobre los procesos de adsorción, su utilidad se potencia al combinarlas con estudios teóricos que brindan percepciones a nivel atómico.

Las consideraciones termodinámicas permiten prever el estado final tras depositar cúmulos en sustratos, determinando si ocurrirá una reacción química, un proceso de mojado, o incluso qué modo de crecimiento cristalino es más propicio. Sin embargo, los sistemas reales suelen estar lejos del equilibrio termodinámico, por lo que también es necesario considerar aspectos cinéticos. Por lo que, se han descrito procesos de difusión en la superficie, nucleación o sinterización, y se ha explorado cómo el tamaño del cúmulo y la temperatura influyen en estos procesos.

La estructura electrónica de las interfases cúmulo-sustrato puede analizarse a partir de medidas de cambios en la función de trabajo, las cuales ofrecen información sobre la reorganización de la carga durante la adsorción. Para este análisis también se han estimado mediante técnicas computacionales, diferencias de densidad electrónica, cargas totales o dipolo superficial. A pesar de toda la información obtenida, aún existen limitaciones tanto en las técnicas experimentales como en las teóricas para comprender completamente estos sistemas complejos. Algunos ejemplos recientes relacionados con la reactividad química han destacado tanto los logros alcanzados como las dificultades presentes en este área.

Referencias

- [1] K. D. Sattler, *Handbook of nanophysics: clusters and fullerenes*. CRC press, 2010.
- [2] J. Goniakowski and C. Mottet, “Palladium nano-clusters on the mgo (1 0 0) surface: substrate-induced characteristics of morphology and atomic structure,” *Journal of crystal growth*, vol. 275, no. 1-2, pp. 29–38, 2005.
- [3] M. San-Miguel, J. Oviedo, and J. Sanz, “Influence of temperature on the interaction between pd clusters and the tio 2 (110) surface,” *Physical review letters*, vol. 99, no. 6, p. 066102, 2007.
- [4] M. San Miguel, J. Oviedo, and J. Sanz, “Ca deposition on tio2 (110) surfaces: insights from quantum calculations,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 9, pp. 3740–3745, 2009.