



Q2173.4
394A5₂

REPÚBLICA BOLIVARIANA DE VENEZUELA
UNIVERSIDAD DE LOS ANDES
POSTGRADO EN FÍSICA DE LA MATERIA CONDENSADA
TESIS DE MAESTRÍA

Título de la tesis:

Estudio de la adsorción de los alquiltiolatos y de la tiourea sobre superficie bien definida de oro y plata mediante el método de enlace fuerte

Tesista: Lisette Alarcón
Tutor: Luis Rincón

Fuente

falta de la

ÍNDICE

RESUMEN	1
CAPÍTULO 1	
Sección 1.1	
Formación e importancia de las monocapas autoensambladas (SAMs).....	2
Sección 1.2	
Estructuras cristalográficas de las SAMs de alquiltiolatos sobre superficies de Ag y Au.....	3
Sección 1.3	
Objetivos y plan de trabajo propuesto para la tesis.....	7
CAPÍTULO 2	
Sección 2.1	
Estructura de banda electrónica, definición de densidad de estados (DOS) y poblaciones de superposición de orbitales en el cristal (COOP).....	9
Sección 2.2	
Red directa y red recíproca.....	20
Sección 2.3	
Aspectos computacionales para el cálculo de algunas cantidades físicas.....	28
CAPÍTULO 3	
Sección 3.1	
Detalles computacionales.....	37
Subsección 3.1.1	
Representación computacional de las superficies y de los arreglos.....	37
Subsección 3.1.2	
El Programa YAeHMOP.....	40
Sección 3.2	
Resultados y discusión.....	45
Subsección 3.2.1	
Diagrama de los orbitales moleculares de valencia de los alquiltiolatos y de la tiourea.....	45
Subsección 3.2.2	
Densidad de estados del Ag(111)/Au(111) y del Ag(100)/Au(100).....	45

Subsección 3.2.3	
Sistemas tiourea-Ag(111)/Au(111) y S ⁻ H-Ag(111)/Au(111), arreglo (2x2) _p y $\sqrt{3}x\sqrt{3}R30^\circ$	50
Subsección 3.2.4	
Sistema tiourea/Ag(100), tiourea/Au(100), S ⁻ CH ₃ /Ag(100) y S ⁻ CH ₃ /Ag(100).....	68
CONCLUSIONES	77
BIBLIOGRAFÍA	80

www.bdigital.ula.ve

RESUMEN

Se estudio la adsorción de los alquiltiolatos (S^{\cdot}H y $\text{S}^{\cdot}\text{CH}_3$) y de la tiourea sobre superficie de plata y oro en las direcciones (111) y (100), considerando los arreglos $(2 \times 2)_p$ y $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R 30^\circ$, mediante el método de enlace fuerte bajo la aproximación de Hückel extendido. Se indagó sobre los sitios de adsorción más estable para cada una de las moléculas adsorbidas, así como el origen y la naturaleza del enlace. Para ello se hizo un análisis de la energía, carga atómica, poblaciones de superposición orbital en la superficie (SOOP) y la densidad de estados (DOS). Las superficies $\text{Ag}(111)/\text{Au}(111)$ y $\text{Ag}(100)/\text{Au}(100)$ se construyeron usando celdas bidimensionales de cuatro capas: ABCA y de tres capas: ABA, respectivamente. Los arreglos $(2 \times 2)_p$ y $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R 30^\circ$, se simularon colocando sobre las superficies de las celdas una molécula enlazada por el azufre en los diferentes sitios de adsorción: “sobre el átomo” (ontop), “entre dos átomos” (bridge) y “hueco” (hollow). Se consigue que los alquiltiolatos se comportan de manera similar pero diferente a la tiourea, cuando se adsorben sobre $\text{Ag}(111)/\text{Au}(111)$ y sobre $\text{Ag}(100)/\text{Au}(100)$. En un arreglo $(2 \times 2)_p$, la tiourea sobre $\text{Ag}(111)/\text{Au}(111)$ es más estable en los “huecos fcc” y en los “huecos hcp”, respectivamente. Mientras que en un arreglo $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R 30^\circ$ y en los dos tipos de superficies, es más estable “entre dos átomos”. En el caso de los alquiltiolatos sobre $\text{Ag}(111)/\text{Au}(111)$ y en un arreglo $(2 \times 2)_p$, el sitio de adsorción más estable es “entre dos átomos” y en los “huecos hcp”, respectivamente. En un arreglo $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R 30^\circ$, los “huecos fcc” son los más estable en ambas superficies. En cuanto a los resultados del estudio de adsorción sobre $\text{Ag}(100)/\text{Au}(100)$, se consigue que la tiourea es más estable “entre dos átomos” y “sobre el átomo”, respectivamente. En el caso de los alquiltiolatos, estas moléculas son más estables sobre $\text{Au}(100)$ que en $\text{Ag}(100)$ y la estabilidad de las moléculas es mayor cuando se adsorben “entre dos átomos” sobre $\text{Au}(100)$. En cuanto al carácter del enlace en los diferentes sitios de adsorción, en todos los problemas considerados se consigue que es entre σ y π , excepto en los sistemas $\text{S}^{\cdot}\text{H}/\text{Ag}(111)$ y $\text{S}^{\cdot}\text{H}/\text{Ag}(100)$, que es de tipo π . Finalmente los valores de SOOP señalan, que la segunda capa de átomos (subsuperficie) tiene poca influencia sobre el enlace S-sustrato. Igualmente señalan que las interacciones de S con los átomos de la superficie a primeros vecinos son los más fuerte y los principales responsables en la formación del enlace.

CAPÍTULO 1

Este capítulo se da una breve introducción a las monocapas autoensambladas (SAMs), en especial aquellas que resultan de la absorción de moléculas orgánicas de azufre (alquiltiolatos) sobre superficie de plata y oro. En este mismo capítulo se expone los objetivos planteados en la tesis, así como el plan de trabajo a seguir. Este capítulo se estructura de la siguiente manera: En la sección 1.1, se discute el modo de preparación y la importancia tecnológica de estos tipos de monocapas, en la sección 1.2 se habla de las estructuras cristalográficas que ellas forman. Finalmente en la sección 1.3 se muestran los objetivos y el plan de trabajo.

1.1 Formación e importancias de las monocapas autoensambladas (SAMs)

Las monocapas autoensambladas son agregados moleculares bidimensionales, altamente ordenados y orientados, formados por la adsorción de un surfactante activo (molécula anfifuncional) sobre una superficie sólida bien definida.

Las monocapas autoensambladas se forman espontáneamente, simplemente sumergiendo un sustrato en una solución del material activo (el surfactante), como se muestra en la fig.1. La fuerza que impulsa la formación espontánea de agregados ordenados en 2D, incluye la formación de un enlace químico entre cada una de las moléculas y la superficie, y las interacciones entre las moléculas del surfactante¹.

Existen varios tipos de SAMs, por ejemplo las que resultan de la adsorción de moléculas orgánicas de silicio sobre superficies hidroxiladas, alquiltiolatos sobre superficie de Au, Ag y Cu, alcoholes y aminas sobre superficie de Pt y ácidos carboxílicos sobre óxidos de Al y Ag, así como en vidrio. En la actualidad, las SAMs que más se han estudiado y probablemente mejor comprendidas, son las monocapas de alquiltiolatos ($CH_3(CH_2)_nSH$) y las de dialquil-disulfuro ($CH_3(CH_2)_nS-S(CH_2)_nCH_3$) sobre superficies de Au(111), debido a su fácil método de preparación y estabilidad química².

En las SAMs se puede describir tres tipos de interacción³, ver fig.1: La primera es la interacción del grupo cabeza (*headgroup*) con la superficie en el cual se forma un enlace químico (la quimiadsorción comprende la mayor parte de este proceso exotérmico). La energía asociada con la quimiadsorción es del orden de aproximadamente 28 kcal/mol para el enlace S-Au. La segunda parte, consiste en la interacción entre las cadenas de alquilos de moléculas vecinas la cual es del tipo de Van der Waals y electrostáticas. La energía asociada con estas interacciones depende tanto de la longitud de la cadena y

de la densidad de empaquetamiento de las moléculas (espaciamento entre los *headgroups*), y puede ser comparable en magnitud a la energía de quimiadsorción antes mencionada. La tercera parte consiste en la interacción del grupo específico (*Air-monolayer interface group*) con el aire.

Las SAMs ofrecen varias aplicaciones tecnológicas potenciales en la fabricación de sensores químicos y bioquímicos, dada su naturaleza biomimética y biocompatible, así como componentes de dispositivos electro-óptico dado a su alto grado de orden. Las SAMs tienen aplicaciones prometedoras en la prevención de la corrosión y protección al desgaste, debido a su estructura densa y estable. Por otra parte, son buenos modelos de sistema bidimensional y tecnológicamente atractivos en la construcción de superredes, ya que son sistemas bien definidos y accesibles. Son de gran utilidad en la fabricación de alambres moleculares. Finalmente ofrecen una oportunidad única para comprender fenómenos como: Auto-organización, fenómeno interfaciales, fenómenos afectados por la competencia intermolecular, interacciones adsorbato-sustrato, ordenamiento y crecimiento bidimensional, mojado, adhesión, lubricación, corrosión y catálisis.

1.2 Estructuras cristalográficas de las SAMs de alquiltiolatos sobre superficies de Ag y Au.

Existen tres sitios sobre la superficie de plata y oro en los que se puede adsorber los alquiltiolatos: “sobre el átomo” (ontop), “entre dos átomos” (bridge) y en el intersticio dejado por átomos en contacto: “hueco” (hollow). En una superficie en la dirección (111) estos intersticios resultan del contacto de tres átomos, ver fig.2 y existen a su vez dos tipos de huecos: huecos hcp y huecos fcc. En los huecos hcp la molécula adsorbida yace directamente sobre un átomo de la segunda capa, mientras que en los huecos fcc por el contrario yace directamente sobre un átomo de la tercera capa, como se muestra en la fig.3. En una superficie en la dirección (100), los huecos son los intersticios dejados por cuatro átomos en contacto.

Estudios de difracción de electrones, tanto de bajas⁴ como de altas energías^{5,6}, en monocapas de alquiltiolato sobre superficie de Au(111), muestra que la simetría de la estructura que forman los átomos de azufre es hexagonal, con un espaciamento $S-S$ de 4.97 \AA y un área por molécula de $21.4 \cdot \text{ \AA}^2$. Estudio de difracción de helio⁷ y de microscopía de fuerza atómica⁸ (AFM), confirmaron que el decosanotiol sobre Au(111) forma un arreglo $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$, como se muestra en la fig.4. Por otra parte, estudios STM en condiciones de ultra-alto vacío, revelaron que tanto el octanotiolato ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{S}^-$) y el

decanotiolato ($CH_3(CH_2)_9S^-$) forman monocapas autoensambladas densamente empaquetadas en una superred de $c(4 \times 2)$ de un arreglo $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ sobre $Au(111)^{9-11}$. Mientras que en los casos de las monocapas de butanotiolato ($CH_3(CH_2)_3S^-$) y hexanotiolato ($CH_3(CH_2)_5S^-$), muestran la presencia de una fase líquida a temperatura ambiente¹². La quimiadsorción de átomos de S y de moléculas de S^-H y S^-CH_3 sobre $Ag(111)$, muestran una estructura $\sqrt{7} \times \sqrt{7}R10.9^\circ$, con una distancia S-S de 4.41 Å, ver fig.5. Dehirani et al.¹³, al estudiar monocapas de decanotiolato ($CH_3(CH_2)_9S^-$) sobre $Ag(111)$ usando la técnica de STM de ultra-alta impedancia, encontraron que la estructura de las SAMs de alquiltiolatos de cadena largas no es la estructura $\sqrt{7} \times \sqrt{7}R10.9^\circ$, como se observa en los alquiltiolatos de cadena corta. Ellos concluyeron que el cambio estructural resulta de una mayor interacción de Van der Waals entre las cadenas y el debilitamiento del enlace Ag-Ag como resultado del fuerte carácter iónico del enlace S-Ag. En el caso de las monocapas de alquiltiolatos sobre $Au(100)$ estudios de difracción de electrones han establecido que los tiolatos se adsorben formando una estructura cuadrada simple⁵, con una distancia $S-S$ de 4.54 Å. Por su parte estudio de difracción de rayos X muestran que las cadenas de alquilo se arreglan en una estructura hexagonal distorsionada¹⁴. Mientras que usando difracción de Helio se encuentra que las terminaciones del grupo metilo no se organizan ni en una simetría cuadrada ni en una simetría hexagonal. Por el contrario, simulaciones por dinámica molecular (MD) realizado por Ulman y colaboradores corroboran las observaciones realizadas con difracción de rayos X. En sus análisis, se encuentra que en los diferentes estratos de la monocapa, un empaquetamiento casi hexagonal del estrato medio, que es deformado en el estrato de las terminaciones del grupo metilo¹⁴. Los resultados de (MD) describen un posible mecanismo para la formación de la estructura observada.

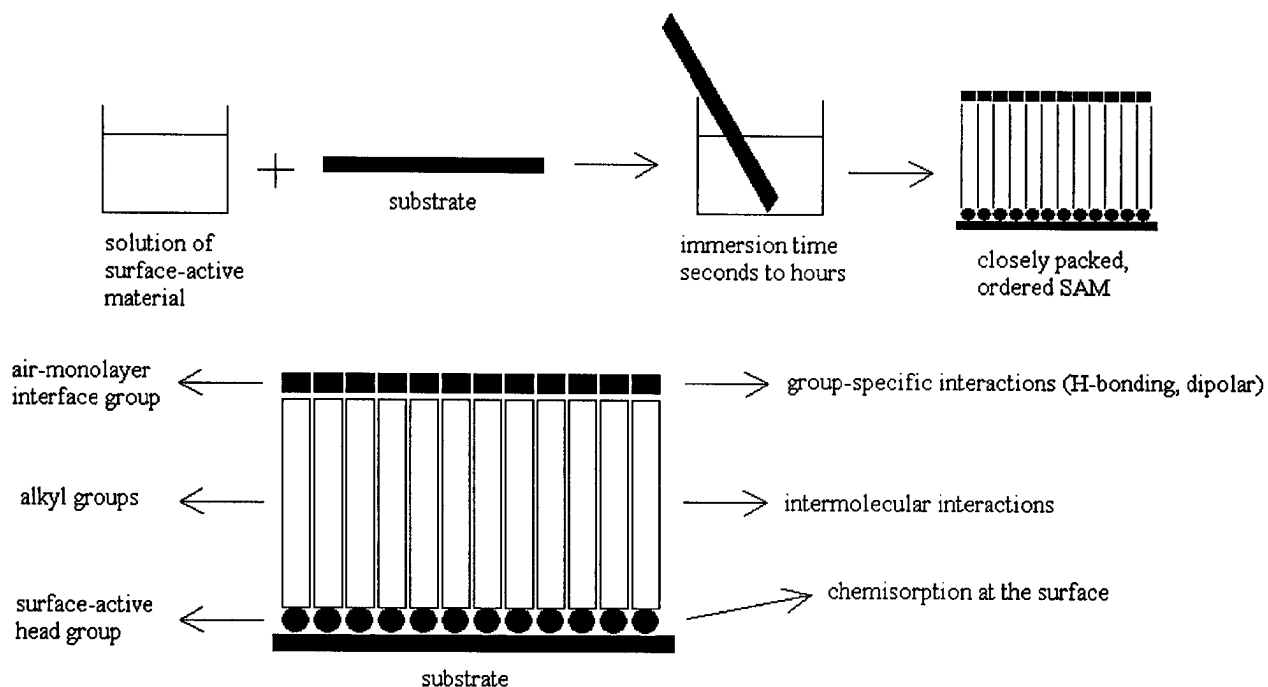


fig.1 Modo de preparación de las SAMs y partes de una molécula surfactante en la monocapa

www.bdigital.ula.ve

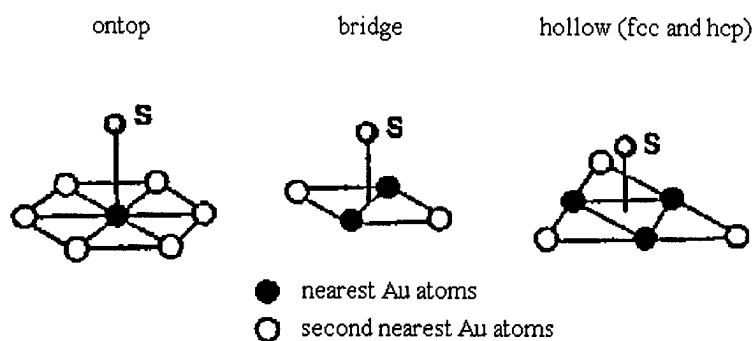


fig.2 Representación esquemática de los sitios de adsorción (simétricos) sobre una superficie en la dirección (111). Se muestra además los primeros y segundos vecinos (átomos de la superficie) más próximo al átomo de azufre (headgroup).

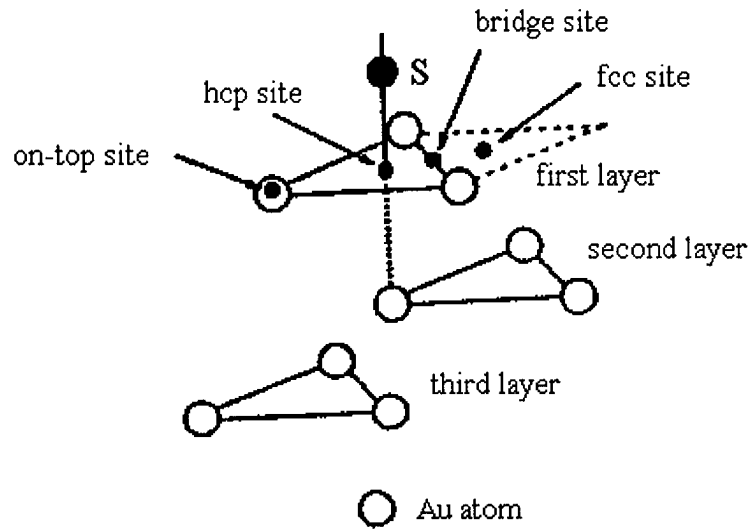


fig.3 Parte de una celda hcp donde se muestra los sitios de adsorción “huecos hcp y fcc”

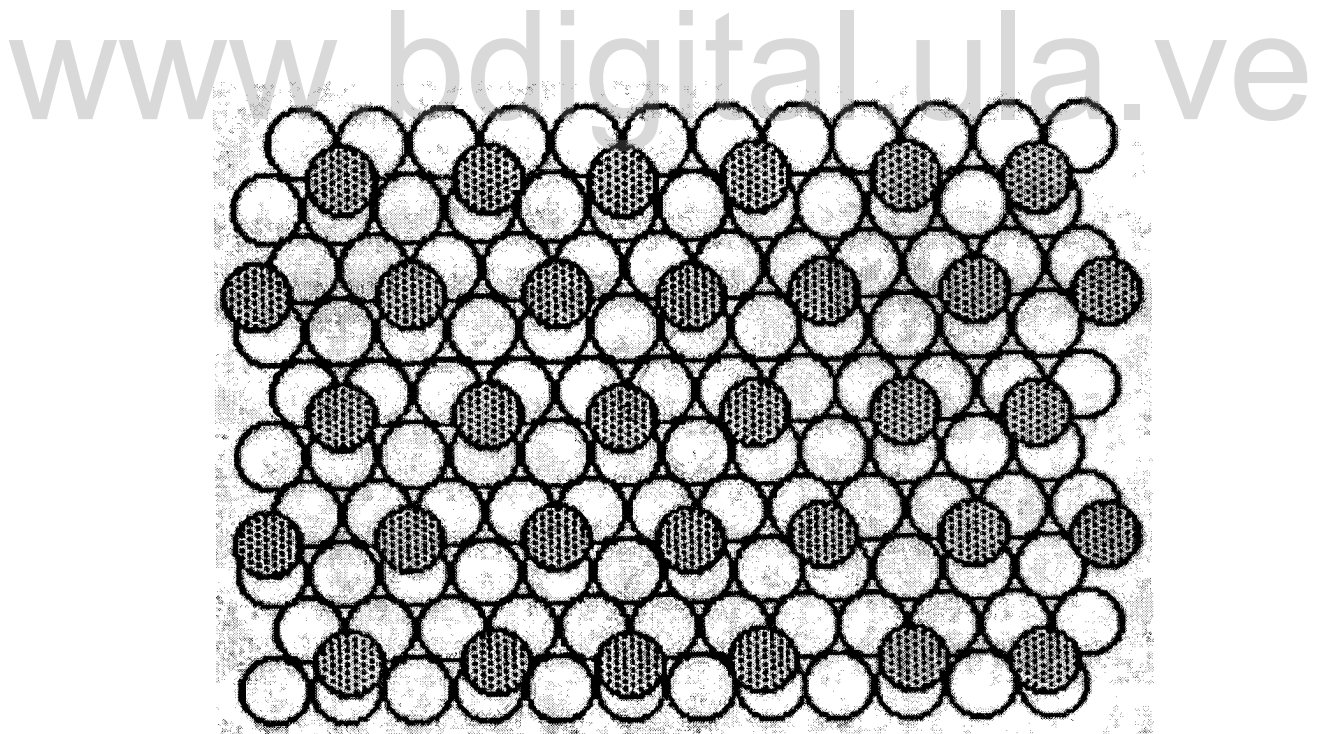


fig.4 Arreglo $\sqrt{3}x\sqrt{3}R30^\circ$ de los alquiltiolatos sobre Au(111), los círculos blancos representan los átomos de oro y los grises los átomos de azufre.

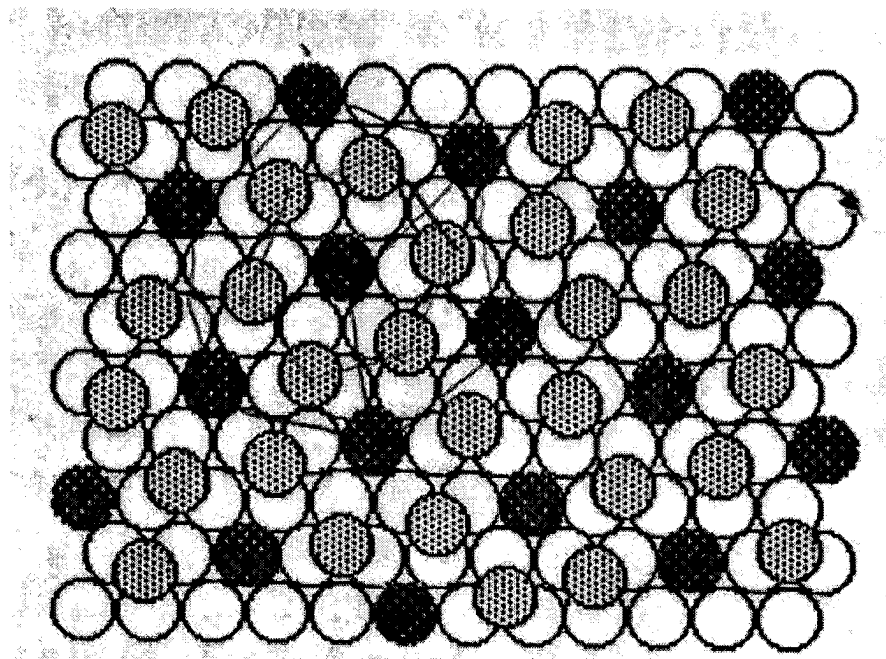


fig.5 Se muestra uno de los posibles estructuras $\sqrt{7} \times \sqrt{7} R10,9^\circ$ de los alquiltiolatos sobre Ag(111). Los círculos blancos representan los átomos de Ag, mientras que los círculos negros y grises representan los tiolatos adsorbidos sobre los átomos y en los intersticios (huecos), respectivamente.

www.bdigital.ula.ve

1.3 Objetivos y plan de trabajo propuesto para la tesis:

En este trabajo se hizo un estudio teórico de la adsorción del S⁻H, S⁻CH₃ y de la tiourea (SCN₂H₄) (el cual no es un alquiltiolato) sobre superficie de oro y plata en las direcciones (100) y (111), considerando los arreglo (2x2)_p y $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$. Todos los cálculos se hicieron mediante el método de enlace fuerte bajo la aproximación de Hückel extendido, usando el programa YAeHMOP del cual hablaremos en el capítulo tres.

Entre los objetivos que nos planteamos en este trabajo tenemos:

- a) Investigar los sitios de adsorción (“sobre el átomo”, “entre dos átomos” y “hueco”) más estable para c/u de las moléculas absorbidas sobre superficie de oro y plata.
- b) Entender el origen y naturaleza del enlace en los diferentes sitios de adsorción.

c) Indagar sobre la factibilidad de que las moléculas migren de un sitio de adsorción a otro.

d) Tratar de explicar las posibles diferencias entre la adsorción de c/u de las moléculas sobre superficie de oro y plata.

En cuanto al problema de la adsorción de la tiourea (SCN_2H_4) sobre superficie de oro, aún no ha sido completamente entendida, y menos aún la adsorción de esta molécula sobre superficie de plata, a pesar del hecho que la tiourea es ampliamente usada como aditivo en los electrodos para mejorar la calidad del revestimiento, y para inhibir la corrosión.

El plan de trabajo se resume en la siguiente tabla:

Molécula	superficie	dirección	arreglo
tiourea alquiltiolatos	oro	(111) (100)	(2x2) _p
tiourea alquiltiolatos	plata	(111)	$\sqrt{3}x\sqrt{3}R30^\circ$

Es decir, se estudió primero la adsorción de los alquiltiolatos y de la tiourea sobre superficie de oro y plata en las direcciones (111) y (100), considerando un arreglo (2x2)_p para los diferentes sitios de adsorción. Posteriormente se estudió la adsorción de éstas mismas molécula sobre superficie de oro y plata en la dirección (111), considerando un arreglo $\sqrt{3}x\sqrt{3}R30^\circ$ para los diferentes sitios de adsorción. Este estudio se hizo mediante el cálculo y el análisis de la energía promedio, carga atómica, la densidad de estados (DOS) proyectado en la superficie y en la molécula, y las poblaciones de superposición de orbitales en la superficie (SOOP). En todos los problemas propuestos, consideramos una superficie perfecta (la distancia entre los átomos en la superficie y en el volumen (bulk) fue la misma).

Capítulo 2:

Este capítulo está dedicado a los fundamentos básicos de la teoría de bandas de energía electrónica y a la descripción computacional del cálculo de algunas cantidades físicas relacionadas. El capítulo se encuentra estructurado de la siguiente forma: Empezamos en la sección 2.1 con el formalismo matemático para el cálculo de la estructura de bandas y el concepto de bandas desde el punto de vista de las interacciones orbitales. En esa misma sección definimos la densidad de estados (DOS) y las poblaciones de superposición de orbitales en el cristal (COOP). En la sección 2.2 definimos red directa, red recíproca y zona de Brillouin. Finalmente, en la sección 2.3 se discuten los aspectos computacionales.

2.1 Estructura de banda electrónica, definición de densidad de estados (DOS) y poblaciones de superposición de orbitales en el cristal (COOP).

Los sólidos, a diferencia de los átomos y moléculas están caracterizados por regiones permitidas de estados de energía continuas separadas por regiones de estados de energía prohibidas, a las regiones permitidas se les da el nombre de bandas de energías. Cada banda posee N niveles discretos de energía (donde N es el número total de celdas en el cristal) o $2N$ estados si consideramos el spin del electrón. En los sistemas cristalinos, es decir en aquellos sólidos donde los átomos se disponen en un arreglo geométrico que se repite periódicamente en el espacio, la simetría traslacional es importante para la descripción de estos sistemas. La energía viene dada en función del vector de onda (\vec{k}), \vec{k} además de ser un índice para identificar la representación irreducible del grupo de simetría traslacional, definen el espacio recíproco. Es importante mencionar que en física del estado sólido las propiedades físicas de los sólidos vienen en general descritas en este espacio, y no en el espacio real, ya que las expresiones matemáticas que describen estos procesos son más simples. La energía en función de $|\vec{k}|$ (para resumir, ahora en adelante lo denotaremos por k en vez de $|\vec{k}|$) se conoce como relación de dispersión¹⁵, a continuación se ilustra la determinación de la relación de dispersión considerando sistemas 1D y 2D dado que son más fáciles de visualizar los conceptos involucrados, la extensión a sistemas 3D es directa.

En la fig.1 se muestra una cadena monoatómica unidimensional con un átomo por celda y cada átomo posee un conjunto de orbitales atómicos (O.A) $\{\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_M\}$. Un O.A localizado en la n -ésima celda se expresa

de la forma $\chi_{\mu}(\vec{r} - n\vec{a})$. Donde \vec{r} es el vector de posición del electrón en la n -ésima celda, y $\vec{R} = n\vec{a}$ es el vector de posición de la n -ésima celda en el cristal.

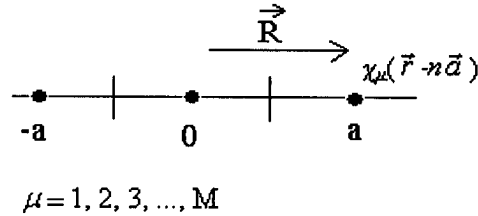


fig.1

Para determinar las bandas de energía que surgen de estos O.A, se definen un orbital de Bloch (O.B) φ_{μ} para cada χ_{μ} de la forma:

$$\varphi_{\mu}(k) = N^{-1/2} \sum_n e^{ikna} \chi_{\mu}(\vec{r} - n\vec{a}) \quad \text{ec.1}$$

donde N se refiere al números de celdas en el cristal, y e^{ikna} es una función periódica de k . Las funciones de Bloch son las funciones bases en los sistemas periódicos, a partir de los O.B $\varphi_{\mu}(k)$ se construyen los orbitales del cristal (O.C) $\psi_i(k)$ ($i=1,2,\dots,M$) como una combinación lineal de los O.B:

$$\psi_i(k) = N^{-1/2} \sum_{\mu=1}^M C_{\mu}(k) \varphi_{\mu}(k) \quad \text{ec.2}$$

Los valores de k para los cuales los $\psi_i(k)$ están definidos se obtiene de las condiciones de contornos periódicas^{16, 17}, que se exige a los $\psi_i(k)$. Estas condiciones se introducen para que se conserve la invarianza traslacional en un cristal finito, de esta manera se hace la aproximación de considerar un cristal finito como infinito, es decir no se toman en cuenta los efectos de borde. Las condiciones periódicas exigen, para el sistema que estamos considerando que:

$$-\pi/a \leq k \leq \pi/a$$

y el número de valores de k es igual al número de celdas elementales en el cristal. Por otra parte, para cada valor de k el número de $\psi_i(k)$ es igual al número de O.B, y hay tantos O.B como O.A en la celda unidad.

Para obtener los O.C $\psi_i(k)$ dentro de la aproximación de enlaces fuertes (*tigh-bonding*) se resuelve la ecuación de autovalores de un electrón:

$$H^{efect} \psi_i(k) = e_i(k) \psi_i(k) \quad \text{ec.3}$$

donde H^{efect} es el Hamiltoniano efectivo del sistema en la aproximación de un sólo electrón, y los $e_i(k)$ son los autovalores asociados a H^{efect} . Teniendo en cuenta que el valor medio de H^{efect} en el estado $|\psi_i(k)\rangle$ viene dado por:

$$e_i(k) = \frac{\langle \psi_i(k) | H^{efect} | \psi_i(k) \rangle}{\langle \psi_i(k) | \psi_i(k) \rangle} \quad \text{ec.4}$$

e imponiendo la condición de que $e_i(k)$ sea un mínimo para cada uno de los coeficientes $C_{\mu i}$ con $\mu = 1, 2, \dots, M$:

$$\frac{\partial e_i(k)}{\partial C_{\mu i}} = 0 \quad \text{ec.5}$$

se obtiene un determinante secular $M \times M$ ^{15,18}:

$$\det | H_{\mu\nu}(k) - e_i(k) S_{\mu\nu}(k) | = 0 \quad \text{ec.6}$$

Los elementos de matriz de la ec.6 se definen como:

$$H_{\mu\nu}(k) = \langle \varphi_\mu(\vec{r}) | H^{efect} | \varphi_\nu(\vec{r}) \rangle \quad \text{y} \quad S_{\mu\nu}(k) = \langle \varphi_\mu(\vec{r}) | \varphi_\nu(\vec{r}) \rangle$$

Resolviendo el determinante se llega a la relación de dispersión $e = e(k)$. Teniendo en cuenta que $e_i(k) = e_i(-k)$ para cada $\psi_i(k)$ sólo es necesario resolver el determinante en la región $0 \leq k \leq \pi/a$. Los elementos $H_{\mu\nu}(k)$ y $S_{\mu\nu}(k)$ se pueden expresar en función de los O.A, tomando como referencia la celda etiquetada con $n=0$, resulta:

$$H_{\mu\nu}(k) = \langle \chi_\mu(\vec{r}) | H^{efect} | \chi_\nu(\vec{r}) \rangle + \sum_{n=1}^{\infty} \left[e^{ikna} \langle \chi_\mu(\vec{r}) | H^{efect} | \chi_\nu(\vec{r} - n\vec{a}) \rangle + e^{-ikna} \langle \chi_\mu(\vec{r} - n\vec{a}) | H^{efect} | \chi_\nu(\vec{r}) \rangle \right] \quad \text{ec.7}$$

$$S_{\mu\nu}(k) = \langle \chi_\mu(\vec{r}) | \chi_\nu(\vec{r}) \rangle + \sum_{n=1}^{\infty} \left[e^{ikna} \langle \chi_\mu(\vec{r}) | \chi_\nu(\vec{r} - n\vec{a}) \rangle + e^{-ikna} \langle \chi_\mu(\vec{r} - n\vec{a}) | \chi_\nu(\vec{r}) \rangle \right] \quad \text{ec.8}$$

En la ec.7, el primer término cuando $\nu = \mu$ es la integral de Coulomb, si $\nu \neq \mu$ se conoce como integral de resonancia o de interacción dentro de la celda

unidad, y se denota mediante la letra β . Los términos dentro de la sumatoria se definen como las integrales de interacción entre la n -ésima celda y la celda tomada como referencia ($n = 0$), y los cuales los denotaremos como β_n para indicar la interacción entre la n -ésima celda y la celda de referencia. En la ec.8, el primer término es la integral de solapamiento de los O.A dentro de la celda y se denota mediante la letra S y los términos dentro de la sumatoria es la integral de solapamiento entre la n -ésima celda y la celda de referencia, estos términos se denotaran como S_n . Si consideramos que las interacciones orbitales son importantes hasta el n -ésimo vecino, los términos con índices mayores que n son cero.

Para visualizar el problema se puede hacer algunas aproximaciones (método de Hückel)¹⁸:

a) Las interacciones son a primeros vecinos.

b) $S_{\mu\nu}(k) = \delta_{\mu\nu} \begin{cases} 0 & \text{si } \nu \neq \mu \\ 1 & \text{si } \nu = \mu \end{cases}$ es decir, que las funciones de O.A son ortogonales (no se solapan).

c) Las integrales de Coulomb $H_{\mu\mu}(k)$ se hacen igual a la energía potencial del electrón en el orbital atómico del átomo aislado, las cuales se denotan mediante la letra α .

A continuación aplicamos estas aproximaciones para calcular la relación de dispersión en una cadena unidimensional monoatómica con un O.A por celda unidad y la longitud de la celda es a , como se muestra en la fig.2:

En este caso hay un orbital de Bloch y un orbital del cristal $\psi(k) = \varphi(k)$, tenemos un determinante de 1×1 y directamente resulta que

$$e(k) = \frac{H(k)}{S(k)}$$

$$\frac{\alpha + 2\beta_1 \cos(ka) + 2\beta_2 \cos(2ka) + \dots}{1 + 2S_1 \cos(ka) + 2S_2 \cos(2ka) + \dots} \quad \text{ec.9}$$

de acuerdo a la aproximación de Hückel:

$$\beta_{n \geq 2} = 0 \quad \text{y} \quad S_{n \geq 1} = 0$$

entonces la ec.9 se reduce a:

$$e(k) = \alpha + 2\beta_1 \cos(ka)$$

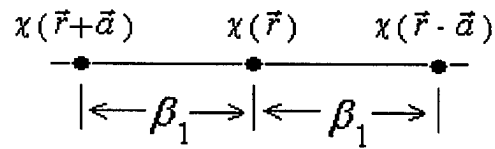


fig. 2

En la fig.3 se muestra el diagrama de bandas para este ejemplo:

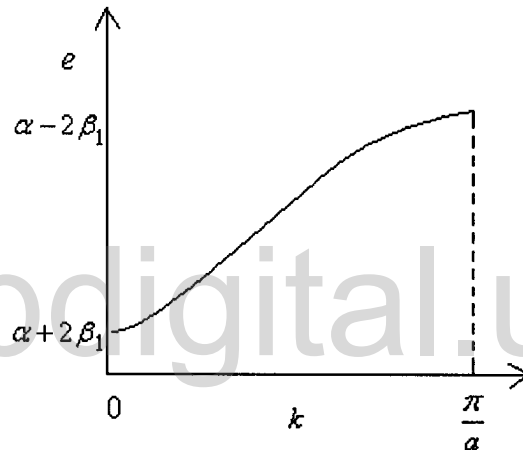


fig.3

Vemos pues, que cuando el átomo pasa a formar parte de una cadena de átomos, el nivel de energía de su O.A (α) se convierte en una banda de energía de ancho $4|\beta_1|$. El ancho de la banda viene controlada por el solapamiento entre los O.A de los átomos vecinos, mientras mayor es el solapamiento mayor es la dispersión de la banda.

Por otra parte, en este ejemplo para cada valor de k hay un nivel de energía, si en cada O.A hay un sólo electrón, tenemos N electrones a acomodar en la banda de energía. Como cada $\psi(k)$ puede acomodar dos electrones, la banda se llena hasta la mitad, es decir hasta $k = \frac{\pi}{2a}$.

En la fig.4 se muestra los O.B para los puntos $k = 0 = \Gamma$, y $k = \frac{\pi}{a} = X$, en el caso que los O.A son funciones s .

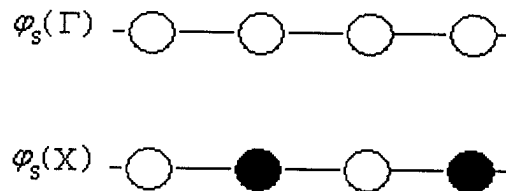


fig.4 orbitales de Bloch en el caso que los O.A. son funciones s

Los O.B en $k = \Gamma$ y $k = X$ son enlazantes y antienlazantes respectivamente. En el nivel enlazante los orbitales atómicos están en fase, es decir los coeficientes de los O.B tienen el mismo signo. Mientras que en el nivel antienlazante, los coeficientes de los O.B tienen signos contrario alternados. Físicamente significa que en el estado enlazante, los electrones tienden a estabilizar los átomos en la cadena y por lo tanto es de menor energía, por el contrario en el estado antienlazante, los electrones tienden a desestabilizarse de manera que el sistema es más inestable, se espera que la energía sea mayor, como lo podemos constatar de la fig.3.

Definición de densidad de estados (DOS):

La densidad de estados DOS *de* se define como el *número de niveles entre e y $e + de$* . En general el $DOS(e)$ es proporcional a la inversa de la pendiente de $e(k)$ vs. k , de manera que entre mas llana es la banda, mayor

es la densidad de estados en ese intervalo de energía. La integral de la DOS hasta el nivel de Fermi, es el número total de niveles ocupados y multiplicado por 2 es el número total de electrones. De manera que las curvas DOS grafica la distribución energética de los electrones. Un aspecto importante de las curvas DOS es que ellas nos permiten retornar del espacio recíproco al espacio real de manera que podemos trabajar en el espacio real. Las curvas DOS es un promedio sobre todas las k por intervalos de energía¹⁹.

En la fig.5 se muestra la grafica de DOS correspondiente al diagrama de bandas de la fig.3. En este caso como podemos ver, hay mas estado por intervalo de energía en la parte superior e inferior de la banda. En el caso que cada O.A. contiene un electrón, la banda se llena hasta $e = \alpha \left(k = \frac{\pi}{2a} \right)$, de modo que el nivel de Fermi se ubica en $e = \alpha$, como se indica en la fig.5.

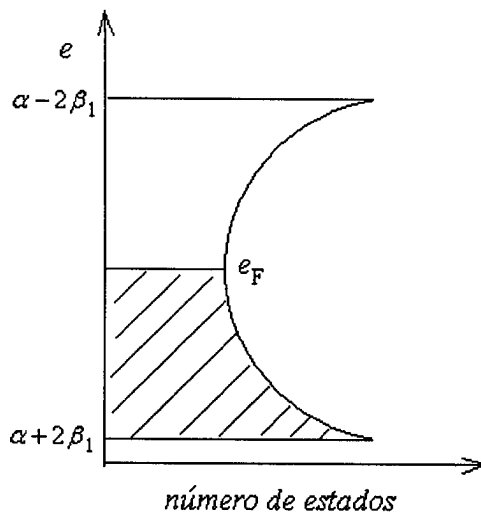


fig.5 DOS para una cadena monoatómica

Consideremos un ejemplo unidimensional, en el que se tiene dos átomos y dos O.A en la celda unidad, en este caso la celda tiene una longitud $2a$, como se muestra en la fig.6.

Para este caso tenemos un determinante secular de dimensión dos:

$$\begin{vmatrix} H_{11}(k) - e(k)S_{11}(k) & H_{12}(k) - e(k)S_{12}(k) \\ H_{21}(k) - e(k)S_{21}(k) & H_{22}(k) - e(k)S_{22}(k) \end{vmatrix} = 0$$

donde $H_{\mu\mu}(k) = \alpha_{\mu}$ ($\mu = 1,2$) y $H_{12}(k) = H_{21}^*(k) = \beta + \beta_1 e^{-ika}$.

Si consideramos que $S_{11} = S_{22} = 1$ y $S_{12} = S_{21} = 0$ entonces resolviendo el determinante tenemos:

$$e(k) = \frac{(\alpha_1 + \alpha_2)}{2} \pm \left[\frac{(\alpha_1 - \alpha_2)^2}{4 + (\beta^2 + \beta_1^2 + 2\beta\beta_1 \cos ka)} \right]^{1/2} \quad \text{ec.10}$$

Podemos considerar dos casos:

Caso 1) Hay un tipo de átomo en la celda unidad y las interacciones intraceldas e interceldas son iguales, es decir:

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha < 0$$

$$\beta = \beta_1 < 0$$

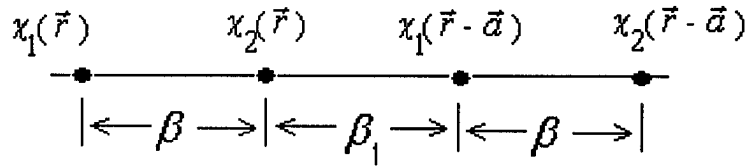


fig.6 cadena monoatómica, en la que se tiene dos átomos por celda y dos O.A

en este caso la ec.10 se reduce a:

$$e(k) = \alpha \pm 2\beta \cos\left(\frac{ka}{2}\right) \quad \text{ec.11}$$

La banda con energía más baja es $e(k) = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{ka}{2}\right)$ y la banda con energía más alta es $e(k) = \alpha - 2\beta \cos\left(\frac{ka}{2}\right)$.

El diagrama de banda se muestra en la fig.7. Hay una relación obvia entre este caso (dos átomos por celda) y, el caso donde se tiene un átomo por celda. El diagrama de bandas del sistema 1D con dos átomos por celda es el del sistema con un átomo por celda, pero los niveles con $k > \frac{\pi}{2a}$ se han

plegado en el intervalo $0 \leq k < \frac{\pi}{2a}$. Ahora hay dos niveles por cada valor de k , pero el ancho de banda es igualmente $4|\beta|$.

Los O.B en Γ y X , se muestra en la fig.8 y los correspondientes O.C en la fig.9. Los O.C. vienen expresados de la siguiente forma: $\psi_1(\Gamma) = \varphi_1(\Gamma) + \varphi_2(\Gamma)$, $\psi_2(\Gamma) = \varphi_1(\Gamma) - \varphi_2(\Gamma)$, $\psi_1(X) = \varphi_1(X) + \varphi_2(X)$ y $\psi_2(X) = \varphi_1(X) - \varphi_2(X)$ respectivamente. En $k = X$ $\psi_1(X)$ y $\psi_2(X)$ están degenerados, si bien en el caso de $\psi_1(X)$ es enlazante en la celda y antienlazante entre celdas y $\psi_2(X)$ es por el contrario antienlazante en la celda y enlazante entre celdas, la distancia entre átomos en la celda y entre átomos de celdas vecinas es la misma. En $k = \Gamma$ $\psi_2(\Gamma)$ es el nivel más antienlazante del sistema ya que las interacciones orbitales tanto en la celda como entre celdas vecinas son antienlazantes, por tal motivo este nivel es el de mayor energía.

Caso 2) Hay un tipo de átomo en la celda unidad pero las interacciones intraceldas e interceldas son diferentes^{15,18} (fig.10), es decir:

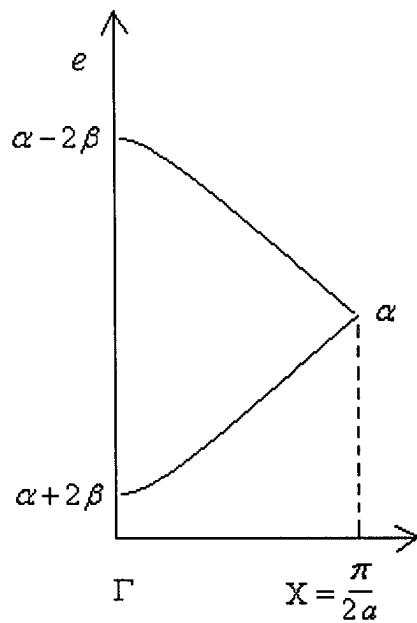


fig.7 Diagrama de banda para el caso en que la celda unidad incrementa el doble (2a) de su tamaño

www.bdigital.ula.ve

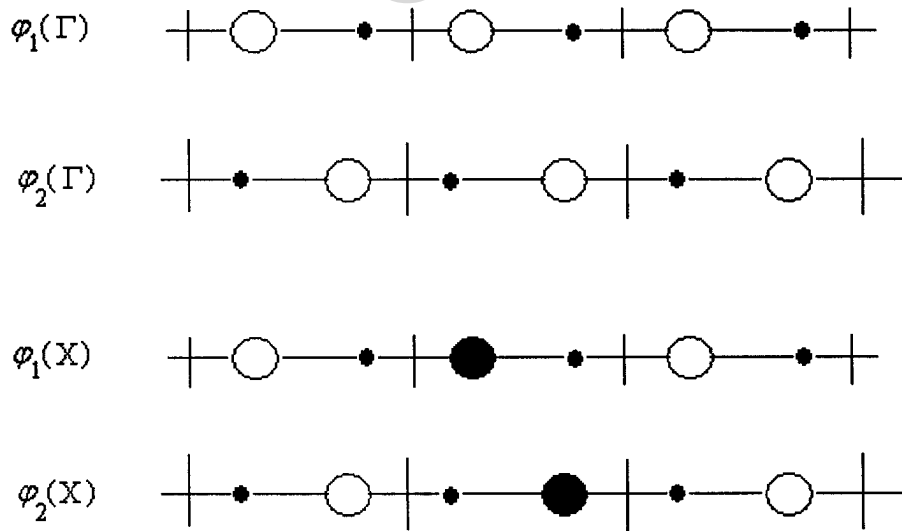


fig.8 orbitales de bloch en Γ y en X para el caso que la celda incremente dos veces su tamaño (2a) y contenga dos O.A.

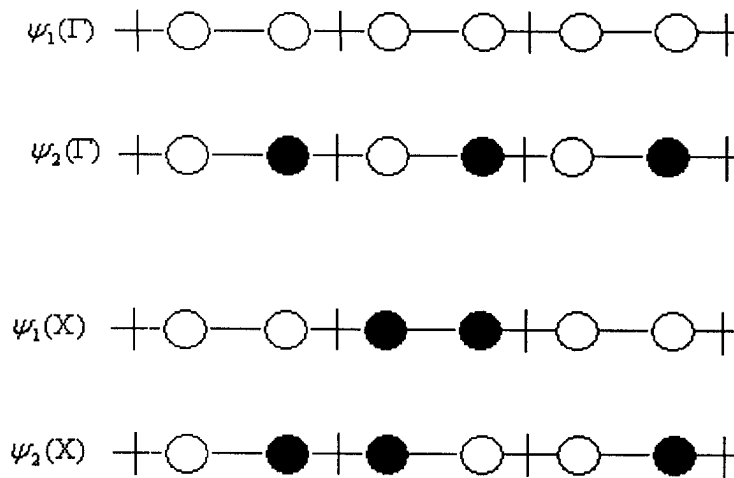


fig.9 los correspondientes O.C. de la red con una celda unidad de dimensión $2a$ y dos O.A.

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha < 0$$

$$\beta < \beta_1 < 0$$

en este caso la ec.10 se reduce a:

$$e(k) = \alpha \pm \left[\beta^2 + \beta_1^2 + 2\beta\beta_1 \cos\left(\frac{ka}{2}\right) \right]^{1/2} \quad \text{ec.12}$$

el diagrama de banda y la DOS se muestra en la fig.11.

En este caso se rompe la degeneración en $k = X$ y en consecuencia se produce dos bandas de energía de ancho $2|\beta_1|$, separadas por una brecha de energía prohibida de ancho $2|\beta - \beta_1|$. La existencia de una brecha de energía se puede explicar fácilmente en términos de los O.C en $k = X$ de la fig.9. Cuando $|\beta| > |\beta_1|$, $\psi_1(X)$ es de menor energía, por el contrario $\psi_2(X)$ es de mayor energía.

Este ejemplo muestra que al disminuir la simetría del sistema, en este caso la distancia entre los átomos no es la misma (dado que las interacciones intraceldas e interceldas no son mas las mismas), se produce brechas de energías prohibidas. Este caso se puede considerar como una perturbación del caso 1) en la que se genera una brecha de energía prohibida en la mitad de la banda como producto de la perturbación.

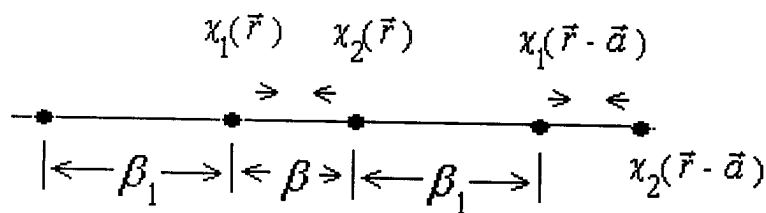


fig.10 distorsión de la red por efecto de que las interacciones intracelda e interceldas difieren, siendo mayor en la celda

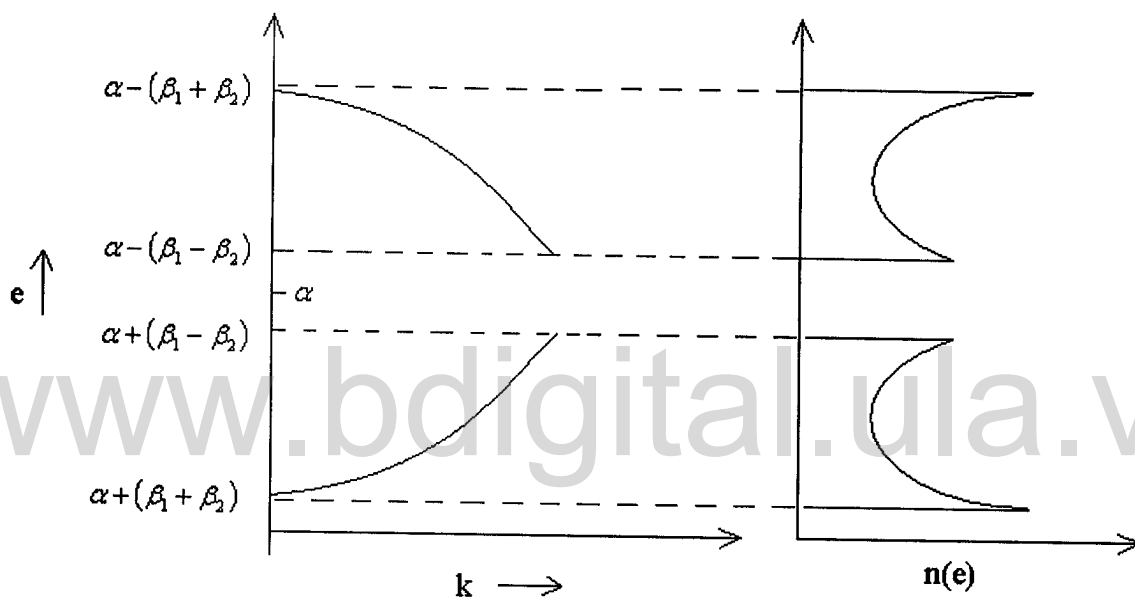


fig.11 Diagrama de energía y el DOS en el caso que se produce una distorsión en la red a consecuencia que las interacciones intracelda e intercelda difieren

Poblaciones de superposición de orbitales en el cristal (COOP):

El COOP es un esquema para representar como se distribuyen los electrones en sistemas extendidos^{18, 20}. Todos los términos pueden ser agrupados en átomos o fragmentos moleculares del COOP. Si agrupamos los COOP por átomos, todos los términos pueden ser clasificados en *on-site* y *off-site* (intraatómico e interatómico); la suma de todos estos términos dan el número total de electrones en la celda unidad. Los términos *off-site* están asociados a dos orbitales atómicos que interactúan y que se encuentran localizados sobre átomos distintos. Un valor positivo del *off-site*

indican interacciones enlazantes (solapamiento en fase) de dos O.A. y el fortalecimiento del enlace químico entre los átomos en cuestión. Mientras que un valor negativo indica lo opuesto, es decir, la transferencia electrónica cuando dos O.A. interactúan no se realiza hacia la región entre los dos átomos sino fuera de ellos, lo que significa un debilitamiento del enlace.

El COOP *off-site* entre el μ -ésimo orbital atómico de la celda tomada como referencia y el ν -ésimo orbital atómico de la celda representada por el vector \vec{R} viene dado por:

$$COOP_{\mu\nu}(\vec{R}) = \sum_{k \in K} \Omega_k \sum_{i-\text{ésimo O.C.}} n_i(k) \left\{ c_{\mu}^* c_{\nu} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} + c_{\mu} c_{\nu}^* e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}} \right\} S_{\mu\nu}(\vec{R}) \quad \text{ec.13}$$

En donde Ω_k es el peso del punto k del espacio recíproco y que pertenece al conjunto discreto K . $n_i(k)$ es la ocupación del i -ésimo orbital del cristal, los coeficientes para los O.A. μ y ν son representados por c_{μ} y $c_{\nu} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}$ respectivamente.

Es importante señalar que los términos intraatómicos corresponden al número de electrones distribuidos en cada uno de los átomos, y los términos interatómicos a los correspondientes en los enlaces químicos. De manera que podemos relacionar los COOP interatómicos con los órdenes de enlace y por lo tanto estimar la intensidad del enlace entre dos átomos que interactúan.

2.2 Red directa y red recíproca, definición:

En sistemas 3D, cualquier punto de la red cristalina viene especificado por (ma, nb, pc) , donde a , b y c son los módulos de los vectores base que definen la celda elemental en el cristal y m , n y p son números enteros. Luego la red directa se define como el conjunto de puntos abstracto de una red con coordenadas (ma, nb, pc) que pueden ser conectados por un vector $\vec{R} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$ es decir, por combinaciones lineales de los vectores base \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} de la celda elemental¹⁸. Una red que cumple con esta condición se llama red de Bravais.

Para una red directa su recíproca se define como el conjunto de vectores \vec{G} que satisfacen la relación:

$$e^{i\vec{G} \cdot \vec{R}} = 1 \quad \text{ec.14}$$

donde $\vec{G} = m\vec{a}^* + n\vec{b}^* + p\vec{c}^*$ y \vec{a}^* , \vec{b}^* y \vec{c}^* son los vectores base de la red

recíproca y m, n y p son números enteros $0, \pm 1, \pm 2, \dots$. La ec.14 es una consecuencia de la condición que se impone a los autovalores del operador de traslación, a saber, que sean invariantes bajo traslación en el espacio recíproco¹⁹.

Los vectores base en el espacio recíproco se relacionan con los vectores de bases en el espacio directo mediante las relaciones:

$$\begin{aligned}\vec{a}^* &= \frac{2\pi}{V} \vec{b} \times \vec{c} \\ \vec{b}^* &= \frac{2\pi}{V} \vec{c} \times \vec{a} \\ \vec{c}^* &= \frac{2\pi}{V} \vec{a} \times \vec{b}\end{aligned}\quad \text{ec.15}$$

donde $V = \vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}$, es el volumen de la celda elemental en el espacio real. Para sistemas ortogonales como una red cúbica simple como se muestra en la fig.15, las direcciones de los vectores bases \vec{a}^* , \vec{b}^* y \vec{c}^* en el espacio recíproco coinciden con las direcciones de \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} respectivamente. Para el sistema que estamos considerando se consigue que $|\vec{a}^*| = \frac{2\pi}{a}$, $|\vec{b}^*| = \frac{2\pi}{b}$ y

$|\vec{c}^*| = \frac{2\pi}{c}$ donde $a = b = c$. De manera que la celda recíproca de una celda cúbica simple es cúbica simple, ver fig.12, cuyos lados tienen una longitud inversamente proporcional a la dimensiones de la celda en el espacio real, por un factor de 2π .

En la fig.12 también se muestra parte de la primera zona de Brillouin (PZB) que se define de acuerdo a las relaciones

$$\begin{aligned}-\frac{\pi}{a} &\leq k_a \leq \frac{\pi}{a} \\ -\frac{\pi}{b} &\leq k_b \leq \frac{\pi}{b} \\ -\frac{\pi}{c} &\leq k_c \leq \frac{\pi}{c}\end{aligned}\quad \text{ec.16}$$

en el cual están definidos los valores permitidos de $|\vec{k}|$. En sistemas ortogonales (PZB) coincide con la red recíproca. La primera zona de Brillouin se construye trazando rectas que unen al origen ($k = 0$) de la red recíproca con los puntos más próximos a éste. Luego se trazan planos perpendiculares en los puntos medios de las rectas. Se introduce la primera zona de Brillouin debido a que generalmente, la celda primitiva en la red recíproca no suele reflejar las propiedades de simetría de la red. En la red

directa se construye de manera análoga la celda de Wigner-Seiz. En la celda cúbica simple PZB tiene la misma forma que la celda de Wigner-Seiz¹⁹.

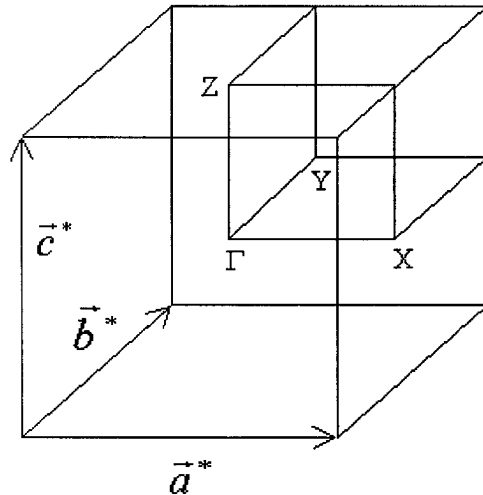


fig.12 red recíproca y la PZB de una cúbica simple

www.bdigital.ula.ve

En sistemas no ortogonales, la red recíproca no coincide con la red directa, ni tampoco con la primera zona de Brillouin; en la fig.13 se muestra una celda monoclinica en donde $|\vec{a}| = |\vec{b}| = |\vec{c}|$ y el ángulo entre ellos es $\alpha = \beta = 90^\circ$ y $\gamma \neq 90^\circ$, en este caso:

$$|\vec{a}^*| = |\vec{c}^*| = \frac{2\pi}{a} p \text{ y } |\vec{b}^*| = \frac{2\pi}{a}$$

y los ángulos entre los vectores de la red recíproca y aquellos de la red directa son:

$$\angle \vec{a}, \vec{a}^* = \angle \vec{c}, \vec{c}^* = \theta \text{ y } \angle \vec{b}, \vec{b}^* = 0^\circ$$

como se indican en la misma fig.13.

p es un factor que depende del ángulo entre \vec{a} y \vec{c} , por ejemplo si:

$$\angle \vec{a}, \vec{c} = \begin{cases} 30^\circ, & p = 2 \text{ y } \theta = 60^\circ \\ 45^\circ, & p = \sqrt{2} \text{ y } \theta = 45^\circ \end{cases}$$

Por otra parte, los ángulos entre los vectores \vec{a}^* , \vec{b}^* y \vec{c}^* serían:

$$\angle \vec{a}^*, \vec{b}^* = \angle \vec{b}^*, \vec{c}^* = \begin{cases} \approx 75^\circ - 76^\circ & \text{si } \angle \vec{a}, \vec{c} = 30^\circ \\ 60^\circ & \text{si } \angle \vec{a}, \vec{c} = 45^\circ \end{cases} \text{ y}$$

$$\angle \vec{a}^*, \vec{c}^* = \begin{cases} \approx 165^\circ - 166^\circ & \text{si } \angle \vec{a}, \vec{c} = 30^\circ \\ 150^\circ & \text{si } \angle \vec{a}, \vec{c} = 45^\circ \end{cases}$$

Es importante señalar que las coordenadas de los puntos k en PZB se pueden expresar en función de los vectores bases de la red recíproca de manera que:

$$\Gamma = (0,0,0); X = (\frac{1}{2},0,0); Y = (0,\frac{1}{2},0); Z = (0,0,\frac{1}{2})$$

y el intervalo en que se definen los valores de k , ec.16, ahora es de la forma:

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2} &\leq x \leq \frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} &\leq y \leq \frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} &\leq z \leq \frac{1}{2} \end{aligned} \quad \text{ec.17}$$

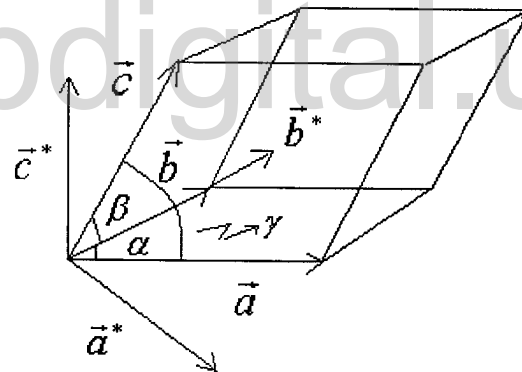


fig. 13 Celda monoclinica y los vectores base de la red recíproca

Una vez definida la red recíproca y la PZB veremos como cambia la relación de dispersión y las funciones de Bloch en una red cristalina, cuando se escoge una u otra celda unidad. Veremos también la relación que hay entre los puntos de alta simetría de la red recíproca y de la primera zona de Brillouin correspondiente a uno y otro caso¹⁵. Para ilustrar esto consideremos una red bidimensional como la que se muestra en la fig.14, y dos manera de escoger la celda. La celda con vectores base \vec{a} y \vec{b} es primitiva.

En la fig.15 se muestra la red recíproca de la celda primitiva de la fig.14, y los respectivos vectores base, así como los puntos de alta simetría.

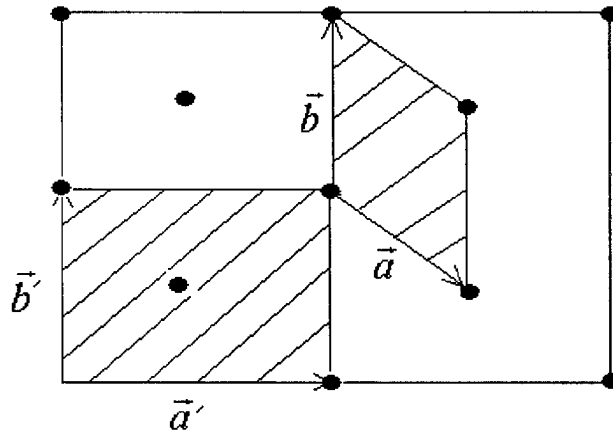


fig.14 red bidimensional en la que se muestra dos maneras distintas de escoger la celda unidad

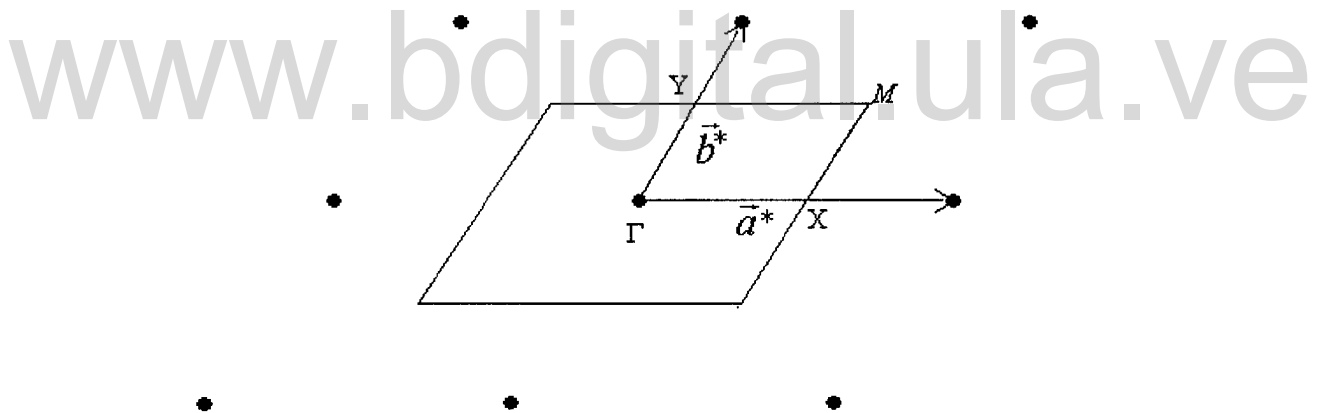


fig.15 red recíproca de la celda unidad de menor volumen, se muestran los vectores bases

En la fig.16 se muestra la primera zona de Brillouin de la fig.15; nótese que la celda recíproca y la PZB tienen la misma área y que ambas son igualmente válidas para la construcción de los O.B. y los O.C.

En la fig.17 se muestra la celda recíproca de la correspondiente celda centrada en el cuerpo en el espacio real, en este caso es idéntica a su correspondiente PZB.

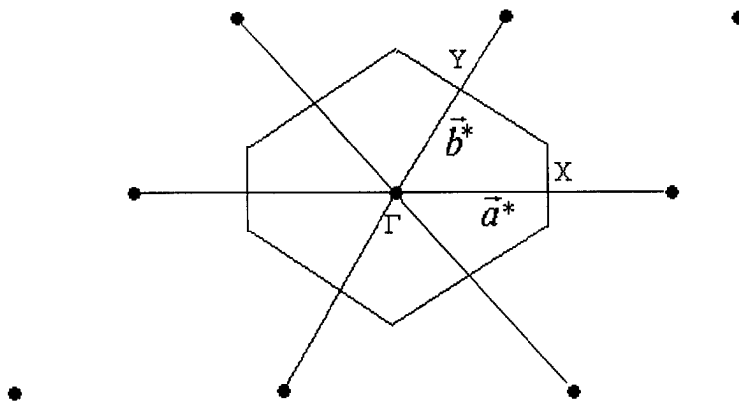


fig.16 PZB de la red recíproca que se muestra en la fig.15

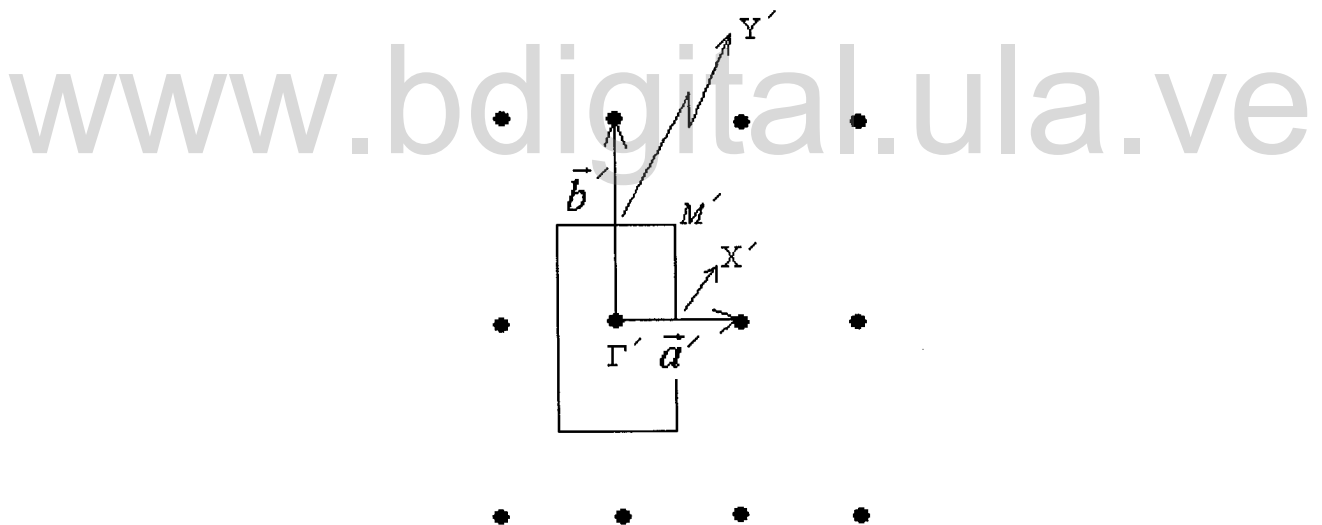


fig.17 red recíproca de la celda rectangular centrada y la correspondiente PZB

Para propósito de comparación unamos todas las celdas, como se muestra en la fig.18. Observemos varias cosas, primero, el área de la celda de la fig.17 es la mitad de la celda de la fig.15, segundo, los puntos M' y Y son equivalentes porque coinciden por lo tanto se espera que

$$E(M') = E(Y).$$

Tercero M' equivale a M , esto se puede demostrar si trasladamos la celda que contiene el punto M' con un vector $\vec{G} = \vec{a}''$, es decir, haciendo coincidir Γ' con X , de esta manera M' coincide con M y por lo tanto

$$E(M') = E(M).$$

Pero se debe tener en cuenta que M y Y no son equivalentes, dado que no se puede obtener uno del otro y viceversa por traslación con un vector $\vec{G} = m\vec{a}''$, ya que m debe ser un número entero. Por lo tanto $E(M) \neq E(Y)$, esto nos indica que en M' puede haber estados con energías distintas o son estados degenerados, esto último se aclarará mas adelante cuando analicemos los O.B.

Por otra parte, podemos concluir que Γ' y X son equivalentes

$$E(\Gamma') = E(X)$$

además, se observa que Γ' es equivalente a Γ , en consecuencia se espera que

$$E(\Gamma') = E(\Gamma).$$

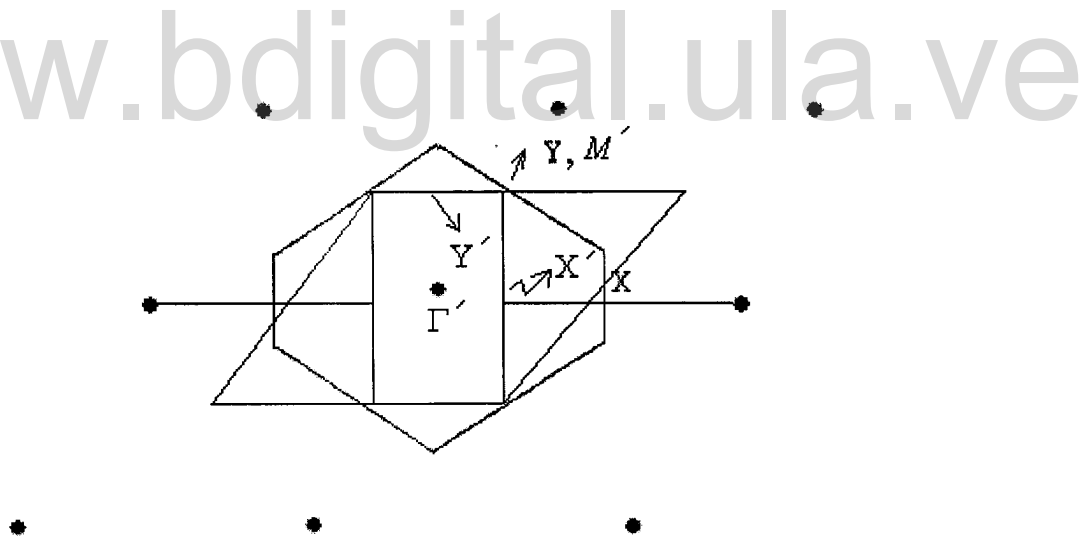


fig.18 comparación entre las celdas recíprocas y las PBZ

Pero Γ y X no son puntos equivalentes, por lo tanto $E(\Gamma) \neq E(X)$ mostrando que en Γ' puede haber estados degenerados o no. Por último, nótese que el punto Y' equivale al punto $(-0.25, 0.5)$ correspondiente a la celda de la fig.15 y X' equivale al punto $(0.25, 0)$.

Ahora veamos como son los O.B. en la red cuando escogemos una u otra celda. Para simplificar la discusión asumiremos que en cada punto de la red directa hay un único O.A. de naturaleza s . Como sabemos, en el caso de la celda centrada en el cuerpo, se tiene dos O.B. y por tanto dos O.C. Mientras que en la celda primitiva se tiene un O.B. y que es igual al O.C. Teniendo en cuenta que los coeficientes de los O.B. para una red bidimensional viene dado por:

$$\begin{array}{cc} \overline{e^{(ik_a m a)} e^{(ik_b n b)}} & \overline{\text{punto } k} \\ (1)^m (1)^n & \Gamma = (0,0) \\ (-1)^m (1)^n & X = \left(\frac{\pi}{a}, 0 \right) \\ (1)^m (-1)^n & Y = \left(0, \frac{\pi}{b} \right) \\ (-1)^m (-1)^n & M = \left(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{b} \right) \end{array}$$

podemos saber la fase de la función atómica s en cada uno de los puntos de la red. En el caso que tomemos como celda elemental a la celda primitiva, los O.B. del cristal en los puntos Γ, X, Y y M respectivamente, son como se muestra en la fig.19 (debemos señalar que hemos denotado con la letra ϕ a los O.B. y con la letra ψ a los correspondientes O.C.).

Mientras que si tomamos como celda elemental la rectangular centrada en el cuerpo, los O.B. del cristal se muestran en la fig.19, 20 y 21; así como los correspondiente O.C.. Las expresiones analíticas para estos O.C. son de la formar:

$$\begin{array}{l} \psi_1(\Gamma') = \phi_1(\Gamma') + \phi_2(\Gamma'), \quad \psi_2(\Gamma') = \phi_1(\Gamma') - \phi_2(\Gamma') \\ \psi_1(Y') = \phi_1(Y') + \phi_2(Y'), \quad \psi_2(Y') = \phi_1(Y') - \phi_2(Y') \\ \psi_1(X') = \phi_1(X') + \phi_2(X'), \quad \psi_2(X') = \phi_1(X') - \phi_2(X') \\ \psi_1(M') = \phi_1(M') + \phi_2(M'), \quad \psi_2(M') = \phi_1(M') - \phi_2(M') \end{array} \quad \text{ec.18}$$

Al observar la fig. 19, 20 y 21 respectivamente, vemos que en Γ' existen dos estados distintos, puesto que por simetría no podemos obtener el O.C. del otro y viceversa. Por otra parte, encontramos que $E_1(\Gamma') = E(\Gamma)$ y $E_2(\Gamma') = E(X)$. Mientras que en X', M' y en Y' los pares de O.C.: $\psi_1(X')$ y $\psi_2(X')$; $\psi_1(M')$ y $\psi_2(M')$ y $\psi_1(Y')$ y $\psi_2(Y')$ respectivamente, representan el mismo estado, dado que por simetría (reflexión a través de un plano perpendicular a la celda elemental) obtenemos un O.C. del otro y viceversa.

De manera que $E_1(X') = E_2(X')$, $E_1(M') = E_2(M')$ y $E_1(Y') = E_2(Y')$. Por otra parte, de lo dicho anteriormente concluimos que:

$$E_1(M') = E_2(M') = E(M) = E(Y).$$

Conocidos los O.C., podemos esbozar “grosso” modo la relación de dispersión en ambos casos, sin necesidad de conocer la expresión $e(k)$ vs k , simplemente teniendo en cuenta la relación de fase entre los O.A. dentro y entre celdas vecinas. De este análisis se encuentra, tomando como celda elemental la centrada en el cuerpo por ejemplo, que $\psi_2(\Gamma')$ es el estado más antienlazante y $\psi_1(\Gamma')$ es el más enlazante. Por otro lado $E_2(\Gamma') > E(M') > E(Y') > E(X')$. En las fig.22 y 23 se muestran las respectivas curvas de $e(k)$ vs k .

2.3 Aspectos computacionales para el cálculo de algunas cantidades físicas.

La energía promedio

Para calcular la energía promedio consideremos una red cuadrada cuyo PZB es un cuadrado en el espacio recíproco¹⁸, ver fig.24. Sólo los vectores de ondas del triángulo sombreado son necesarios para los cálculos pertinentes, dado que la parte restante del PZB está relacionado por simetría con los anteriores.

Hay maneras de escoger conjuntos de L puntos $k \{k_1, k_2, \dots, k_L\}$, siempre que estén uniformemente distribuidos sobre toda la región sombreada. En la fig.25 y 26 se muestran dos modos de hacer esto con un conjunto de 10 puntos. En el caso de la fig.25, los puntos evitan la fronteras $\Gamma \rightarrow X$ y $X \rightarrow M$, mientras en el otro caso de la fig.26 no. Dependiendo de donde yace el punto k en el triángulo, éste representará una fracción o todos los valores de k en el pequeño cuadro que rodea al punto k en cuestión. Por ejemplo todos los puntos k que yacen sobre la línea $\Gamma \rightarrow X$, representan la mitad del cuadrado. De manera que definimos un peso estadístico W_i , para cada punto k_i , tal que W_i es proporcional al área del cuadrado que k_i representa, y satisface la condición de normalización

$$\sum_{i=1}^L W_i = 1 \quad \text{ec.19}$$

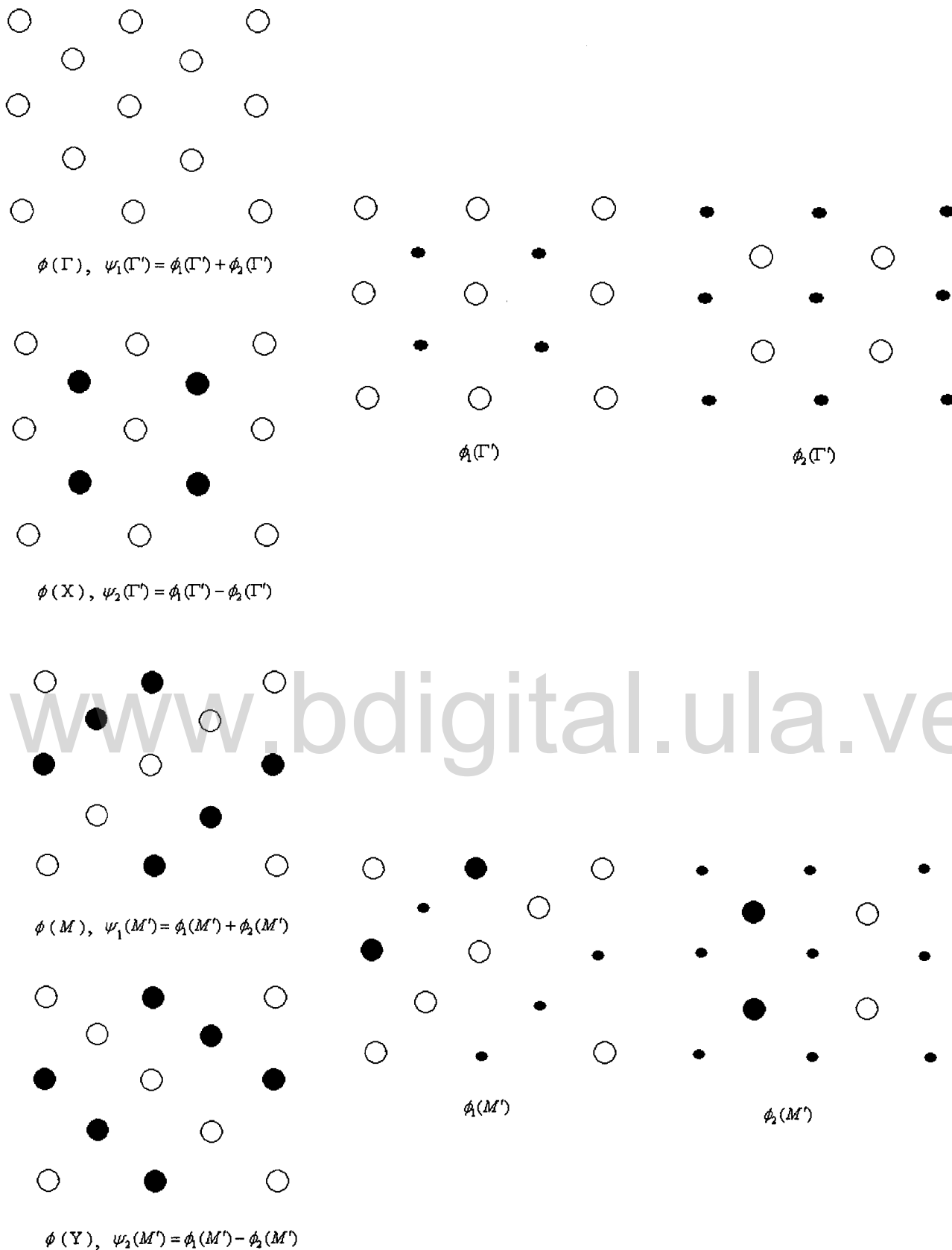


fig.19 Se muestran los O.B. de la red en Γ, X, Y y M el caso que la celda elemental es la primitiva, y en Γ' y M' si la celda elemental es la rectangular centrada. También se muestran los O.C.; en el caso de la celda primitiva los O.B. son también los O.C..

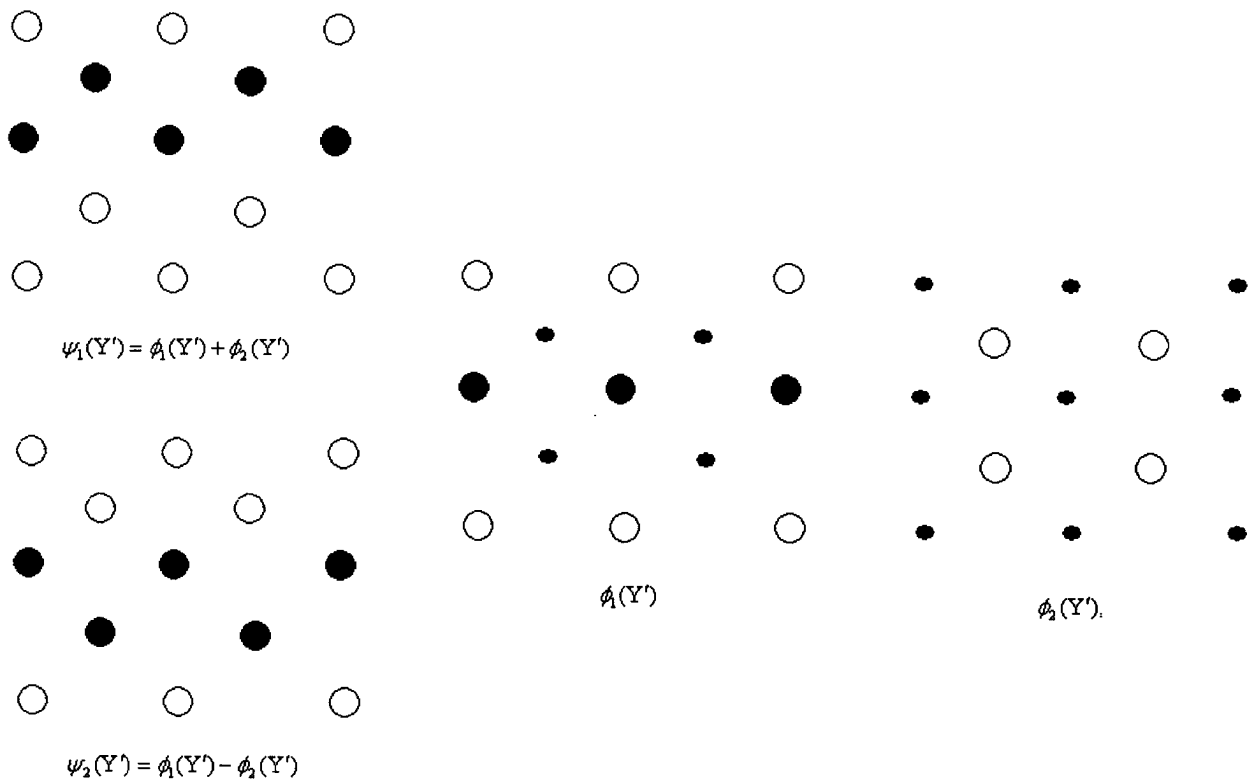


fig.20 O.B de la red en Y' tomando como celda elemental la rectangular centrada, también se muestran los respectivos O.C.

www.bdigital.ula.ve

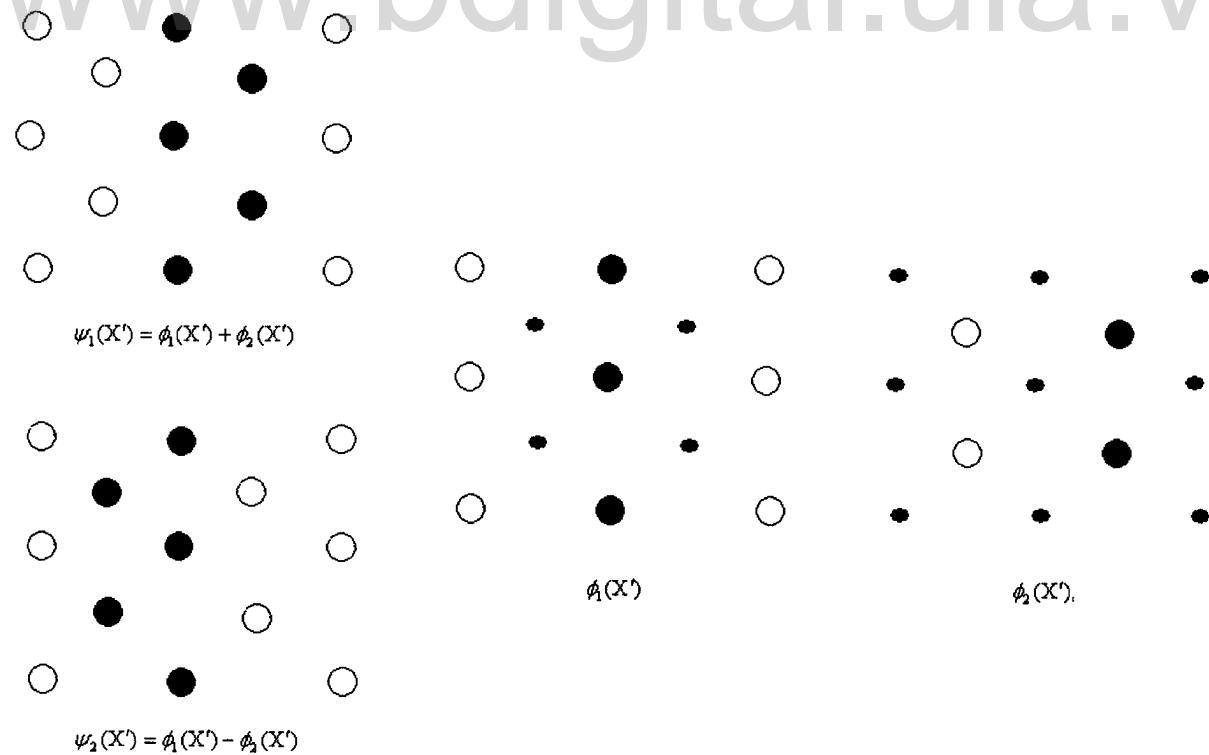


fig.21 O.B de la red en X' tomando como celda elemental la rectangular centrada, también se muestran los respectivos O.C.

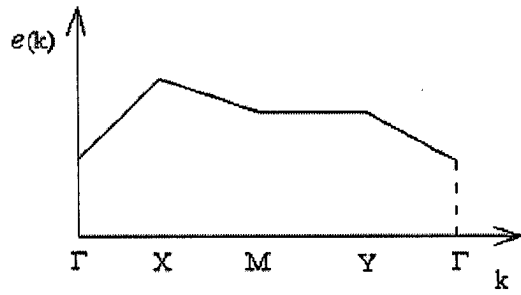


fig.22

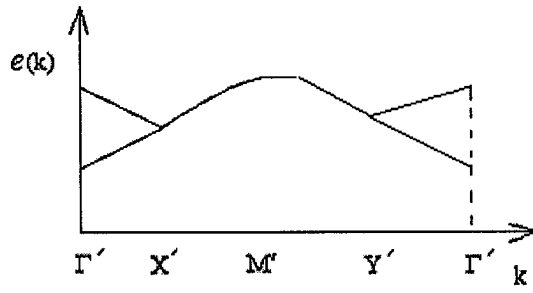


fig.23

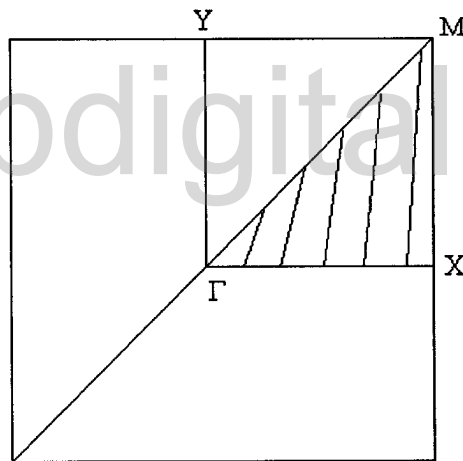


fig.24 red recíproca y parte de la PZB(región sombreada), de una red cuadrada simple

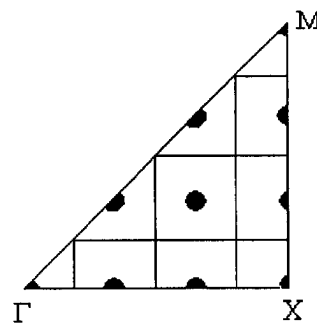
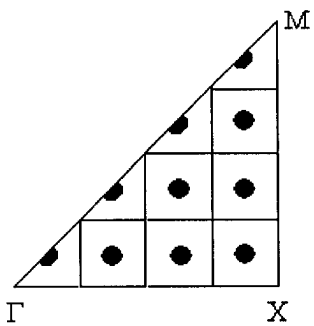


fig.25 y fig.26 dos maneras de seleccionar 10 puntos en la region sombreada de la fig.24

Como ejemplo, se encuentra que los pesos estadístico para los puntos k de coordenadas $(\frac{1}{2}, 0)$, $(\frac{1}{3}, 0)$ y $(\frac{1}{3}, \frac{1}{6})$ de la fig.26, son $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$ y 1 respectivamente.

Supongamos que la celda elemental en un cristal contiene M O.A., de tal manera que en cada punto k_i existe M niveles de energía $\{e_1(k_i), e_2(k_i), \dots, e_M(k_i)\}$, que se puede determinar resolviendo la ecuación secular de $M \times M$. A cada nivel de energía $e_n(k_i)$ se le asigna un peso $p_n(k_i)$, así que hay un conjunto de pesos a considerar $\{p_1(k_i), p_2(k_i), \dots, p_M(k_i)\}$ para cada punto k_i . Ya que el peso estadístico de k_i es W_i se supone que $p_n(k_i)$ es independiente de n .

$$p_n(k_i) = W_i \quad (n=1, 2, \dots, M) \quad \text{ec.20}$$

Es importante señalar que la manera de escoger los puntos k_i en el sector sombreado de la fig.24, depende de lo que se quiere calcular. Por ejemplo, la manera como se hace en la fig.25, en donde la mayoría de los puntos tienen el mismo peso, es apropiado para una descripción precisa si calculamos cantidades promedio sobre los puntos k_i del PZB. Mientras que como se muestra en la fig.26 en el cual, la mayoría de los puntos yacen en las línea de fronteras $\Gamma \rightarrow X$ y $X \rightarrow M$, es conveniente si queremos información sobre los puntos k sobre los límites de la primera zona de Brillouin.

Para calcular la energía promedio en la celda elemental se hace

$$\langle \bar{e} \rangle = \frac{\sum_{i=1}^L W_i \langle \bar{e}_i \rangle}{\sum_{i=1}^L W_i} \quad \text{ec.21}$$

es decir,

$$\langle \bar{e} \rangle = \sum_{i=1}^L W_i \langle \bar{e}_i \rangle \quad \text{ec.22}$$

Donde $\langle \bar{e}_i \rangle$ es la energía promedio de los niveles ocupados en k_i .

En un sólido se escribiría como

$$\langle \bar{e} \rangle_{\text{cristal}} = N \langle \bar{e} \rangle \quad \text{ec.23}$$

donde N es el número de celdas unidad en el sólido.

El nivel de Fermi

El nivel de Fermi se puede determinar de la siguiente manera, una vez que se acomodan los electrones en pares en los diferentes niveles de energía y para los diferentes k_i (a saber, empezando por el nivel de más baja energía e ir ascendiendo hacia niveles de mayor energía hasta agotar los electrones),

se promedia las energía de los niveles mas alto ocupado para los diferentes k_i . Esto se esquematiza en la fig.27.

Otra forma de calcular el nivel de Fermi, consiste en ordenar los MxL niveles en forma ascendente en energía. Este conjunto ordenado de MxL niveles se puede simplificar escribiendo como

$$\{e_1, e_2 \dots, e_M, e_{M+1}, \dots, e_{2M}, \dots, e_{MxL}\} \quad \text{ec.24}$$

y la MxL probabilidades de ocurrencia, puede ser ordenados siguiendo la secuencia del conjunto ordenado de los MxL niveles, esto se puede expresar como

$$\{p_1, p_2 \dots, p_M, p_{M+1}, \dots, p_{2M}, \dots, p_{MxL}\} \quad \text{ec.25}$$

Pero la probabilidad $p_n(k_i)$ se le puede dar otro significado, y es que cada nivel e_i doblemente ocupado está constituido de $2p_n(k_i)$ electrones. Por lo tanto si una celda elemental contiene N electrones, podemos fácilmente encontrar el nivel de energía más alto ocupado e_{\max} que satisface la condición

$$e_{\max} \text{ es el nivel de Fermi } e_f. \quad \sum_{i=1}^{\max} 2p_i = N \quad \text{ec.26}$$

Densidad de estado (DOS)

Obtenidos los conjuntos ordenados de niveles de energía y de sus respectivas probabilidades, ec.24 y 25 respectivamente, el DOS total en la celda unidad $n(e)$, para cualquier energía dada e , se puede obtener reemplazando cada nivel e_i por una función Gaussiana¹⁵ $g_i(e)$, como se muestra en la fig.28.

Donde $g_i(e)$ viene dado por:

$$g_i(e) = \frac{1}{\sqrt{\pi}\delta} p_i e^{\left[-\left(\frac{e-e_i}{\delta}\right)^2\right]} \quad \text{ec.27}$$

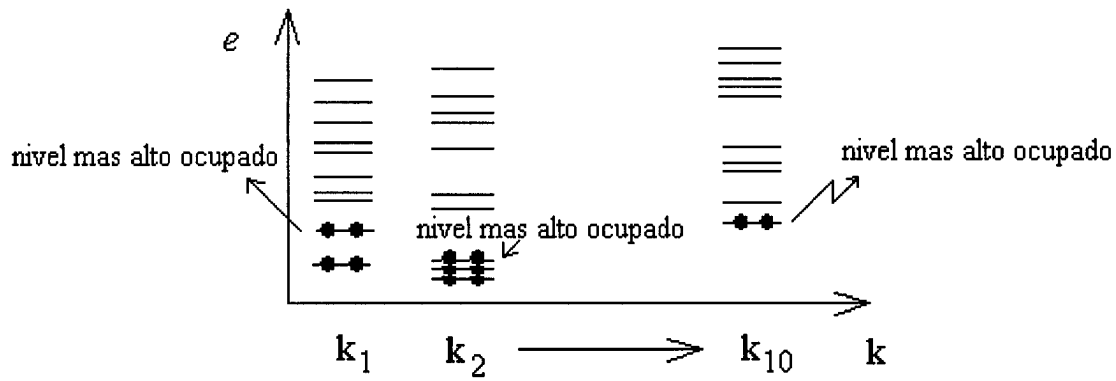


fig.27 Una manera de calcular la e_f para el caso de una celda que contiene M.O.A.: promediando las energias del nivel mas alto ocupado en todo el conjunto de puntos k (en este ejemplo se escogen 10 puntos k)

www.bdigital.ula.ve

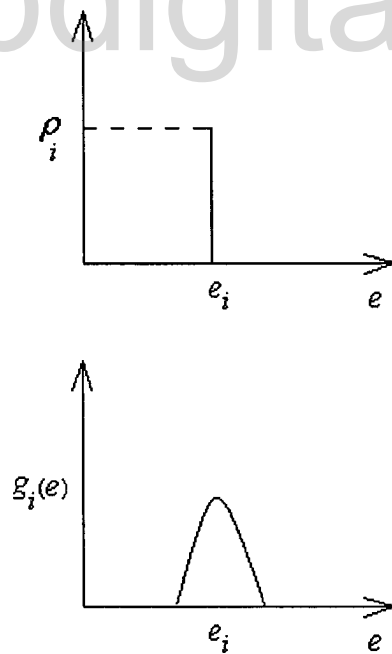


fig.28

y δ es un factor que depende del tamaño de los cuadrados centrados en los puntos k_i (si se escogen cuadrados de área menor, $g_i(e)$ es más angosta y más alta alrededor de e_i). Por otra parte, $g_i(e)$ debe satisfacer la condición

$$\int_{-\infty}^{\infty} g_i(e) de = p_i \quad \text{ec.28}$$

Luego $n(e)$ vendrá dado por la suma de todas las funciones gaussianas $g_i(e)$, es decir

$$n(e) = 2 \sum_{i=1}^{MxL} g_i(e) \quad \text{ec.29}$$

el factor 2 se introduce dado que cada nivel puede ser ocupado por dos electrones. Se consigue una curva más precisa de densidad de estados, si se escoge un mayor número de puntos k_i .

Alternativamente, la energía del sistema se puede conocer, si conocemos de antemano $n(e)$, por medio de la ecuación

$$\langle \bar{e} \rangle = \int_{-\infty}^{e_f} n(e) e de . \quad \text{ec.30}$$

Densidad de estados local y poblaciones de superposición orbital del cristal (COOP)

En una celda unidad, el DOS proyectado en el átomo A , se define de la siguiente manera

$$n_A(e) = \sum_i^{MxL} g_i(e) n_A(e_i) \quad \text{ec.31}$$

Donde $n_A(e_i)$ es la contribución de A al nivel e_i (uno de los MxL niveles de la ec.24), suponiendo que el nivel está doblemente ocupado.

$n_A(e)$ debe satisfacer la condición

$$n(e) = \sum_{\text{para toda } A} n_A(e) \quad \text{ec.32}$$

En el caso de un cristal, el DOS proyectado en el átomo A viene dado por

$$n_A = \int_{-\infty}^{e_f} n_A(e) de \quad \text{ec.33}$$

En la celda unidad, el COOP entre los átomos A y B , se define como

$$P_{AB}(e) = \sum_i^{MxL} g_i(e) P_{AB}(e_i) \quad \text{ec.34}$$

Donde $P_{AB}(e_i)$ es la contribución de los átomos A y B al nivel e_i ,
asumiendo que este nivel está doblemente ocupado.

www.bdigital.ula.ve

CAPÍTULO 3:

Empezaremos este capítulo, con una breve exposición de ciertos aspectos computacionales que se tomaron en cuenta para los cálculos de energía, carga atómica, SOOP y DOS (sección 3.1). Esta sección se ha dividido en dos subsecciones: en la subsección 3.1.1 se discute la representación computacional de las superficies y de los arreglos, y en la subsección 3.1.2, se describe el programa **YAcHMOP** empleado en esta tesis para realizar los cálculos. En la sección 3.2 se muestran los resultados y discusión del estudio de la adsorción del S⁻H, S⁻CH₃ y de la tiourea sobre superficie de oro y plata en las direcciones (111) y (100). En la subsección 3.2.1 se presentan las características más resaltantes de los orbitales moleculares de los alquiltiolatos y de la tiourea. En la subsección 3.2.2 se discute la DOS del Ag(111)/Au(111) y del Ag(100)/Au(100). En la subsección 3.2.3 se tratan los sistemas tiourea-Ag(111)/Au(111) y S⁻H-Ag(111)/Au(111) en un arreglo (2x2)_p y $\sqrt{3}x\sqrt{3}R30^\circ$. Por último, la subsección 3.2.4 esta dedicada a los sistemas tiourea-Ag(100)/Au(100) y S⁻CH₃-Ag(100)/Au(100) en un arreglo (2x2)_p.

3.1 Detalles computacionales:

3.1.1 Representación computacional de las superficies y de los arreglos:

Para los cálculos se utilizó el método de enlace fuerte bajo la aproximación Hückel. Se construyeron las superficies Ag(111) y Au(111) usando una celda bidimensional de cuatro capas de la forma: ABCA y se traslado en dos direcciones. Se tomaron los valores del volumen (bulk) para fijar la distancia a primeros vecinos del Au (2.884Å) y la Ag (2.889 Å). Se simularon los arreglos (2x2)_p y $\sqrt{3}x\sqrt{3}R30^\circ$, colocando sobre cada una de las superficies una molécula enlazada por el azufre en los sitios “sobre el átomo”, “entre dos átomos”, “hueco hcp” y “hueco fcc”. En la figs. 1 y 2 se muestra la celda ABCA, para los arreglos (2x2)_p y $\sqrt{3}x\sqrt{3}R30^\circ$, respectivamente. Para el caso en que las moléculas se encuentran en los sitios “sobre el átomo”. Los círculos rojos representan las moléculas, los círculos negros representan los átomos de las superficies, los cuadros y triángulos a los átomos de la segunda y tercera capa respectivamente. Para el arreglo (2x2)_p, tomando como vectores bases los señalados en la fig. 1, cada capa fue representada por cuatro átomos de Ag(Au). Para el arreglo $\sqrt{3}x\sqrt{3}R30^\circ$ y con los vectores bases indicados en la fig. 2, cada capa fue representada por tres átomos de Ag(Au).

Para las superficies Ag(100) y Au(100) se empleó una celda de tres capas de la forma ABA, y el arreglo (2x2)_p se simuló colocando una molécula sobre la superficie. En la fig.3 se muestra la celda para el arreglo (2x2)_p en el caso que las moléculas se disponen sobre los sitios “entre dos átomos”. Los círculos

rojos representan las moléculas, los círculos negros representan a los átomos de las superficies y las x a los átomos de la segunda capa. Tomando como vectores bases los señalados en la fig. 3, cada capa fue representado por ocho átomos de Ag(Au).

En los distintos casos, usamos un conjunto de 28 puntos de la primera zona de Brillouin para calcular valores promedio. Los parámetros atómicos usados en el cálculo se muestran en la tabla I. H_{ij} , γ y C son la energía de los orbitales atómicos, el exponente de Slater y los coeficientes, respectivamente.

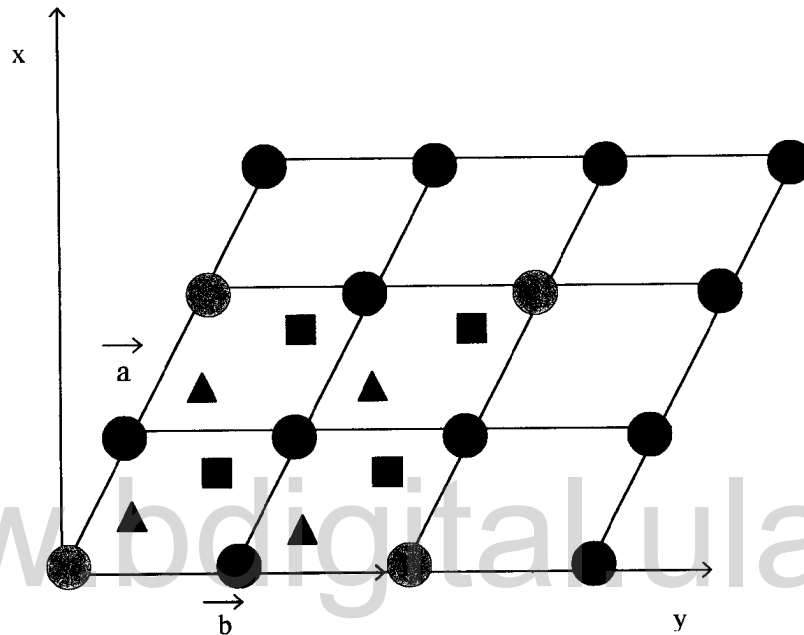


fig.1: Arreglo (2x2)p en la dirección (111)

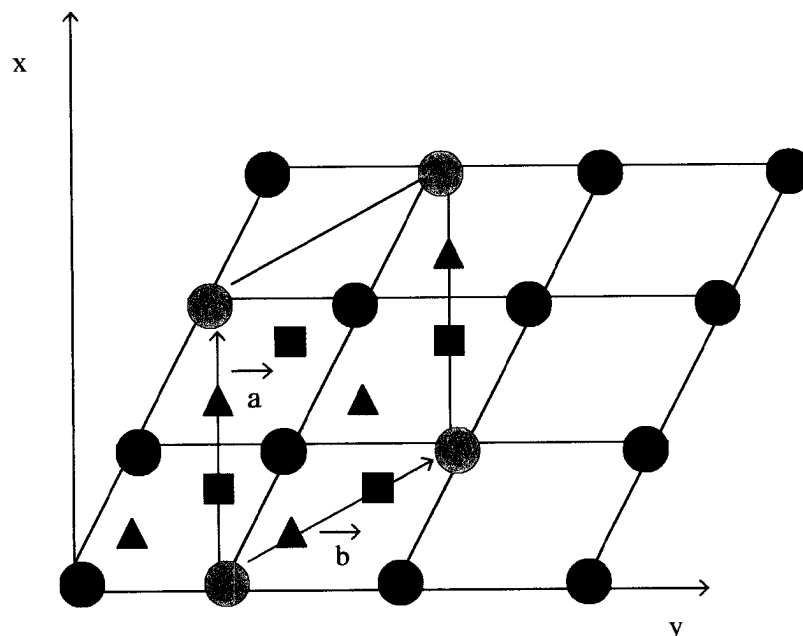


fig.2: Arreglo $\sqrt{3}x\sqrt{3}R30^\circ$ en la dirección (111)

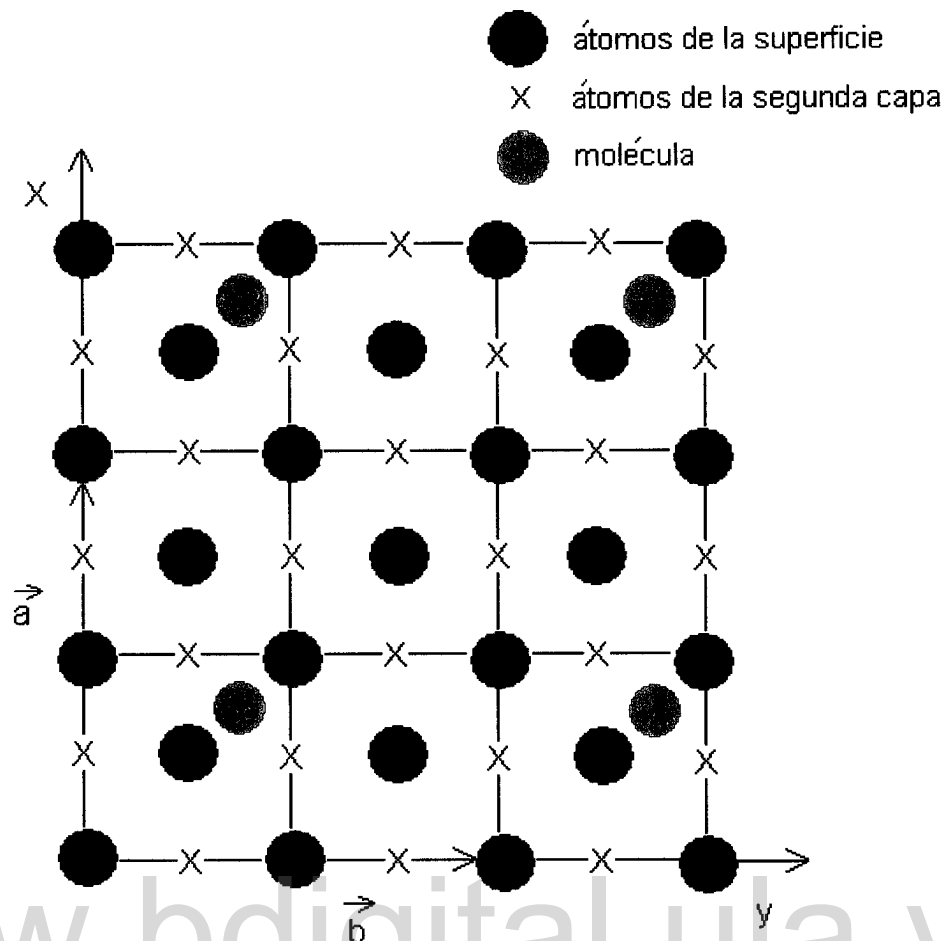


fig.3 Arreglo (2x2)p en los sitios “entre dos átomos”, en una superficie en la dirección (100)

átomo	orbital	$H_{ii}(\text{ev})$	ζ_1	C_1	ζ_2	C_2
Au	6s	-10.92	2.602			
	6p	-5.55	2.584			
	5d	-15.07	6.163	0.685	2.7940	0.569
Ag	5s	-7.56	2.244			
	5p	-3.83	2.244			
	4d	-11.58	6.07	0.589	2.633	0.637
S	3s	-20.0	2.122			
	3p	-11.0	1.827			
C	2s	-21.4	1.625			
	2p	-11.4	1.625			
N	2s	-26.0	1.95			
	2p	-13.4	1.95			
H	1s	-13.6	1.3			

Tabla I: Parámetros atómicos usado en los cálculos de Hückel extendido

3.1.2 Programa YAeHMOP

El YAeHMOP es un conjunto de programas que realiza cálculos de Hückel extendido en moléculas y en sistemas extendidos, y permite visualizar los resultados. EL YAeHMOP²¹ es programado en lenguaje C y en Fortran y trabaja bajo los sistemas operativos: Windows NT/2000, POSIX y LINUX. Los programas principales del YAeHMOP son el *bind* y el *viewkel*, el *bind* permite leer el archivo de entrada y hacer los cálculos pertinentes cuyos resultados son colocados en los archivos de salidas. Mediante el *bind* se puede realizar cálculos de energía promedio del sistema, energía del nivel de Fermi (en el caso de sistemas extendido), carga atómica neta, valores promedio de cualquier COOP, las funciones de ondas y las ocupaciones orbitales promedio entre otros. El programa también genera los datos para las curvas de estructura de bandas electrónicas, DOS (total y parcial) y de COOP (total y parcial).

En cuanto al *viewkel*, es un graficador el cual permite visualizar las curvas generadas por el *bind*.

Para el cálculo de cualquier propiedad del sistema bajo estudio, se debe elaborar el archivo de entrada, en el se especifican la geometría de la molécula o sistema extendido, el número de átomos y de electrones de valencia en la molécula o en la celda, la carga (en el caso de sistema extendidos ya sea la carga o el número de electrones de valencia debe aparecer en el archivo), el conjunto de puntos k (el número de puntos escogidos, sus coordenadas y pesos, ver la sección 2.3) para el cálculo de propiedades promedios en sistemas extendidos y alguna otra información especial necesaria por ejemplo, si se quiere obtener una de estructura de banda o de DOS proyectada, imprimir la energía de Fermi en el archivo de salida, etc.. Se debe señalar que cualquier tipo de información sobre el sistema se debe especificar mediante una palabra clave (*keyword*) y que debe escribirse en el archivo de entrada. De esta manera si queremos por ejemplo, imprimir la energía de Fermi, se debe escribir el *keyword* PRINT seguido en la otra línea, por el *keyword* Fermi.

Finalmente, es importante aclarar en cuanto a la especificación de la geometría del sistema, que existen maneras diferentes de describir la geometría del sistema mediante los *keyword*: Geometry, Geometry Crystallographic(exclusivo para sistemas extendidos) y Geometry Z matriz. Si se usa el *keyword* Geometry se deber introducir las coordenadas de posición (en coordenadas cartesianas) de los átomos en la molécula o en la celda unidad (en este caso se debe especificar también la dimensionalidad del sistema, el número de solapamiento de las funciones de onda a lo largo de cada dirección de la red y los vectores bases, todos estos datos deben estar precedidos por el *keyword* Lattice).

Si se especifica la geometría del sistema mediante el *keyword* Geometry Crystallographic, se debe dar la posición de los átomos en la celda como fracciones de los vectores base (coordenadas cristalo). En este caso se debe especificar también la longitud de cada uno de los vectores bases y los ángulos cristalográficos, estos datos deben estar precedidos por el *keyword* Cristal Spec.

Mediante el *keyword* Geometry Z matriz, la geometría de la molécula o del cristal se da en término de la longitud de los enlaces, ángulos de enlace y ángulos diedrales, muy útil en sistemas muy complejos en los que muy difícil determinar las coordenadas de posición de los átomos.

A continuación se muestra un ejemplo de un archivo de entrada en la que se define la geometría del sistema S⁻H+Au(100), donde el tiolato forma un arreglo (2x2)p en los sitios de adsorción “sobre el átomo”:

```
;Adsorción del S--H en superficie de Au en la dirección 100
;La monocapa forma una estructura (2*2)p.
;La distancia S-Au es de 2 Å.
;Adsorción “sobre el átomo”.
```

```
;Nombre del trabajo(las líneas indicadas con puntos y comas son sólo comentarios):
```

```
2-D mesh of gold, 2*2 mesh of SH molecule (keyword)
```

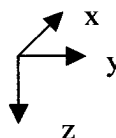
```
geometry (keyword)
```

```
; indica el número de átomos en la celda
```

```
30
```

```
;Coordenadas de los átomos de la primera capa en la celda (la celda se muestra en la
;fig.4 y el sistema de referencia escogido, es como se muestra abajo:)
```

```
1 * 0.0 0.0 0.0
2 AU 2.039 2.039 0.0
3 AU 2.039 6.117 0.0
4 AU 6.117 6.117 0.0
5 AU 6.117 2.039 0.0
6 AU 4.078 0.0 0.0
7 AU 0.0 4.078 0.0
8 AU 4.078 4.078 0.0
```



```
;Coordenadas de los átomos de la segunda capa en la celda
```

```
9 AU 2.039 0.00 2.039
10 AU 6.117 0.00 2.039
11 AU 0.00 2.039 2.039
12 AU 0.00 6.117 2.039
13 AU 4.078 6.117 2.039
14 AU 4.078 2.039 2.039
```

15 AU 2.039 4.078 2.039
16 AU 6.117 4.078 2.039

;Coordenadas de los átomos de la tercera capa en la celda

17 AU 0.0 0.0 4.078
18 AU 2.039 2.039 4.078
19 AU 2.039 6.117 4.078
20 AU 6.117 6.117 4.078
21 AU 6.117 2.039 4.078
22 AU 4.078 0.000 4.078
23 AU 0.000 4.078 4.078
24 AU 4.078 4.078 4.078

;Coordenadas de la molécula adsorbida sobre el átomo 1(Au)

25 * 0.0 0.0 -2
26 * 0.0 0.0 -3.309

;Coordenadas de la molécula adsorbida sobre el átomo 17(Au)

27 S 0.0 0.0 6.078
28 H 0.0 0.0 7.387

;Coordenadas de los vectores de bases

29 AU 0.0 8.156 0.0
30 AU 8.156 0.0 0.0

parameters (*keyword*)

;Especifica algunos parámetros (símbolo químico del elemento, número atómico, número de valencia, número principal del orbital s, exponente de Slater del orbital s, potencial de ionización del orbital s, , número principal del orbital p, exponente de Slater del orbital p, potencial de ionización del orbital p, etc.

AU 79 11 6 2.6020 -10.920 6 2.5840 -5.550 5 6.1630 -15.07 0.6851 2.7940 0.569
S 16 6 3 2.122 -20.0 3 1.827 -11.0
H 1 1 1 1.3 -13.6

Lattice (*keyword*)

;parámetros de la celda

;dimensión de la celda:

2

;número de solapamiento a lo largo de cada uno de los vectores base de la celda unidad:

5 5

;átomos que definen el vector base \vec{a} de la celda (punta---flecha):

1 30

;átomos que definen el vector base \vec{b} de la celda (punta---flecha):

Electrons (keyword)

;número de electrones de valencia en la celda unidad

278

Average properties (keyword);calcula cantidades promedias de: energía del sistema, energía de Fermi, carga neta, ;
genera una curva DOS total, valores calcula el promedio de cualquier COOP entre
;otros.**Band (keyword)**

;detalles de la estructura de banda a generar:

;número de puntos k a usar a lo largo de cada línea de simetría:

40

;número de puntos k especiales a utilizar:

4

;nombre y localización de los puntos especiales:

M 0.5 0.5 0.0

Gamma 0.0 0.0 0.0

X 0.5 0.0 0.0

M 0.5 0.5 0.0

;las instrucciones dadas aquí genera un diagrama de banda que corre desde $M \rightarrow \Gamma$,; $\Gamma \rightarrow X$ y luego regresa a M .**projected DOS (keyword)**

; define las características de la densidad de estados parcial a generar:

;el número de DOS proyectados:

3

;DOS proyectado sobre la primera capa(superficie)

atom 1 1.0, 2 1.0, 7 1.0, 8 1.0, 3 1.0

; atom indica la contribución de un átomo entero, 1 se refiere al átomo etiquetado con el

; número 1, 1.0 es el peso estadístico con que contribuye este átomo en los cálculos, 2 se

; refiere al átomo etiquetado con el número 2, etc. En este caso todos los átomos

; señalados aquí tienen el mismo peso.

; Si queremos el DOS proyectado en un orbital en vez de atom escribimos Orbital.

;DOS proyectado sobre la segunda capa (subsuperficie)

atom 9 1.0, 14 1.0, 15 1.0, 16 1.0, 13 1.0

;DOS proyectado sobre la molécula

atom 25 1.0, 26 1.0

COOP (keyword)

;define las característica del COOP a graficar:

;número de COOP a considerar:

3

;definición del COOP entre el átomo 1(Au) y el átomo 25 (S)

```
Atom 1 1 25 0 0 0
```

;Atom señala que el COOP es entre átomos, 1 el número del COOP (esto para saber el orden en que serán graficados c/u de los COOP), 1 y 25 se refiere a los átomos etiquetados con los números 1 y 25 respectivamente, 0,0,0 indica que los átomos 1 y 25 se encuentran en la misma celda, ;(si por ejemplo, 25 se encuentra en una celda adyacente y en la dirección \vec{b} ;escribiríamos 0,1,0)

;definición del COOP entre el átomo 2(Au) y el átomo 25(S)

```
Atom 2 2 25 0 0 0
```

;definición del COOP entre 9(Au)-25(S)

```
Atom 3 9 25 0 0 0
```

PRINT (*keyword*)

overlap population (*keyword*)

reduced overlap population (*keyword*)

Fermi (*keyword*)

net charges (*keyword*)

average energy (*keyword*)

end_print (*keyword*)

K points (*keyword*)

;define el número de puntos para calcular las propiedades promedias

;el número de puntos k a lo largo de las líneas Γ -X-M, en la PZB:

28

;Coordenadas de c/u de los k puntos y sus respectivos pesos:

```
0.0000 0.0000 0.0000 0.006944
0.0833 0.0000 0.0000 0.027777
0.1666 0.0000 0.0000 0.027777
0.2500 0.0000 0.0000 0.027777
0.3333 0.0000 0.0000 0.027777
0.4166 0.0000 0.0000 0.027777
0.5000 0.0000 0.0000 0.013888
0.0833 0.0833 0.0000 0.027777
0.1666 0.0833 0.0000 0.055555
0.2500 0.0833 0.0000 0.055555
0.3333 0.0833 0.0000 0.055555
0.4166 0.0833 0.0000 0.055555
0.5000 0.0833 0.0000 0.027777
0.1666 0.1666 0.0000 0.027777
0.2500 0.1666 0.0000 0.055555
0.3333 0.1666 0.0000 0.055555
0.4166 0.1666 0.0000 0.055555
0.5000 0.1666 0.0000 0.027777
0.2500 0.2500 0.0000 0.027777
0.3333 0.2500 0.0000 0.055555
0.4166 0.2500 0.0000 0.055555
0.5000 0.2500 0.0000 0.027777
0.3333 0.3333 0.0000 0.027777
```

0.4166	0.3333	0.0000	0.055555
0.5000	0.3333	0.0000	0.027777
0.4166	0.4166	0.0000	0.027777
0.5000	0.4166	0.0000	0.027777
0.5000	0.5000	0.0000	0.006944

3.2 Resultados y discusión:

3.2.1 Diagramas de los orbitales moleculares de valencia de los alquiltiolatos y de la tiourea

En la figuras 4, 5 y 6 se muestran los diagramas de los orbitales moleculares de valencia del S⁻H, S⁻CH₃ y de la tiourea, respectivamente. Como se puede apreciar el HOMO (el orbital más alto ocupado) en el S⁻H y en el S⁻CH₃ se ubica en -11 eV y -10.69 eV, respectivamente, estos orbitales son del tipo π y están doblemente degenerados producto de la combinación de los orbitales 3p_x y 3p_y del azufre, y en el caso del S⁻CH₃, también de los orbitales 2p_x y 2p_y del carbono. Mientras el LUMO (el orbital más bajo desocupado) se ubica a 4.5 eV y 3.84 eV, respectivamente y es de tipo σ en ambos casos. En el S⁻H es producto de la combinación del 3s, 3p_z del S y del 1s del H, y en el S⁻CH₃ resulta de la combinación principalmente del 3s, 3p_z del S y del 2p_z del C. Otros orbitales importantes son los ubicados a -13.6 eV en el S⁻H y a -12.82 eV en el S⁻CH₃, también es de tipo σ , resultantes de la combinación principalmente del 3s, 3p_z y 1s del H en el primero y, del 3p_z y 2p_z del C en el último orbital.

En el caso de la tiourea no hay orbitales degenerados, el HOMO se ubica a -10.6 eV y el LUMO a diferencias de los alquiltiolatos se ubica cerca del HOMO a -8.1 eV, lo cual la hace mejor aceptor de electrones. Estos orbitales son de tipo π y están compuestos principalmente del 3p_x del S en el primero y de 3p_y y 2p_y del C en el último. Entre otros orbitales cerca del HOMO se pueden destacar los ubicados a -12.4 eV y -12.3 eV de tipo σ y π respectivamente, dado que son productos de la combinación principalmente de los orbitales atómicos 3p_z, 2p_z del C y del 2p_z del N en el primero, y de los orbitales 3p_y y 2p_y del C en el último.

3.2.2 Densidad de estados del Ag(111)/Au(111) y del Ag(100)/Au(100):

En las figs. 7 y 8 se muestran la DOS proyectada en la superficie y en el volumen (bulk) de la Ag y Au en la dirección (111) respectivamente. La curva punteada corresponde a la proyectada en la superficie, y la de trazo a la del volumen. En la DOS del Ag el nivel de Fermi se encuentra a -6.8 eV, la banda 4d se ubica aproximadamente entre -10 eV y -13 eV y, la banda 5sp se sitúa entre -10 eV y 5 eV. Como podemos ver, la banda d tanto en la

superficie como en el volumen está mas localizada que la banda sp, esto se debe que los orbitales d se solapan menos con los orbitales de átomos vecinos ya que están mas cerca del núcleo, esto es cierto aún considerando correcciones relativistas³. Las correcciones relativistas son menos pronunciadas en los metales de transición de la segunda fila y, tienden a bajar la energía los orbitales s y p y elevar la energía de los orbitales d.

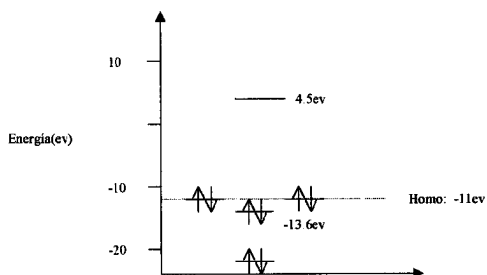


fig.4 Diagrama de orbitales moleculares del SH

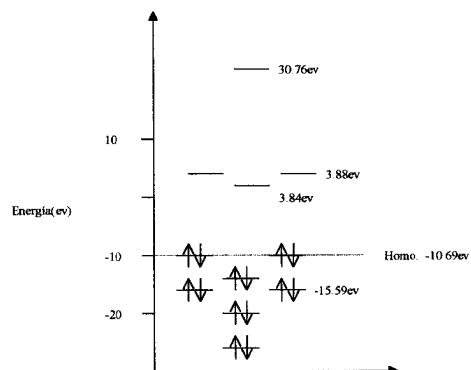


fig.5 Diagrama de orbitales moleculares del S*CH3

www.bdigital.ula.ve

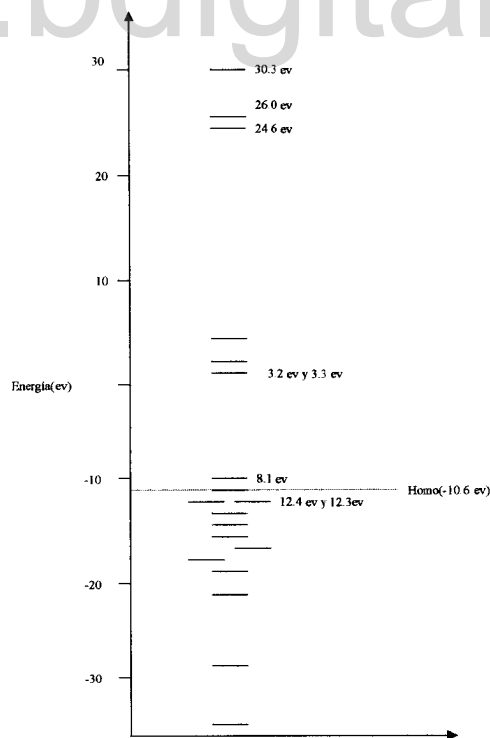


Fig.6 Diagrama de orbitales moleculares correspondiente a la tiourea

El método de cálculo con que trabajamos aquí no considera tales correcciones. En cuanto a diferencias entre la DOS de la superficie y la del volumen, vemos que la banda d en el primer caso es más alta esto se debe al número de coordinación, sabemos que en la superficie en la dirección (111), donde es 9, es menor que en el volumen, donde es 12, de manera que este efecto compensa la densidad electrónica que debe ser la misma tanto en la superficie como en el volumen.

En la DOS del Au, el nivel de Fermi se ubica a -9.5eV y las bandas 5d y 6sp están localizadas entre -13 y -17eV y entre -13 y 7.5 eV, respectivamente. Si se consideraran efectos relativistas, los cuales son más acentuados en los metales de transición de la tercera fila, se esperaría que la banda sp fuera menos dispersa y por el contrario la banda 5d es más dispersa, por las razones anteriormente mencionadas. Por último, en las fig.9 y 10 se muestran la DOS proyectada en la superficie de la Ag(100) y del Au(100) respectivamente. En ambos casos, a diferencias de los casos anteriores, la banda d es más alta, por dos razones: una física y la otra de naturaleza técnica. La razón física tiene que ver con el número de coordinación en la superficie en la dirección (100) el cual es menor (8) que en la superficie en la dirección (111). La razón técnica tiene que ver con el número de átomos escogidos en la celda para calcular tanto la DOS proyectada en la superficie y en el bulk, en los casos del Ag(100) y Au(100) el número de átomos escogido tanto en la superficie como en el volumen fue mayor que en Ag(111) y en Au(111).

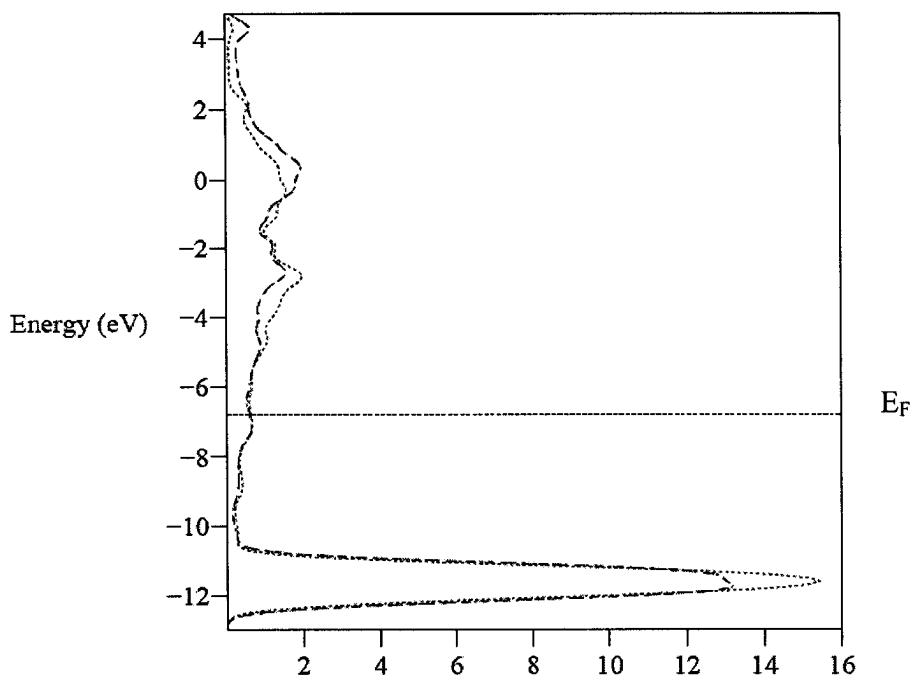


fig.7 DOS proyectada en la superficie y en el volumen (bulk), sistema Ag(111)

www.bdigital.ula.ve

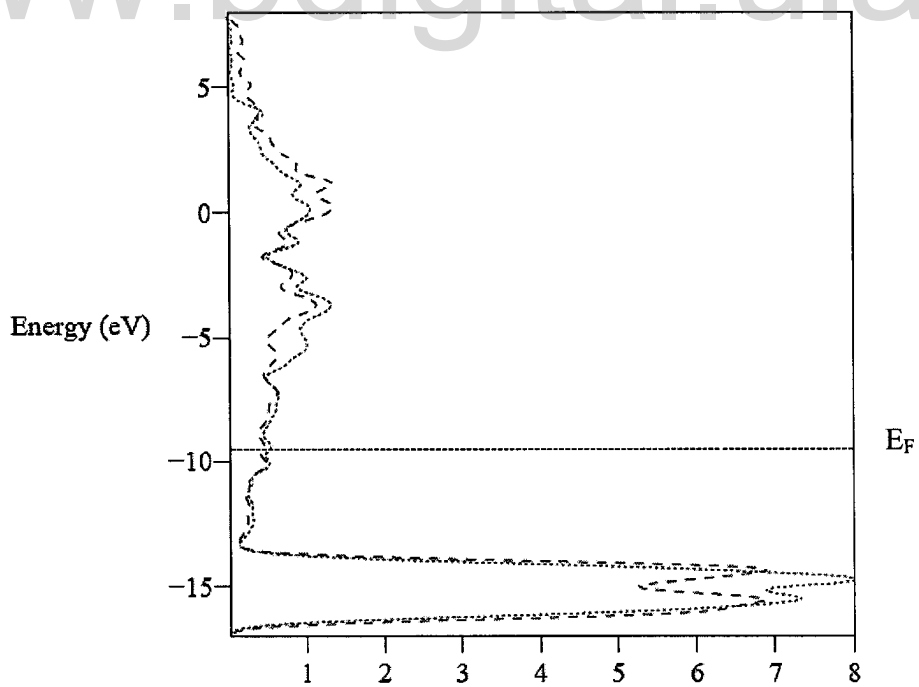


fig.8 DOS proyectada en la superficie y en el volumen, sistema Au(111)

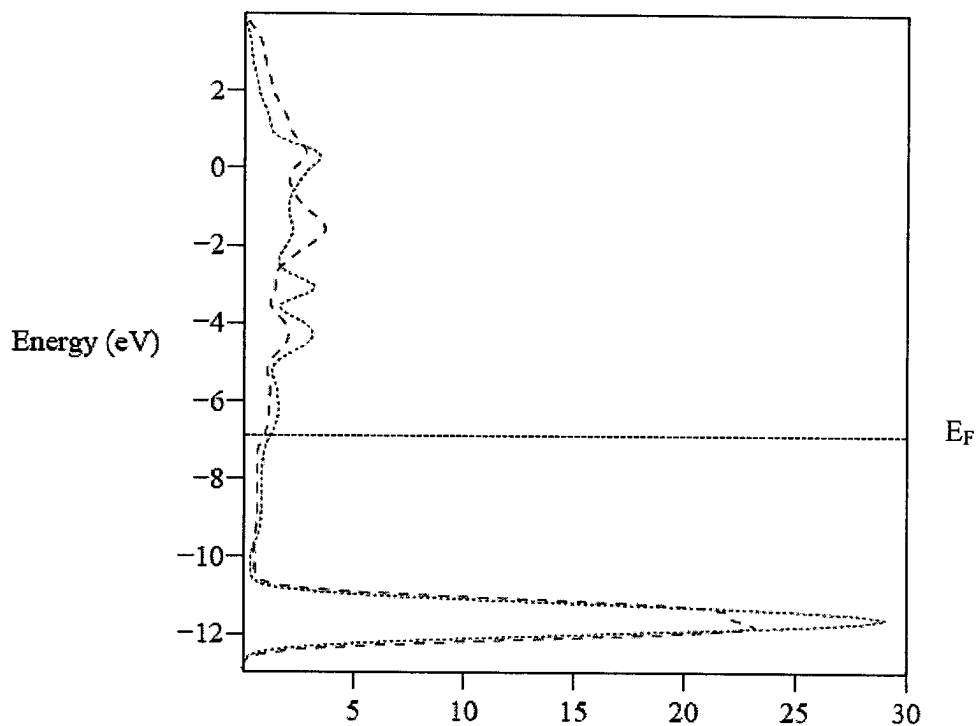


fig.9 DOS proyectada en la superficie y en el volumen, sistema Ag(100)

www.bdigital.ula.ve

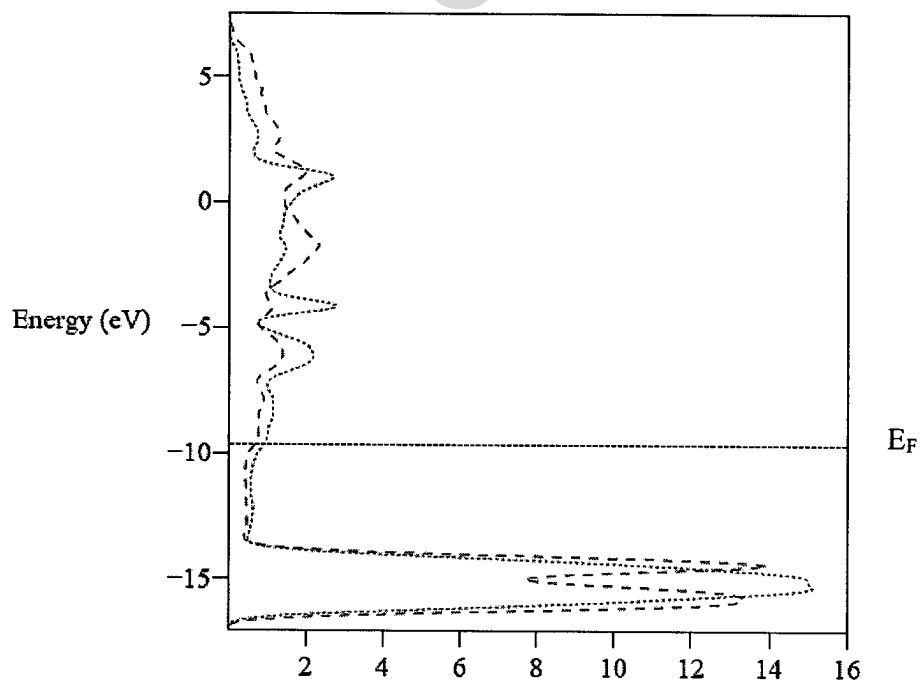


fig.10 DOS proyectada en la superficie y en el volumen, sistema Au(100)

3.2.3 Sistemas tiourea-Ag(111)/Au(111) y S⁻H-Ag(111)/Au(111), arreglo (2x2)_p y $\sqrt{3}x\sqrt{3}R30^\circ$.

Se varió la distancia S-sustrato e hicimos gráficas de energía vs. distancia para los arreglos (2x2)_p y $\sqrt{3}x\sqrt{3}R30^\circ$, y en los distintos sitios de adsorción. Para las distancias en la que la energía alcanza un mínimo calculamos la carga atómica, la SOOP y la DOS proyectada en la superficie y en la molécula. En los casos en la que no hubo mínimos, se determinaron estas cantidades a una distancia promedio de las distancias en la que la energía es un mínimo en los restantes sitios de adsorción. En la fig. 11 se muestra la grafica de energía vs. distancia para el caso de la tiourea sobre Ag(111) en un arreglo (2x2)_p. Se debe señalar que los valores de las distancias y las energías no son datos confiables dado que el método no considera términos electrostáticos en el Hamiltoniano.

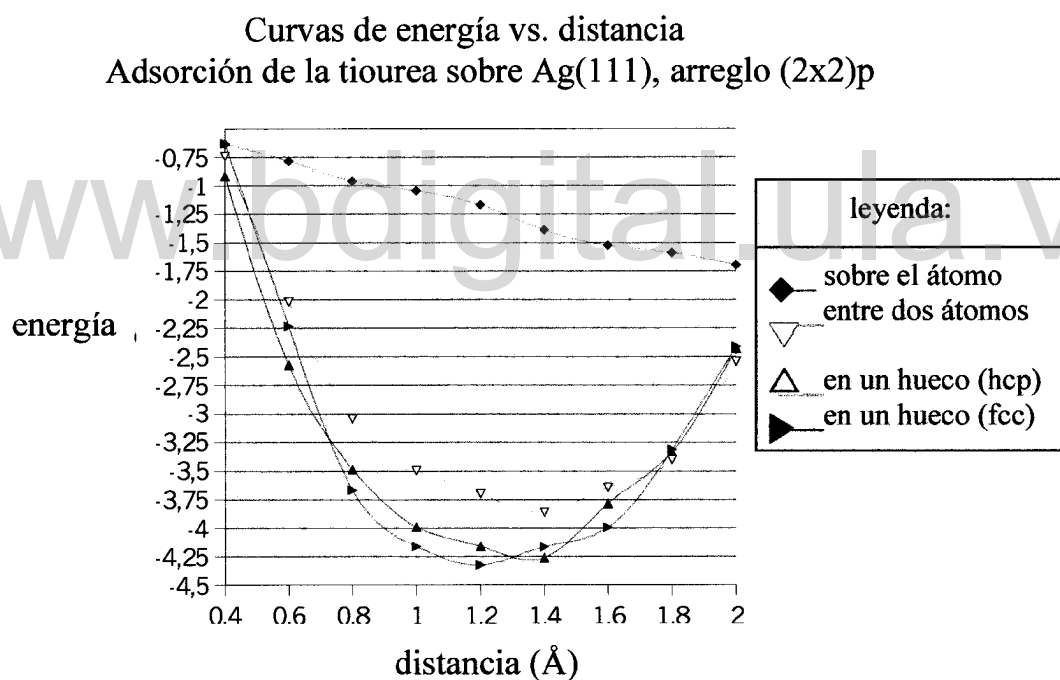


fig. 11

En la tabla II se muestra los valores de energía, carga, y SOOP para la tiourea sobre Ag(111)/Au(111) en un arreglo (2x2)_p. Los valores de energía muestran que en el caso de la tiourea sobre Ag(111), el sitio de adsorción más estable es el “hueco fcc”, y el orden de estabilidad es “hueco fcc” > “hueco hcp” > “entre dos átomos” > “sobre el átomo”, siendo el sitio “sobre el átomo” el menos estable (acorde con el hecho

que, no se observa mínimo en la curva de energía vs. distancia). Se concluye que en los sitios “sobre el átomo” puede ocurrir que la molécula no se enlaza a la superficie o lo hace mediante un enlace muy débil. La similitud en energía entre los sitios “hueco hcp”, “hueco fcc” y “entre dos átomos” nos indican la posibilidad de difundirse la tiourea sobre la superficie entre estos sitios. Los valores de carga indican que cuando la tiourea interacciona con la superficie, el átomo de azufre pierde electrones, los cuales los transfiere hacia la superficie, esto ocurre en todos los sitios de adsorción. Así por ejemplo, en los “huecos fcc”, el S pierde 0.46e. Los valores de SOOP por su parte, muestran que la interacción en promedio entre S y los átomos de Ag primeros y segundos vecinos a S es enlazante, salvo en los “huecos” en donde la interacción es antienlazante a segundos vecinos, sin embargo estas interacciones son pequeñas en todos los sitios de adsorción. En la tabla II también se muestra los valores de SOOP entre el S y los átomos de la segunda y tercera capa, se observa que en todos los casos las interacciones son despreciables. Esto indica que la segunda capa de átomos tiene poca influencia sobre el enlace S-sustrato, lo que podría explicar la similitud entre los modos hcp y fcc. Por otra parte, el enlace S-Sustrato sería para todos los sitios de adsorción descrito por la interacción de S con los átomos de Ag primeros vecinos.

En el caso de la tiourea adsorbida sobre Au(111), el sitio de adsorción más estable es el “hueco hcp” y el orden estabilidad aumenta en la forma “hueco hcp” > “hueco fcc” > “entre dos átomos” > “sobre el átomo”. La posibilidad de difundirse la molécula en la superficie sería similar al caso anterior, es decir “huecos (hcp \leftrightarrow fcc)” \leftrightarrow “entre átomos”. Igualmente hay una transferencia de carga desde S hacia la superficie para todo los sitios de adsorción, siendo mayor la transferencia que en la superficie de Ag(111). Esto se debe a que el nivel de Fermi del Au(111) se encuentra por debajo del nivel de Fermi del Ag(111) y por tanto más cerca del HOMO de la molécula. Los valores de SOOP nos indican que la interacción entre el S y los átomos de Au a primeros vecinos es la más importante, y el enlace S-sustrato viene dado casi completamente por la interacción orbital entre ellos, a igual que en el caso anterior. Por otra parte, los valores de SOOP total nos señalan que el orden de enlace es mayor en el sistema tiourea/Ag(111), que en el sistema tiourea/Au(111).

En la fig. 12 se muestra parte de la DOS proyectada en la superficie y en la molécula para el sistema tiourea/Ag(111), en un arreglo (2x2)p en los sitios “huecos hcp”. La curva punteada se refiere a la DOS proyectada en la superficie, y la curva continua corresponde a la proyectada en la molécula.

Tabla II: Valores de la energía promedio, carga atómica y SOOP para la interacción de la tiourea con la superficie de oro y plata

superficie	arreglo	Sítes de adsorción	$E_p(\text{eV})$	Carga atómica promedio	SOOP S-Ag (1eros y 2dos vecinos a S)	SOOP S-Ag (átomos de la 2da y 3ra capa)	SOOP S-Ag total
Ag(111)	(2x2)p	sobre el átomo	no hay mínimo	S = +0.374	+1.241 (+0.078) ^a	-0.0066 (+0.000006) ^b	1.312
		entre dos átomos	-3.86	S = +0.302	+1.860 (+0.179)	-0.0053 (+0.000004)	2.034
		hueco (hcp)	-4.26	S = +0.307	+1.428 (-0.018)	-0.0070 (+0.000009)	1.403
		hueco (fcc)	-4.33	S = +0.460	+1.644 (-0.023)	-0.0015 (+0.000005)	1.620
Au(111)	(2x2)p	sobre el átomo	no hay mínimo	S = +1.712	+1.349 (+0.144)	-0.0060 (+0.000003)	1.487
		entre dos átomos	1.76	S = +1.601	+1.626 (+0.179)	-0.0080 (+0.000001)	1.797
		hueco (hcp)	0.73	S = +1.119	+1.281 (-0.007)	-0.0040 (+0.000006)	1.270
		hueco (fcc)	1.67	S = +1.294	+1.567 (+0.001)	-0.0090 (+0.000002)	1.559

^a Interacción S-segundos vecinos, ^b interacción S-Ag (3^{ra} capa de átomos)

Se puede observar que los nuevos estados que se añaden al sistema son localizados, con contribuciones mayores en algunos casos de la superficie o de la molécula dependiendo de la altura de los picos punteados y de trazo continuo que constituyen cada uno de estos estados agregados. Todos estos estados son producto de la interacción de los orbitales moleculares de la tiourea con las bandas sp y d. En la gráfica se muestra el nivel de Fermi, el pico más próximo por debajo de este resulta de la interacción del LUMO con la banda sp, y el siguiente, es decir el ubicado entre -10 y -11eV aproximadamente, corresponde a la interacción del HOMO con la banda d. El pico más alto ubicado entre -12 y -13eV aproximadamente resulta de la interacción principalmente de los orbitales moleculares con energía de -12.4 y -12.3eV con la banda d. Otros picos se pueden apreciar en la gráfica producto de la interacción de los orbitales moleculares restantes con la banda d, sin embargo estas interacciones son pequeña dada la poca o nula contribución de la superficie a estos picos. En la fig. 13 se muestra la gráfica de SOOP, la gráfica sólo muestra la interacción del S con los átomos de Ag primeros vecinos. De esta gráfica se puede observar que todos los estados por debajo del nivel de Fermi son enlazantes, salvo el

pico ubicado entre -11 y -12ev aproximadamente que es producto de la interacción antienlazante de los orbitales moleculares en -12.4ev y -12.3ev con la banda d. Los estados cerca del nivel de Fermi son los principales responsables del enlace S-sustrato, conociendo los orbitales atómicos del S que más contribuyen a estos orbitales moleculares que yacen cerca del nivel de Fermi del Ag(111): el HOMO, LUMO y los orbitales -12.4ev y -12.3ev, teniendo en cuenta la simetría de estos orbitales y los correspondientes a los átomos de Ag en la superficie, podemos inferir la naturaleza de los enlaces en los diferentes sitios de adsorción. En las fig. 16 y 17 se hace una representación simple de la interacción de los orbitales de valencia del S con los orbitales del Ag, como se puede observar el enlace es de tipo σ y π .

En las figs. 14 y 15 se muestra la DOS proyectada en la superficie y en la molécula para el sistema tiourea/Au(111) y la gráfica de SOOP respectivamente. El pico que yace sobre el nivel de Fermi es producto de la interacción del LUMO con la banda sp y como podemos observar más de la mitad de los estados se encuentran vacíos. Los dos picos solapados que se encuentran cerca de la parte superior de la banda d son producto de la interacción del HOMO y los orbitales de energía -12.4ev y -12.3ev con la banda sp, el pico ubicado entre -15ev y -17.5ev es producto de la interacción de los orbitales de energía -12.4ev y -12.3ev con la banda d, así como la interacción de otros orbitales de menor energía. La gráfica de SOOP indica que estos estados son enlazantes, excepto los estados correspondiente al pico ubicado entre -11ev y -12ev aproximadamente, el cual es producto de la interacción antienlazante de los orbitales -12.4ev y -12.3ev con la banda d. Las interacciones orbitales del S y los átomos de Au son descritas en las figs. 18, 19 y 20. La naturaleza del enlace en los diferentes sitios de adsorción es de tipo σ y π .

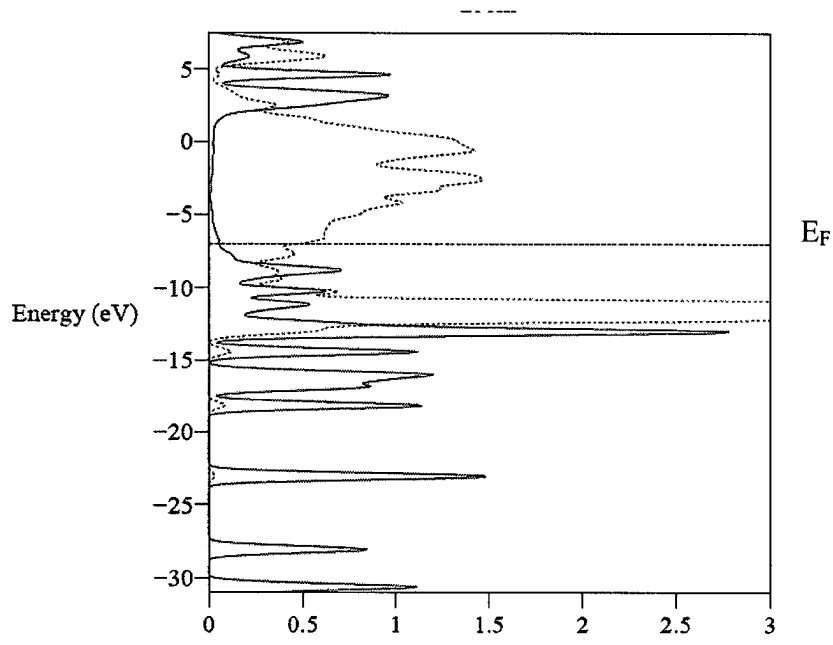


fig.12 DOS proyectada en la superficie y en la molécula, sistema tiourea/Ag(111) Arreglo (2x2)p en los sitios de adsorción “huecos hcp”

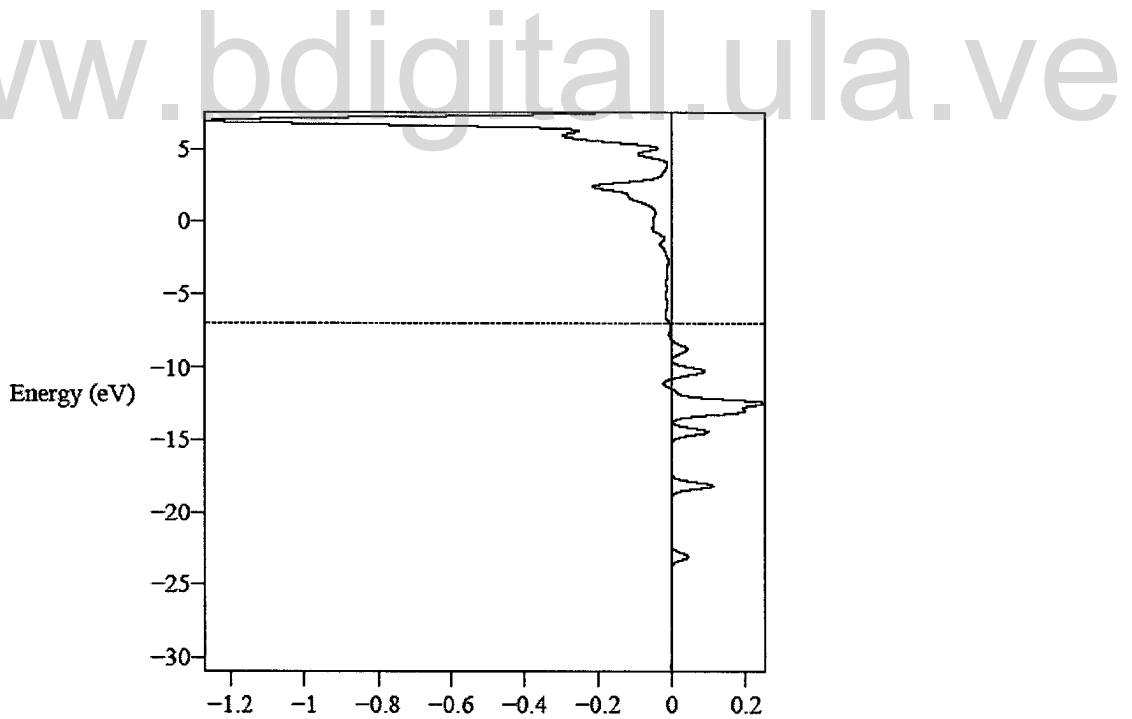


fig.13 Curva SOOP entre S y Ag (primeros vecinos), sistema tiourea/Ag(111) Arreglo (2x2)p en los sitios de adsorción “huecos hcp”

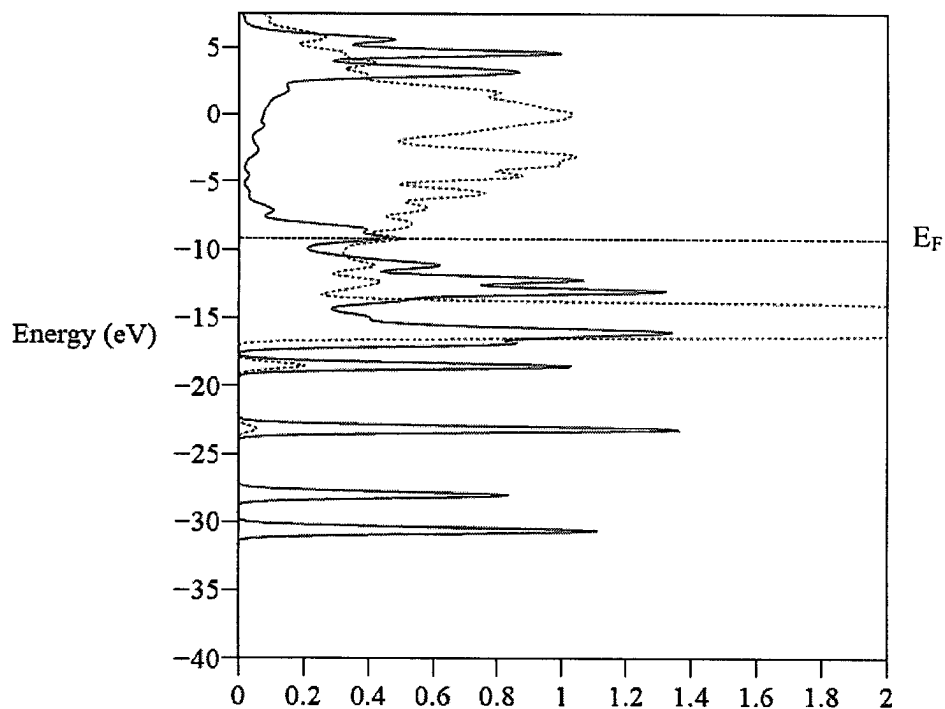


fig.14 DOS proyectada en la superficie y en la molécula, sistema tiourea-Au(111)
Arreglo (2x2)p en los sitios de adsorción "huecos hcp"

www.bdigital.ula.ve

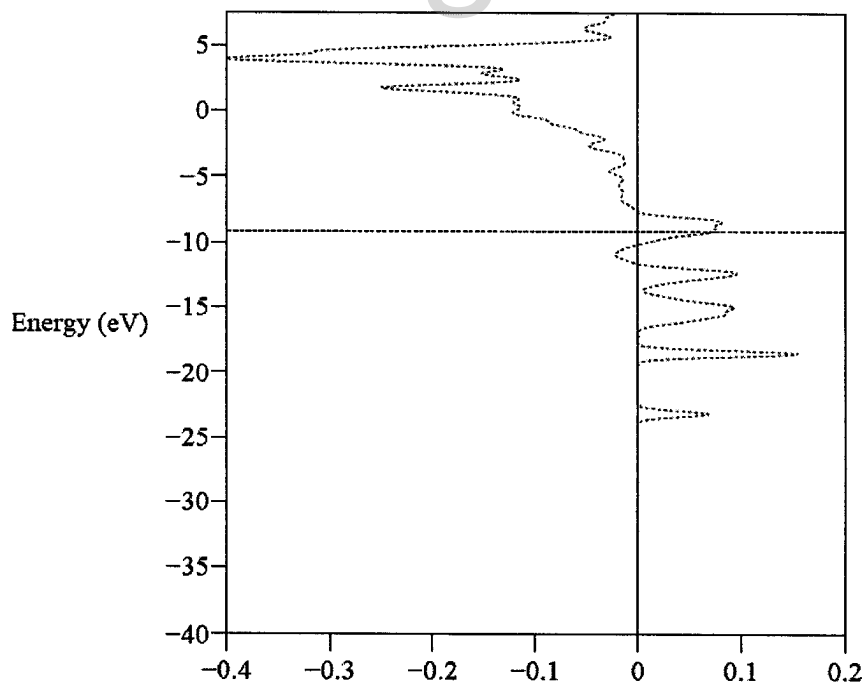
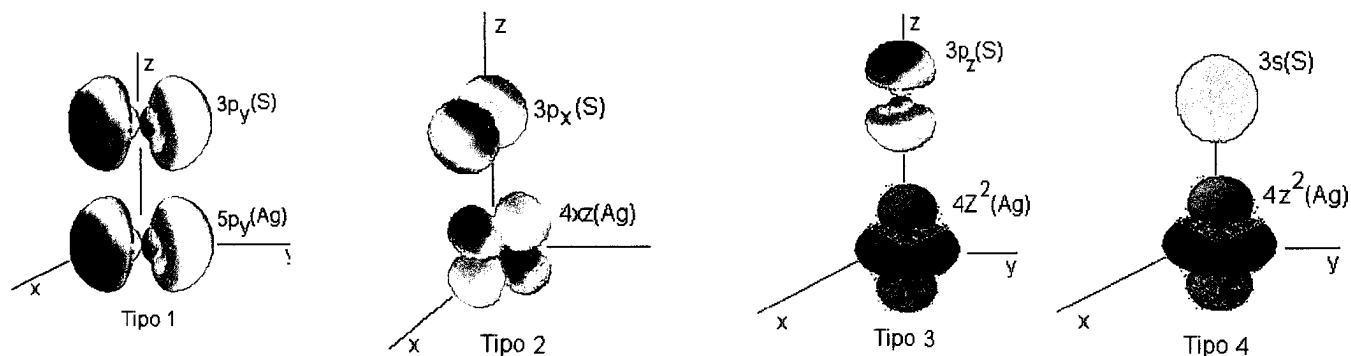
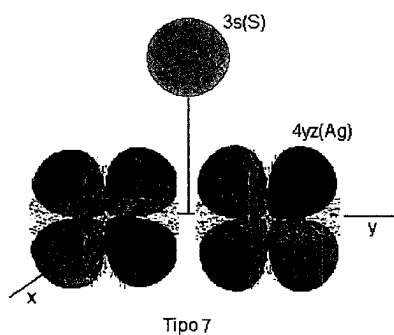
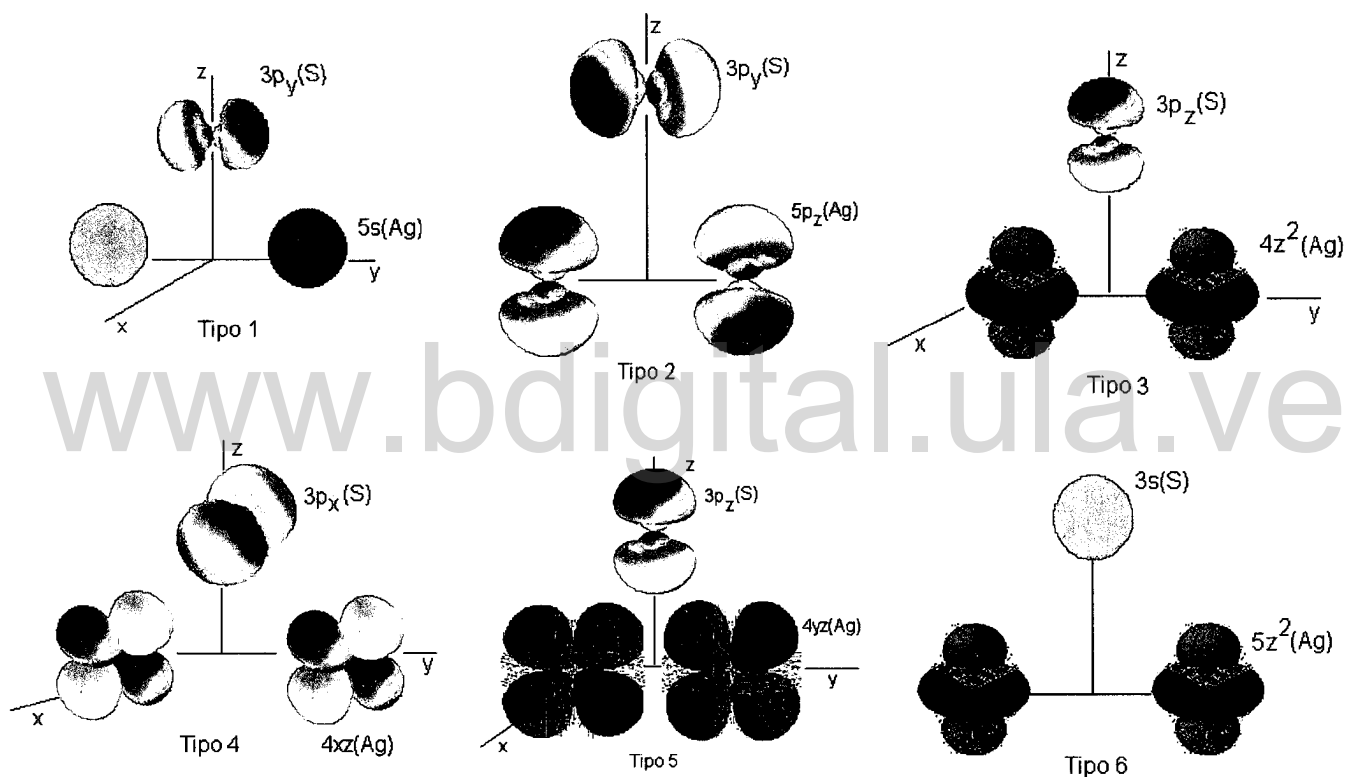


fig.15 SOOP entre S y átomos de Au(primeros vecinos), sistema tiourea-Au(111)
Arreglo (2x2)p en los sitios de adsorción "huecos hcp"

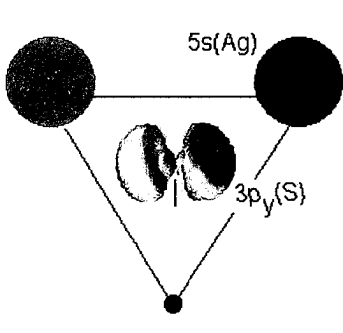


“Sobre el átomo” (on-top)

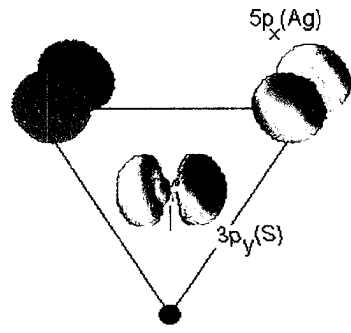


“Entre dos átomos” (bridge)

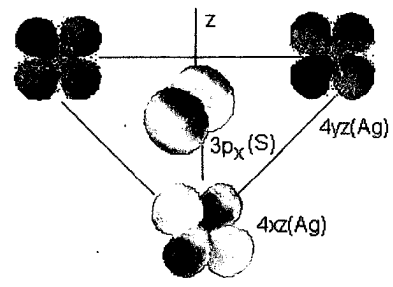
fig. 16 Representación esquemática de las interacciones entre los O.A. de valencia del S y los átomos de Ag (primeros vecinos).



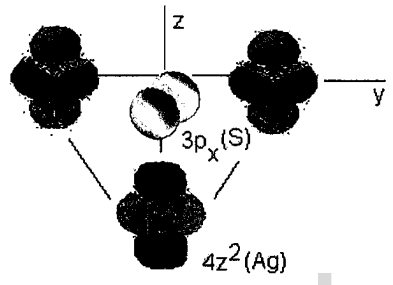
Tipo 1



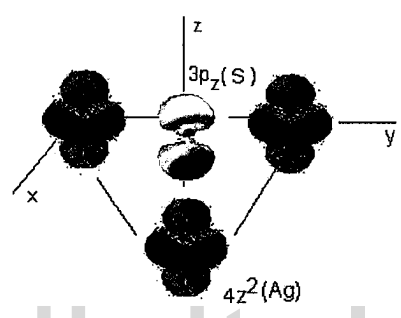
Tipo 2



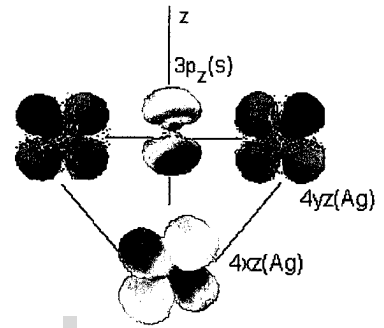
Tipo 3



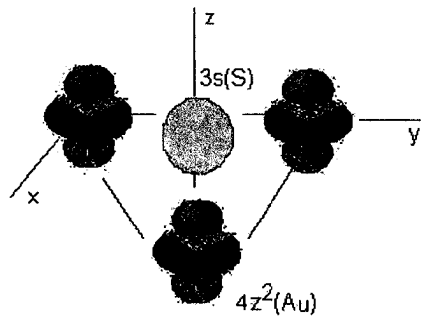
Tipo 4



Tipo 5



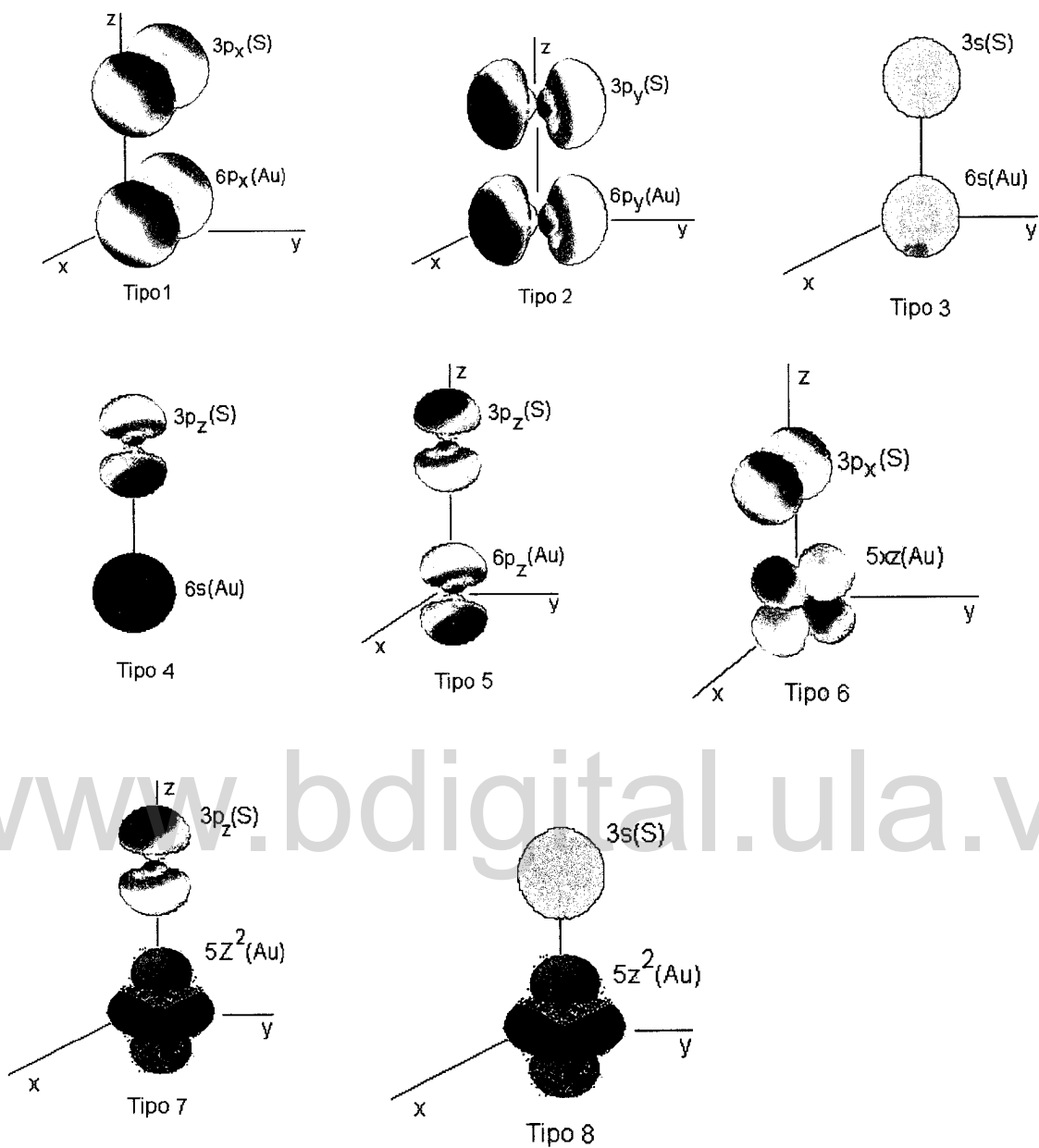
Tipo 6



Tipo 7

“Hueco” (hollow)

fig. 17 Representación esquemática de las interacciones entre los O.A. de valencia del S y los átomos de Ag (primeros vecinos).



“Sobre el átomo” (on-top)

fig. 18 Representación esquemática de las interacciones entre los O.A. de valencia del S y los átomos de Au (primeros vecinos).

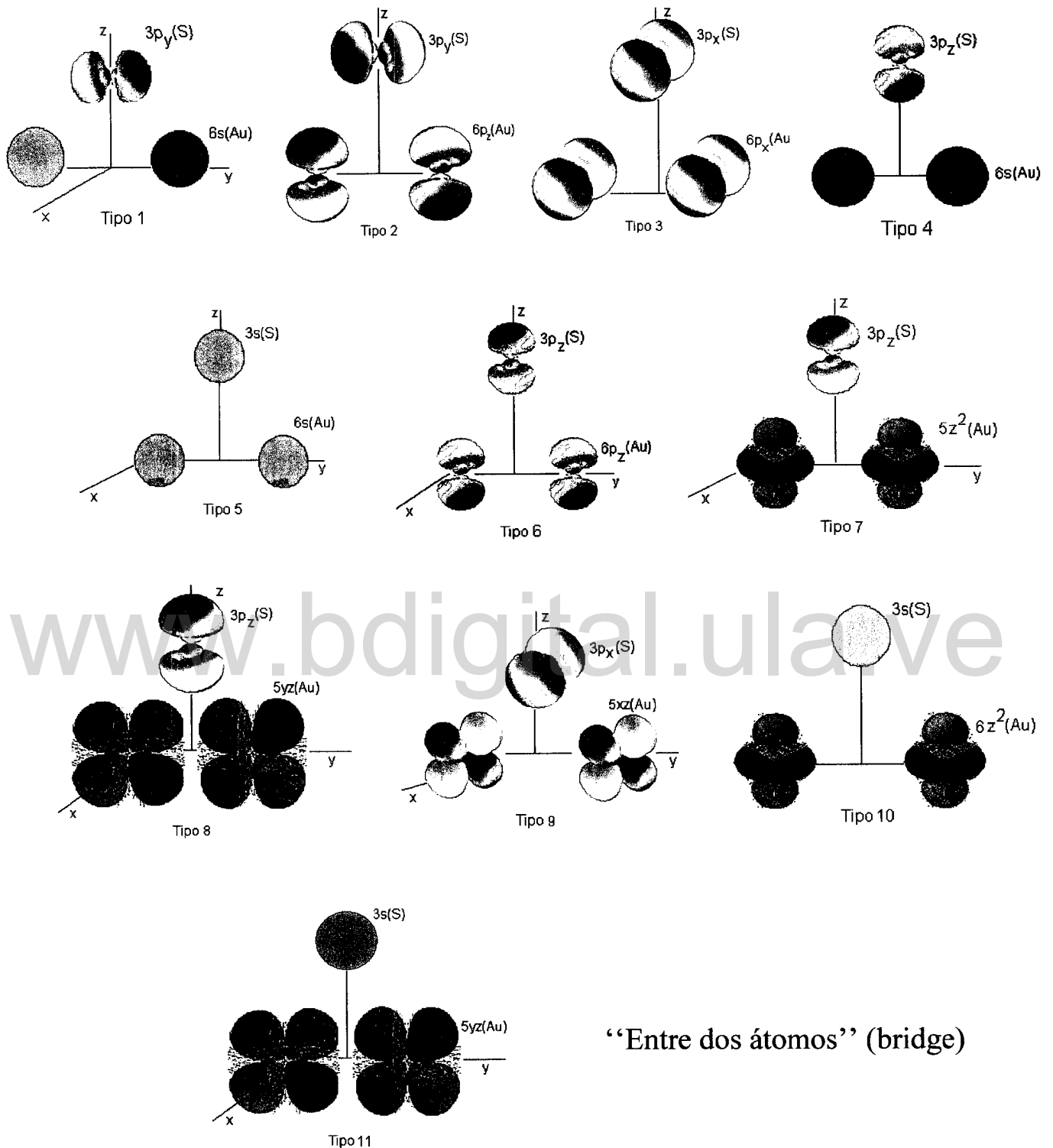
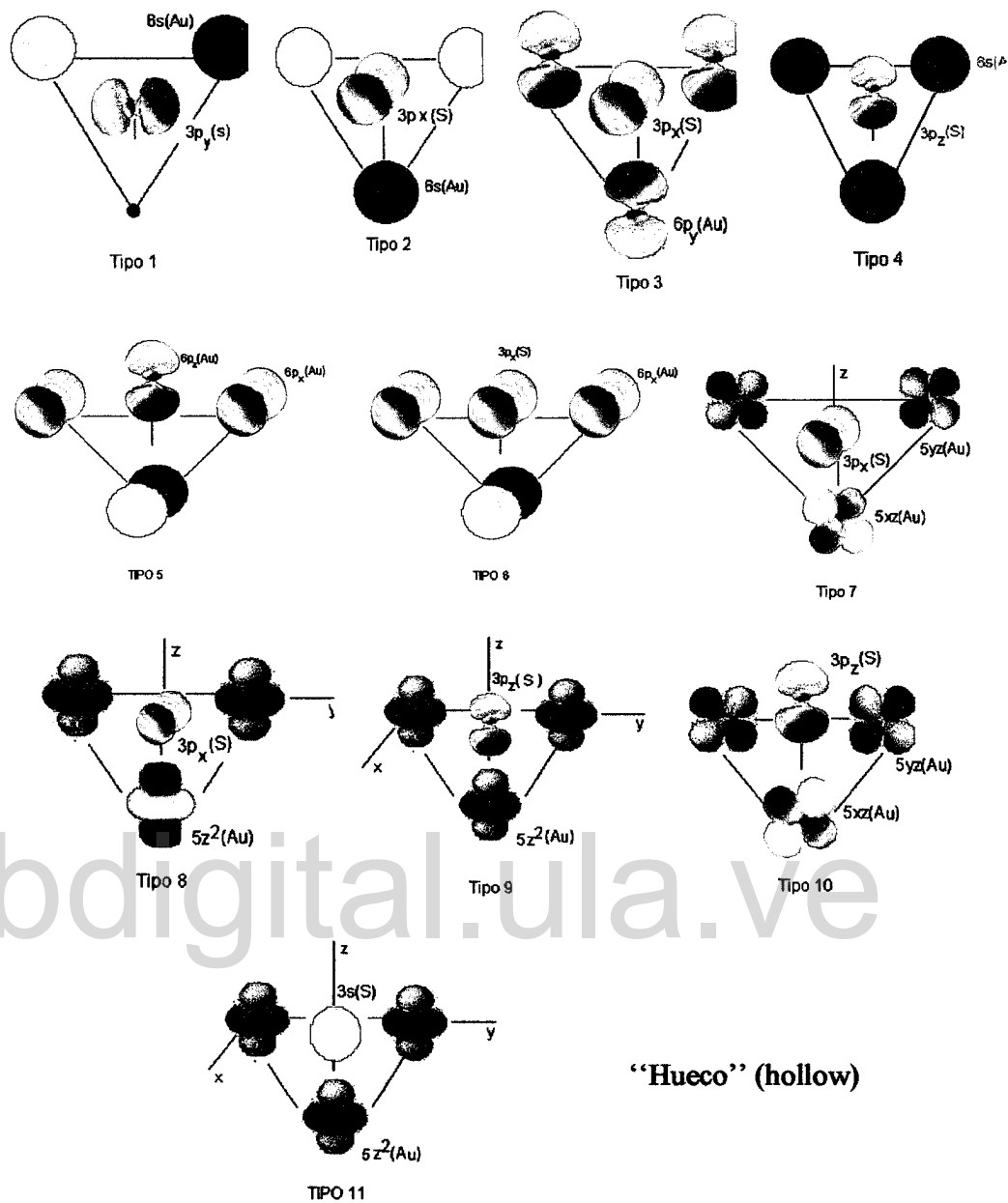


fig. 19 Representación esquemática de las interacciones entre los O.A. de valencia del S y los átomos de Au (primeros vecinos).



“Hueco” (hollow)

fig. 20 Representación esquemática de las interacciones entre los O.A. de valencia del S y los átomos de Au (primeros vecinos).

En la tabla III se muestra los valores de la energía, carga, y SOOP para la tiourea sobre Ag(111)/Au(111) en un arreglo $\sqrt{3}x\sqrt{3}R30^\circ$. Los valores de la energía muestran que el sitio de adsorción más estable para la tiourea sobre las dos superficies es “entre dos átomos”, en el caso de la tiourea sobre Ag(111) la estabilidad del sistema aumenta en el orden: “entre dos átomos” > “sobre el átomo” > “hueco fcc” > “hueco hcp”, y en el caso de la tiourea sobre Au(111) el orden de estabilidad es: “entre dos átomos” > “hueco fcc” > “hueco hcp” > “sobre el átomo”. Es posible que la molécula se difunda entre los huecos hcp y fcc, tanto en Ag(111) como en Au(111), dada la similitud de los valores de la energía. Los valores de carga señalan que tanto en la superficie de plata y oro hay transferencias de electrones desde el átomo de S hacia la superficie, siendo mayor hacia la superficie de oro, como en el arreglo (2x2)p. Los valores de SOOP por su parte, señalan que la interacción entre S y los átomos de Ag primeros vecinos son enlazantes para todos los sitios de adsorción y son las más fuertes. La interacción S-Ag segundos vecinos es pequeña, y entre S y los átomos de la segunda (tercera) capa es despreciable. Esto explicaría la similitud en la energía entre los huecos hcp y fcc, es decir la segunda capa de átomos poco afecta el enlace S-sustrato. El orden de enlace es mayor en tiourea/Au(111) que en tiourea/Ag(111). La naturaleza del enlace en todos los sitios de adsorción es de tipo σ y π como en el arreglo (2x2)p, las interacciones O.A. entre S y Ag(Au) se esquematizan en las figs. 16, 17, 18, 19, y 20.

La diferencia en la preferencia de la tiourea por un sitio de adsorción u otro cuando se adsorbe sobre la misma superficie, pero en diferentes arreglos, tiene que ver principalmente con la distancia entre las moléculas, es decir la interacción entre ellas, y la orientación de éstas con respecto a la superficie, como podemos observar al comparar las tablas II y III. Un caso extremo es por ejemplo, cuando comparamos los sitios de adsorción “huecos” en los dos arreglos, en donde el ambiente químico de la molécula es el mismo a primeros y segundos vecinos, y sin embargo la diferencia de energía es grande (6eV aproximadamente) en el caso tiourea/Ag(111). El caso menos extremo ocurre en los sitios de adsorción “entre dos átomos” en ambos arreglos, donde el ambiente químico a primeros (segundos) vecinos difiere (la distancia S-Ag varía), lo que significa que en este caso tanto la interacción entre las moléculas como la interacción S-superficie influyen en la energía del sistema. Esto explica la diferencia de energía (alrededor de 4eV) entre estos sitios de adsorción en el caso tiourea/Au(111).

Tabla III: Valores de la energía promedio, carga atómica y SOOP para la interacción de la tiourea con la superficie de oro y plata

superficie	arreglo	Sitios de adsorción	E_p (ev)	Carga atómica promedio	SOOP	SOOP	SOOP
					S-Ag (1eros y 2dos vecinos a S)	S-Ag (átomos de la 2da y 3ra capa)	S-Ag total
Ag(111)	$\sqrt{3} \times \sqrt{3} \times 30$	sobre el átomo	-3.21	S = +0.121	+1.020 (+0.067) ^a	-0.005 (+0.000006) ^c	1.082
		entre dos átomos	-5.03	S = +0.464	+2.007 (+0.357)	-0.056 (-0.000241)	2.308
		hueco (hcp)	2.38	S = +0.316	+1.424 (-----) ^b	-0.007 (+0.000012)	1.424
		hueco (fcc)	2.05	S = +0.121	+1.648 (-----)	-0.005 (+0.000030)	1.648
Au(111)		sobre el átomo	no hay mínimo	S = +1.533	+1.365 (+0.088)	-0.005 (+0.000009) ^c	1.448
		entre dos átomos	-2.22	S = +1.329	+1.380 (+0.135) ^a	-0.005 (+0.000004)	1.465
		hueco (hcp)	0.54	S = +1.199	+1.555 (-----) ^b	-0.008 (+0.000003)	1.555
		hueco (fcc)	-0.34	S = +1.334	+1.759 (-----)	-0.013 (+0.000005)	1.759

^a Interacción S-segundos vecinos, ^b no se consideraron por el tamaño de la celda, ^c la interacción S-3^{ra} capa de átomos.

En la tabla IV se muestra los valores de la energía, carga y SOOP para la interacción del SH con Ag(111) y Au(111) en un arreglo (2x2)_p. Los valores de energía indican que el sistema SH/Ag(111) es más estable entre dos átomos y la estabilidad es mayor en el orden “entre dos átomos” > “huecos hcp” > “hueco fcc” > “sobre el átomo”. La similitud en energía entre los “huecos (hcp y fcc)” y “entre dos átomos” indican que la molécula puede moverse entre estos sitios de adsorción con una barrera pequeña. Los valores de carga muestran que al igual que la tiourea el tiolato interacciona con la superficie mediante una transferencia de carga desde el S hacia el sustrato, salvo que en el caso del tiolato se transfiere mayor carga. Por ejemplo, en el caso del tiolato en los sitios de adsorción “sobre el átomo” el átomo de azufre pierde 0.54e, más su carga inicial de 1e, es decir pierde en total 1.54e. En cuanto a los valores de SOOP tenemos que las interacciones S-Ag primeros vecinos son todos enlazantes en los diferentes sitios de adsorción, y son las más fuertes. La interacción a segundos vecinos son enlazantes en los sitios “sobre el átomo” y “entre dos átomos”, y antienlazante en los “huecos”, sin embargo en todos los casos son muy pequeñas. Las interacciones S-átomos de la segunda (tercera

capa) son despreciables. En cuanto a la naturaleza del enlace, un análisis de la gráfica de la densidad de estados proyectada tanto en la superficie como en la molécula en los diferentes sitios de adsorción (no se muestran sino para el caso de un arreglo $\sqrt{3}x\sqrt{3}R30^\circ$, ya que es similar al caso de un arreglo (2x2)p) ver fig. 21, y un análisis de los O.M (que se ubican alrededor del nivel de Fermi del Ag(111)) que consiste en saber que orbitales de valencia del S contribuyen más a cada uno de estos O.M., así como un estudio de la gráfica de SOOP, ver fig. 22, nos revela que el orbital molecular que participa en la formación del enlace S-sustrato es el HOMO. El enlace es producto de la combinación de los orbitales $3p_x$ y $3p_y$ del HOMO con la banda 4d, de manera que el enlace en todos los sitios de adsorción tiene carácter π .

En el caso del tiolato sobre Au(111) el sitio de adsorción más estable es el “hueco hcp”, ver tabla IV, y la estabilidad del sistema aumenta en el orden: “hollow (hcp > fcc)” > “sobre el átomo” > “entre dos átomos”. La posibilidad de que migre de un sitio a otro es más grande entre los “huecos hcp y fcc”. Los valores de carga indican que la transferencia de electrones hacia la superficie de oro es mayor que en Ag(111) y los valores de SOOP nos muestra que las interacciones S-Ag primeros vecinos son las más importantes y son los principales responsables de la formación del enlace. En cuanto el orden de enlace es mayor en el sistema S^H/Au(111) que en S^H/Ag(111). La razón de ello radica en que el HOMO del S^H interactúa además con la banda sp en el caso S^H/Au(111) y hay una participación importante de otro O.M. (con componentes 3s y $3p_z$), ubicado a -13.6ev y el cual interactúa con la banda 5d, como se muestra en las gráficas de la DOS y la SOOP, figs. 23 y 24 respectivamente. Por otra parte, las interacciones con la banda sp son las más fuertes. En cuanto al carácter del enlace en los diferentes sitios de adsorción es entre π y σ .

En la tabla V se muestra los valores de la energía, carga y SOOP para el caso de la interacción del S^H con Ag(111) y Au(111) respectivamente, en un arreglo $\sqrt{3}x\sqrt{3}R30^\circ$. El sitio de adsorción de preferencia para el tiolato sobre los dos tipos de superficie es el “hueco fcc”, como lo indican los valores de energía, la estabilidad del sistema en ambos casos aumenta en el orden: “hueco fcc” > “hollow hcp” > “entre dos átomos” > “sobre el átomo”.

En el caso del S^H/Ag(111), la similitud entre los valores de energía de los sitios de adsorción “entre dos átomos” y “huecos (hcp, fcc)”, sugiere que el tiolato pudiera moverse entre estos sitios y en el caso del S^H/Au(111) sería entre los huecos (hcp y fcc) solamente. Los valores de carga indican que la transferencia de carga desde el S hacia la superficie es mayor en el caso del tiolato adsorbido sobre Au(111), y los valores de SOOP por su parte nos muestra que las interacciones orbitales entre S y los átomos Ag(Au) primeros vecinos son las más fuertes y enlazantes.

Tabla IV: Resumen de los valores de energía, carga y SOOP para la interacción del S⁻H con la superficie de plata y oro

superficie	arreglo	Sitios de adsorción	$E_p(\text{eV})$	Carga atómica promedio	SOOP S-Ag (1eros y 2dos vecinos a S)	SOOP S-Ag (átomos de la 2da y 3ra capa)	SOOP S-Ag total
Ag(111)	(2x2) _p	sobre el átomo	no hay mínimo	S = +0.538	+1.678 (+0.050) ^a	-0.0080 (+0.000006) ^b	1.720
		entre dos átomos	16.70	S = +0.037	+1.117 (+0.038)	-0.0044 (+0.000002)	1.151
		hueco (hcp)	16.78	S = +0.433	+1.782 (-0.036)	-0.0090 (+0.000000)	1.737
		hueco (fcc)	16.85	S = +0.436	+1.782 (-0.037)	-0.015 (+0.000001)	1.730
Au(111)	(2x2) _p	sobre el átomo	no hay mínimo	S = +1.765	+1.779 (+0.207)	-0.0060 (+0.000009)	1.980
		entre dos átomos	no hay mínimo	S = +1.212	+1.369 (+0.288)	-0.0080 (+0.000001)	1.649
		hueco (hcp)	18	S = +1.212	+2.055 (-0.017)	-0.0085 (+0.000003)	2.030
		hueco (fcc)	19.20	S = +1.310	+2.177 (-0.012)	-0.022 (+0.000009)	2.143

^a Interacción S-segundos vecinos, ^b interacción S-Ag (3^{ra} capa de átomos)

Tabla V: Resumen de valores de energía promedio, carga atómica y SOOP para la interacción del S⁻H con la superficie de oro y plata

superficie	arreglo	Sitios de adsorción	$E_p(\text{eV})$	Carga atómica promedio	SOOP S-Ag (1eros y 2dos vecinos a S)	SOOP S-Ag (átomos de la 2da y 3ra capa)	SOOP S-Ag total
Ag(111)	$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ _{pp}	sobre el átomo	no hay mínimo	S = +0.540	+1.676 (+0.023) ^a	-0.0116 (+0.000024) ^c	1.687
		entre dos átomos	15.65	S = +0.522	+1.558 (+0.240)	-0.0137 (+0.000013)	1.784
		hueco (hcp)	15.64	S = +0.434	+1.775 (-----) ^b	-0.0129 (+0.000021)	1.775
		hueco (fcc)	15.12	S = +0.438	+1.765 (-----)	-0.0207 (+0.000017)	1.765
Au(111)	$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ _{pp}	sobre el átomo	21.04	S = +0.130	+0.896 (+0.024)	-0.0036 (+0.000006) ^c	0.916
		entre dos átomos	20.96	S = +1.071	+1.510 (+0.263)	-0.0079 (+0.000011)	1.765
		hueco (hcp)	16.50	S = +1.036	+1.892 (-----)	-0.0105 (+0.000018)	1.892
		hueco (fcc)	16.44	S = +1.044	+1.877 (-----)	-0.016 (+0.000013)	1.877

^a Interacción S-segundos vecinos, ^b no se consideraron por el tamaño de la celda, ^c interacción S-Ag (3^{ra} capa de átomos)

En cuanto el orden de enlace es mayor en los huecos (hcp y fcc) cuando el S⁻H se adsorbe sobre Au(111), y mayor en los sitios “entre dos átomos” y “sobre el átomo” cuando el S⁻H se adsorbe sobre Ag(111).

En la fig. 21 se muestran las curvas de DOS proyectada en la superficie y en el adsorbato para el caso del S⁻H sobre Ag(111) en un arreglo $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ sobre los huecos fcc. Por debajo del nivel de Fermi, se pueden apreciar varios picos: los ubicados alrededor de -10eV y -11eV, y alrededor de -13eV y -14eV respectivamente, son productos de la interacción del HOMO con la banda 4d. Los dos picos restante son el producto de la interacción de los orbitales moleculares con energía -13.6eV y -21.42eV con la banda d. Como se puede observar las interacciones responsables del enlace del tiolato con la superficie son las del HOMO con la banda d, la participación de los orbitales moleculares con energía menores es muy pequeñas. Por otra parte, el LUMO no interactúa, a diferencia de lo que ocurre en la tiourea. La gráfica de SOOP en la fig. 22, nos muestra que estas interacciones son enlazantes.

En cuanto a la naturaleza del enlace, podemos decir que es tipo π en todos los sitios de adsorción.

En las figs. 23 y 24 se muestran las curvas de la DOS y de las SOOP respectivamente, para el caso de la interacción del tiolato con Au(111). En la fig. 23 se puede observar dos picos bien definidos alrededor de la banda 5d: el pico ubicado en la región entre -11eV y -12eV aproximadamente, se le atribuye a la interacción del HOMO con la banda 6sp, mientras que el que se ubica entre -15eV y -17eV a las interacciones del HOMO y del orbital molecular de energía -13.6eV con la banda 5d. En este caso y a diferencia del sistema S⁻H-Ag(111) el HOMO además de interactuar con la banda d también lo hace con la banda sp. Estos picos (ubicados cerca del nivel de Fermi) son los responsable del enlace del tiolato con la superficie. El LUMO no participa en este caso. La curva de las SOOP nos muestra que estas interacciones son enlazantes. De este análisis podemos concluir en cuanto al carácter del enlace, es tipo π y σ en los diferentes sitios de adsorción.

Se debe mencionar que no mostramos el análisis correspondiente al estudio de la adsorción del metanotiolato (S⁻CH₃) sobre las superficies en cuestión, dado que el comportamiento del S⁻CH₃ cuando se adsorbe sobre superficie de oro y plata es similar al del tiolato. Esto se debe que tanto en el S⁻H y en el S⁻CH₃ los O.M. de valencia inmediatamente por encima y por debajo del HOMO, se ubican aproximadamente a la misma energía y son de la misma naturaleza, esto se puede advertir en las figs. 4 y 5. De manera que el HOMO del S⁻CH₃ se ubica aproximadamente a -11eV, es doblemente degenerado y es tipo π . Mientras el LUMO se encuentra igualmente alejado del HOMO y no interacciona con los orbitales de los átomos de la superficie.

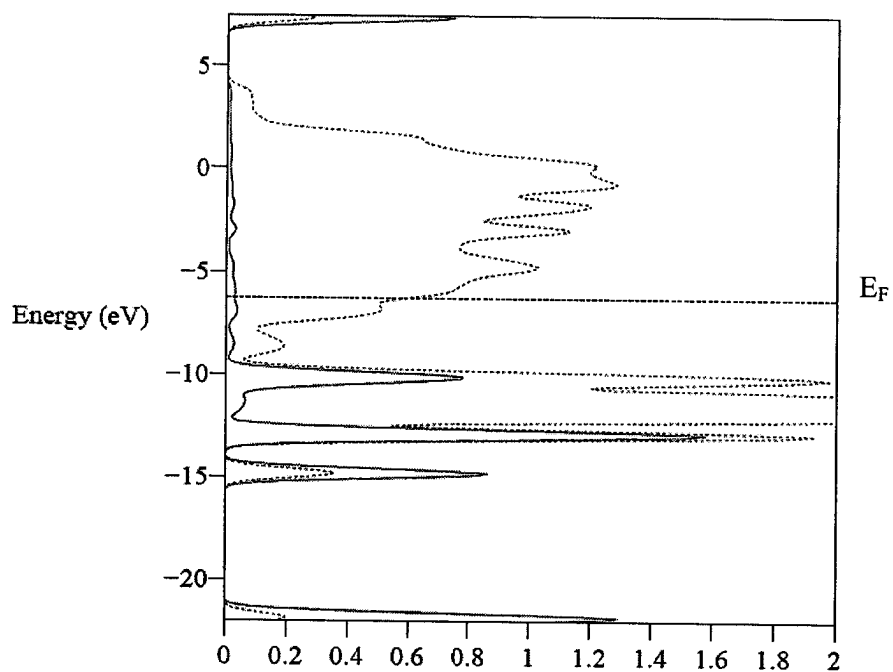


fig.21 DOS proyectada en la superficie y en la molécula, sistema SH-Ag(111)
Arreglo $\sqrt{3}x\sqrt{3}R30^\circ$ en los huecos fcc.

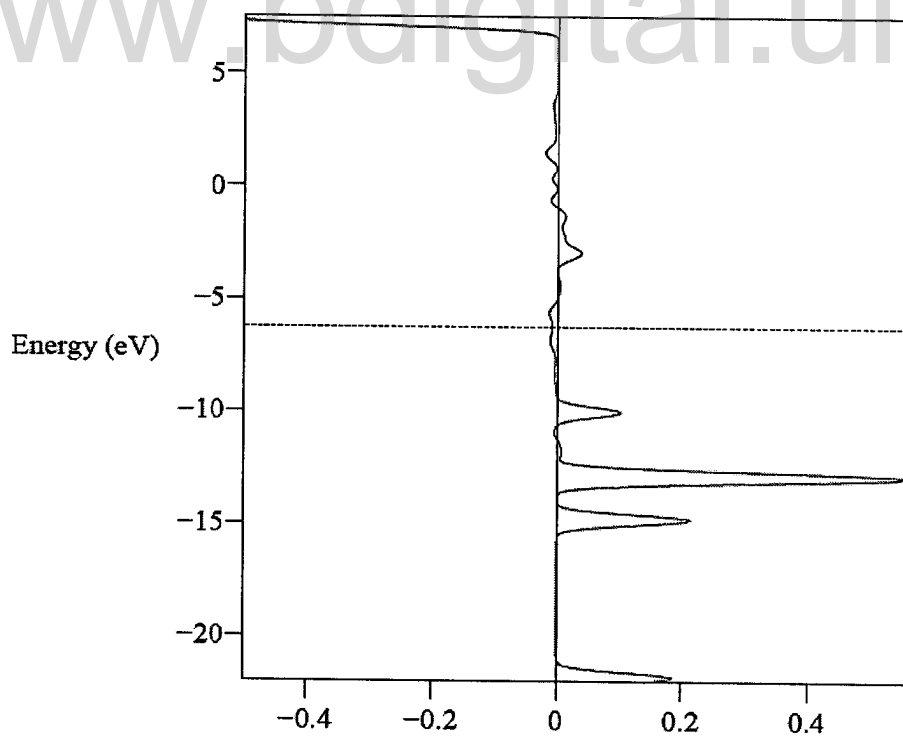


fig.22 Curva SOOP entre S y átomos de Ag(primeros vecinos), sistema SH-Ag(111)
Arreglo $\sqrt{3}x\sqrt{3}R30^\circ$ en los huecos fcc

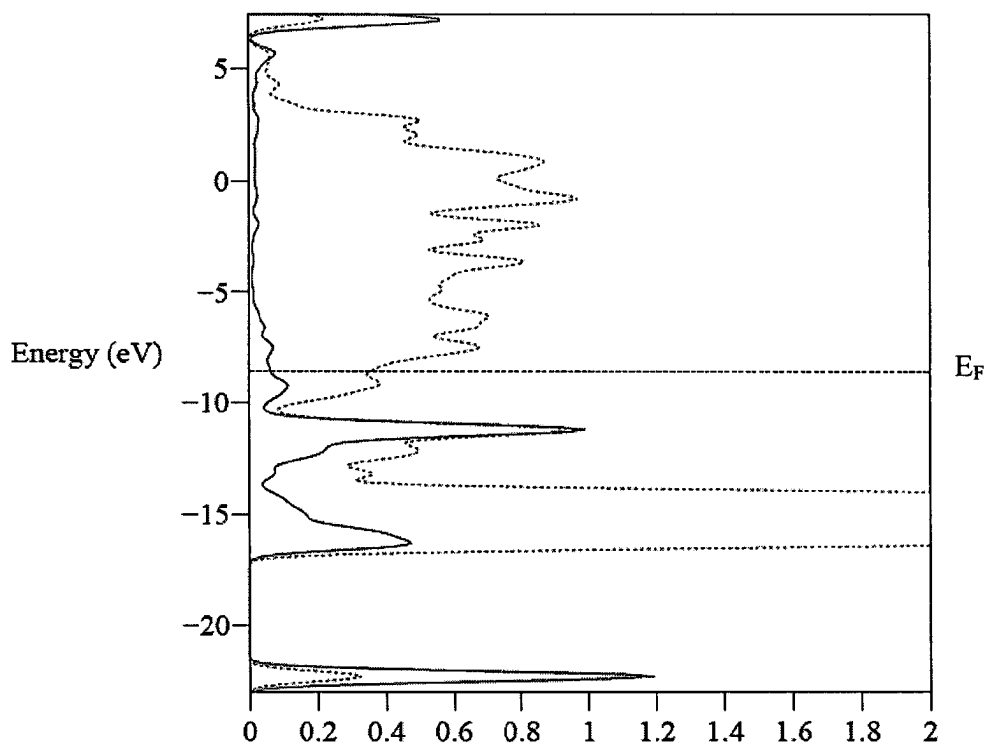


fig.23 DOS proyectada en la superficie y la molécula, sistema S^H-Au(111)
Arreglo $\sqrt{3}x\sqrt{3}R30^\circ$ en los huecos fcc.

www.bdigital.ula.ve

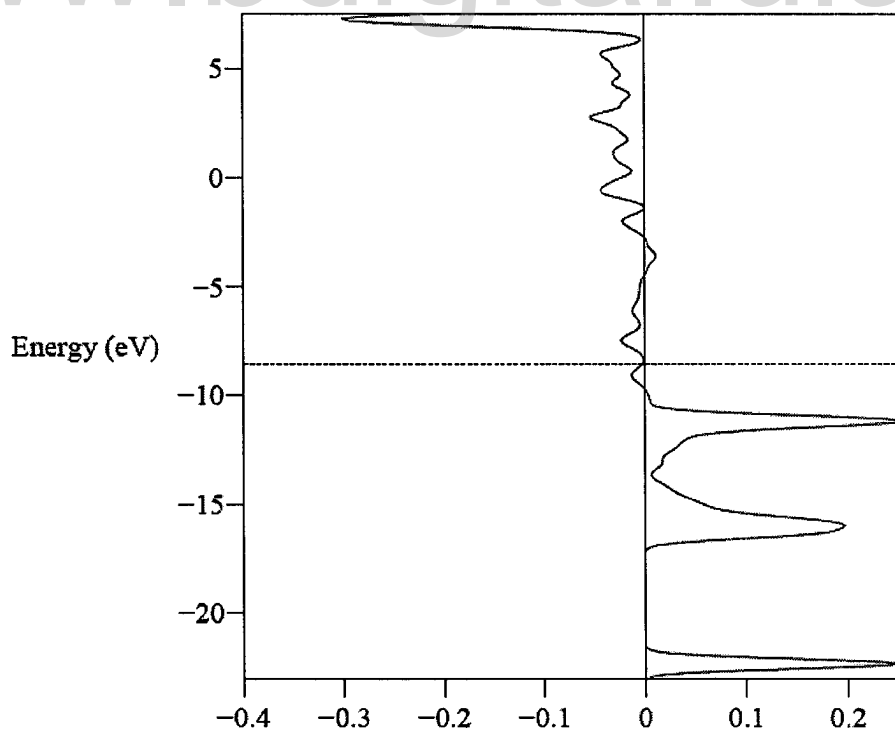


fig.24 Curva SOOP entre S y átomos de Au(primeros vecinos), sistema S^H-Au(111)
Arreglo $\sqrt{3}x\sqrt{3}R30^\circ$ en los huecos fcc

3.2.4 Sistemas tiourea/Ag(100), tiourea/Au(100), S⁻CH₃/Ag(100) y SCH₃/Au(100):

En la tabla VI se muestra los valores de la energía, carga y SOOP obtenidos, para la interacción de la tiourea con Ag(100) y Au(100) y en un arreglo (2x2)_p respectivamente. En el caso de la interacción de la tiourea con la superficie de plata, se encuentra que el sitio de adsorción más estable es “entre dos átomos” y el menos estable es “sobre el átomo”, la estabilidad del sistema aumenta en el orden: “entre dos átomos” > “hueco” (de cuatro centros) > “sobre el átomo”. En la fig. 25 se muestra la gráfica de energía vs. distancia correspondiente, en ella se observa que el caso que la molécula yace sobre el átomo, no se encuentra un mínimo para la energía, cuando se varía la distancia S-sustrato. Los valores reportados en la tabla VI fueron calculados en los mínimos de energía (1Å) para los casos “entre dos átomos” y “hueco”, y en caso “sobre el átomo” a una distancia promedio. Volviendo al análisis de la tabla, encontramos que hay una probabilidad de que la molécula transite entre los sitios de adsorción “entre dos átomos” y “hueco” debido a que la diferencia de energía es de 0.6ev. Los valores de la carga nos señalan que el átomo de azufre cede electrones a la superficie cuando la molécula interacciona con ésta, esto ocurre en todos los sitios de adsorción, mayor en el caso “sobre el átomo” (0.68e⁻). Los valores de SOOP por su parte, nos indican que las interacciones más preponderantes son las de la molécula con sus primeros vecinos. Las interacciones de la molécula con sus segundos vecino son pequeñas, sobre todo en el caso en que las moléculas se encuentran en los sitios “huecos” (además que son antienlazantes), disminuyendo en el orden “hueco” < “entre dos átomos” < “sobre el átomo”. Esto es así ya que la distancia que separa la molécula de los átomos de Ag (segundos vecinos) aumenta en el orden “hueco” > “entre dos átomos” > “sobre el átomo”, como se puede evidenciar de la fig. 3. La adsorción de molécula sobre la superficie se halla poco influenciada por la subsuperficie, dado que las interacciones orbitales entre S y los átomos de la segunda capa son despreciables. De manera que el enlace entre S-superficie viene dado principalmente por las interacciones entre átomos de Ag (primeros vecinos) y el S. En las figs. 26 y 27 se muestra para el sistema que estamos considerando y en el caso de adsorción en los sitios “sobre el átomo”, la gráficas de DOS y SOOP respectivamente. En la fig. 26 la curva punteada corresponde a la DOS proyectada en la superficie y la de trazo a la proyectada en la molécula. Un análisis de estas curvas nos revela la interacción del LUMO con la banda 5sp formando estados localizados enlazantes, ubicados entre -7ev y -8ev aproximadamente. También muestran la interacción del HOMO y los O.M: -12.3ev y -12.4ev respectivamente, con la banda d formando estados enlazantes que se ubican

entre -12.5ev y -14ev aproximadamente. También muestran las interacciones débiles de otros O.M de energía menores con la banda d que se puede percibir por la pequeña o nula contribución de la superficie a estos picos, ver fig. 26. Estos estados se localizan prácticamente en la molécula. Cuando la molécula se adsorbe sobre el átomo hay una mayor superposición entre los orbitales de valencia del S y los correspondiente a la superficie, ya que el O.M. se ubica directamente debajo del O.A. del átomo de la superficie, cosa que no ocurre en los sitios de adsorción “entre dos átomos” por ejemplo, esto explica que halla una mayor transferencia de carga cuando estos orbitales interaccionan en el modo “sobre el átomo”.

Los estados ubicados cerca del nivel de Fermi son los responsable del enlace molécula-superficie. De manera que, el enlace es producto de las interacciones: LUMO-banda sp, HOMO-banda d y O.M. (-12.3ev y -12.4ev)-banda d. El carácter del enlace es entre π y σ .

En el caso de la interacción de la tiourea con Au(100) los valores de energía, ver tabla VI, nos muestra que el sistema es más estable “sobre el átomo” y la estabilidad aumenta en el orden “sobre el átomo” > “hueco” > “entre dos átomos”. Es posible que la molécula transite entre los sitios “sobre el átomo” y “hueco”. Los valores de carga nos indican que la adsorción se hace mediante una transferencia de electrones del átomo S hacia la superficie, siendo mayor la transferencia que en el caso de la tiourea sobre la superficie de plata. Los valores de SOOP señalan que el enlace S-sustrato se hace mediante la interacción principalmente de S con los átomos de Au a primeros vecinos. En cuanto el orden de enlace es mayor en tiourea/Au(100) que en tiourea/Ag(100). En la fig.28 y 29 se muestra las curvas de DOS y SOOP respectivamente para el sistema tiourea/Au(100). Un análisis de estas curvas en los diferentes sitios de adsorción nos revela que las principales interacciones orbitales responsables del enlace S-sustrato son las mismas que las señaladas para el sistema tiourea/Au(111) en el mismo arreglo. Excepto que el HOMO en el primer caso, también interacciona con la banda d. Se concluye que la naturaleza del enlace es entre π y σ .

Si comparamos los resultados obtenidos del estudio de la adsorción de la tiourea sobre Ag(111) y Au(111) en un arreglo (2x2)p, ver tabla II, con los obtenidos del estudio de los casos discutidos, ver tabla VI, así como las curvas de energía vs distancia (aquí sólo se muestran las correspondiente a la adsorción de la tiourea sobre Ag(111) y Ag(100), figuras 11 y 25 respectivamente), encontramos lo siguiente: primero, que la molécula se adsorbe a una distancia mayor del sustrato en los casos Ag(111)/Au(111) y hay una menor transferencia de electrones de la molécula hacia la superficie. Segundo, las interacciones orbitales a segundo vecinos entre S y los átomos de la superficie son mas fuertes que en los casos

Ag(100)/Au(100). Esto se debe a que la distancia entre la tiourea y los átomos de la superficie (segundos vecinos) son más cortas en Ag(111)/Au(111). Tercero, las interacciones de S con la segunda capa de átomos es mayor en Ag(100)/Au(100) que en Ag(111)/Au(111) y esto se debe fundamentalmente a que la superficie en la dirección (100) es una estructura más abierta, ya que los intersticios dejados por los átomos en contacto son mayores que en una superficie en la dirección (111). Lo dicho anteriormente se resume en la tabla VII.

En la tabla VIII se muestra los valores de la energía, carga y SOOP para el caso de la interacción del metanotiolato (S^-CH_3) con Ag(100) y Au(100). Como lo indican los valores de la energía y el SOOP el sistema es más estable cuando el S^-CH_3 se adsorbe sobre superficie de oro y las interacciones son más fuertes en los diferentes sitios de adsorción que en el caso que el S^-CH_3 se adsorbe sobre superficie de plata, como lo señalan los valores de carga transferida. La interacción del S^-CH_3 con la superficie de plata en los diferentes sitios de adsorción, no produce un mínimo en la energía cuando se varía la distancia S-sustrato. En el caso de la interacción del S^-CH_3 con Au(100), la estabilidad del sistema aumenta en el orden: “entre dos átomos” > “sobre el átomo” > “hueco (de 4 centros)” y es viable que la molécula se mueva entre estos sitios de adsorción dado la similitud en los valores de la energía.

En la fig. 30 y 31 se muestran las gráficas de DOS y SOOP para el sistema $\text{S}^-\text{CH}_3/\text{Ag}(100)$ respectivamente, y para el caso que el metanotiolato se encuentra adsorbido en los huecos. Ellas muestran que las interacciones S-átomos de Ag más importantes, son las del HOMO y el O.M. de energía -12.8ev con la banda 4d. Se puede concluir que la naturaleza del enlace es entre σ y π . En las figs. 32 y 33 se presentan las curvas de DOS y SOOP respectivamente, para el sistema $\text{S}^-\text{CH}_3/\text{Au}(100)$. En este caso el HOMO y el O.M. de energía -12.8ev interaccionan también con la banda sp. Por otra parte, se observa la interacción del O.M ubicado a -15.59ev con la banda 5d. De manera que el carácter del enlace es entre π y σ . Finalmente en cuanto a los resultados del estudio de la adsorción del tiolato sobre superficie de plata y oro, encontramos que esta molécula se comporta de manera similar al S^-CH_3 , por tal razón no se discuten en este trabajo.

Tabla VI: Valores de la energía promedio, carga atómica y SOOP para la interacción de la tiourea con la superficie de oro y plata

superficie	arreglo	Sitios de adsorción	$E_p(\text{ev})$	Carga atómica promedio	SOOP S-Ag (1eros y 2dos vecinos a S)	SOOP S-Ag (átomos de la 2da capa)	SOOP S-Ag total
Ag(100)	(2x2)p	sobre el átomo	no hay mínimo	S = +0.683	+1.654 (+0.111) ^a	-0.018	+1.747
		entre dos átomos	-8.504	S = +0.411	+1.550 (+0.015)	-0.029	+1.536
		hueco de 4 centros	-7.890	S = +0.457	+1.531 (-0.008)	-0.029	+1.494
Au(100)	(2x2)p	sobre el átomo	-6.127	S = +2.030	+1.581 (+0.129)	-0.020	+1.690
		entre dos átomos	-2.368	S = +1.557	+1.524 (+0.029)	-0.016	+1.537
		hueco de 4 centros	-5.759	S = +1.394	+1.533 (-0.005)	-0.020	+1.508

^a Interacción S-segundos vecinos

Curvas de energía vs. distancia
Adsorción de la tiourea sobre Ag(100), arreglo (2x2)p

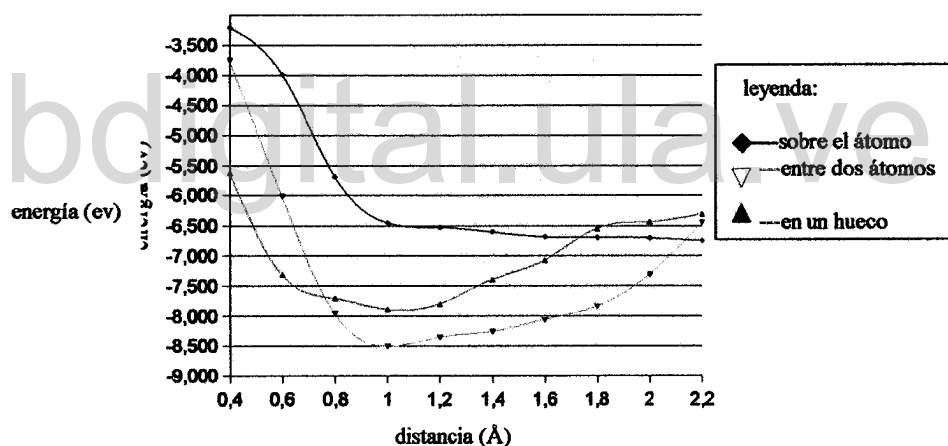


fig. 25

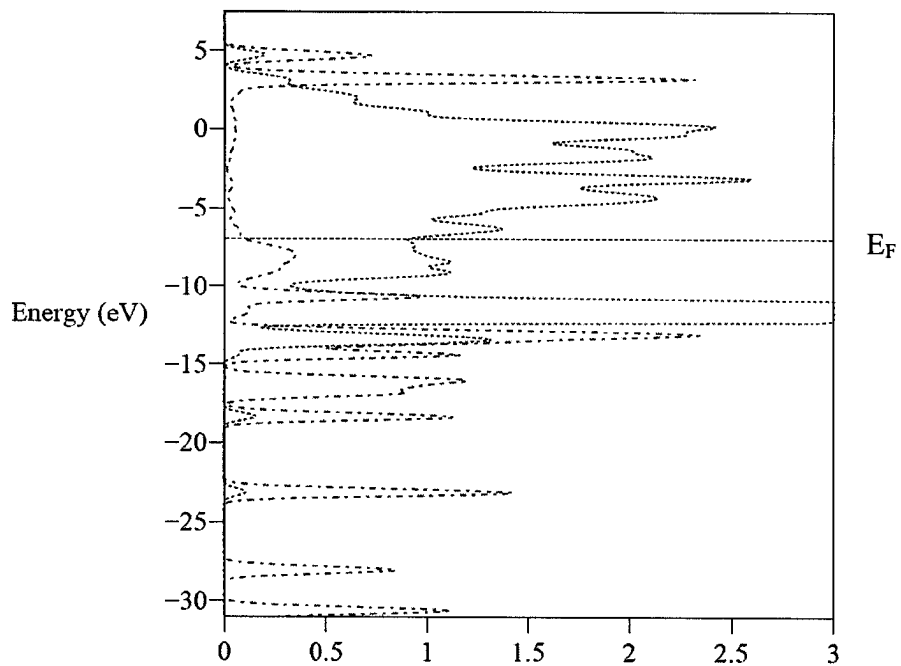


fig.26 DOS proyectada en la superficie y en la molécula, sistema tiourea/Ag(100)
Arreglo (2x2)p en los sitios de adsorción “sobre el átomo”

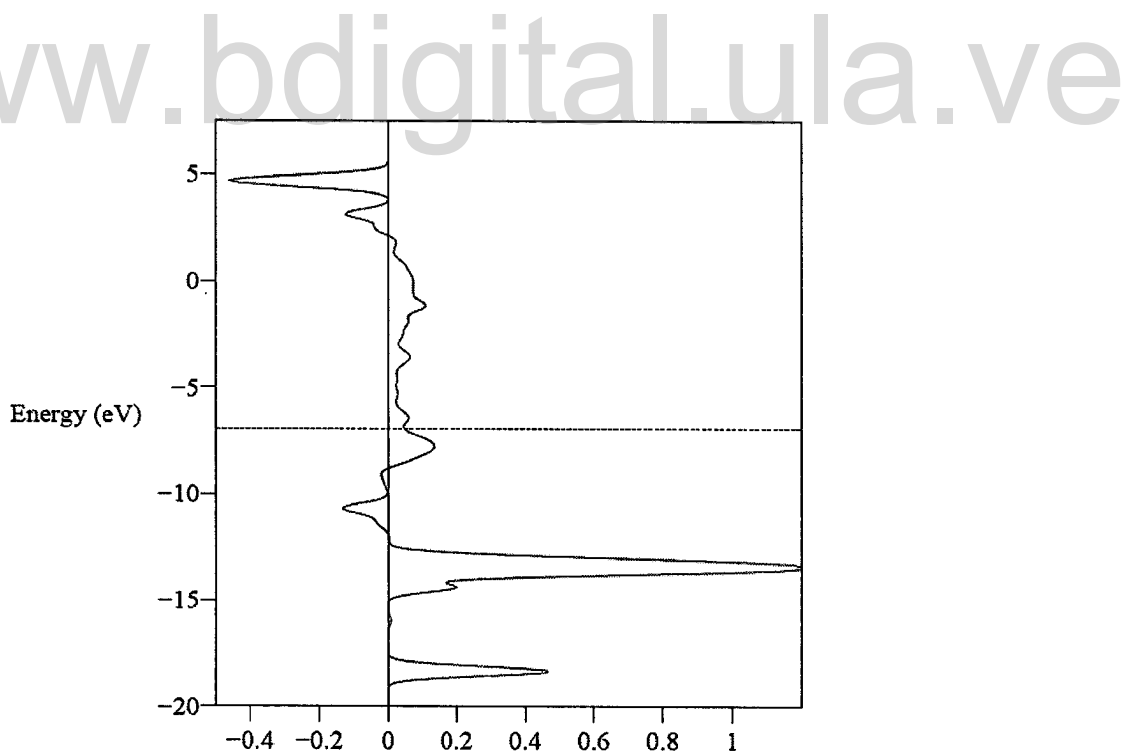


fig.27 Curva SOOP entre S y los átomos de Ag(primeros vecinos), sistema tiourea/Ag(100)
Arreglo (2x2)p en los sitios de adsorción “sobre el átomo”

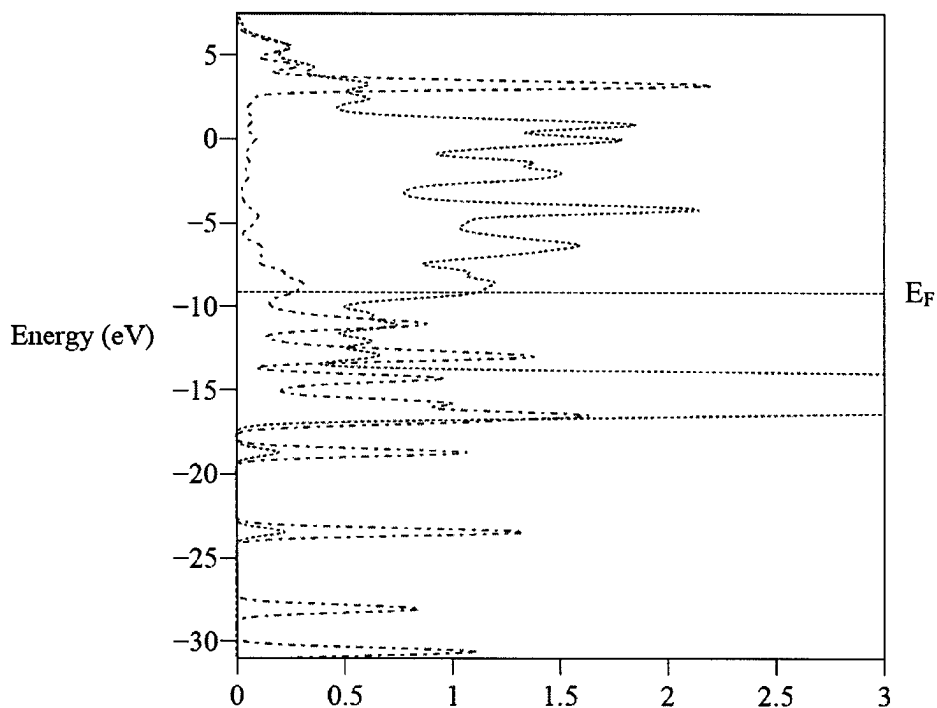


fig.28 DOS proyectada en la superficie y en la molécula, sistema tiourea/Au(100)
Arreglo (2x2)p en los sitios de adsorción “sobre el átomo”

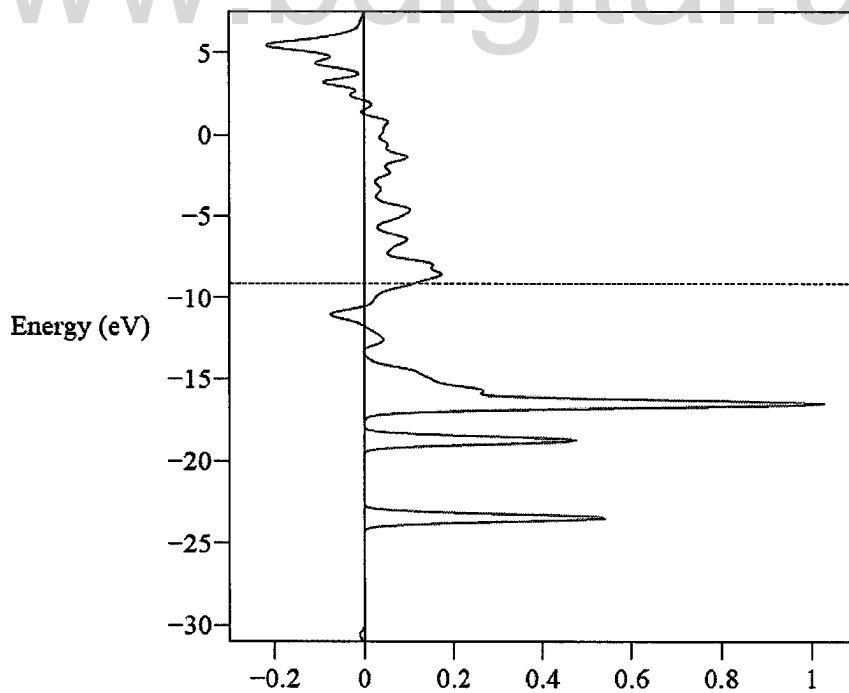


fig.29 Curva SOOP entre S y los átomos de Au(primeros vecinos), sistema tiourea/Au(100)
Arreglo (2x2)p en los sitios de adsorción “sobre el átomo”

Tabla VII Análisis comparativo entre los sistemas Ag(111)/Au(111) y los sistemas Ag(100)/Au(100).

Molécula	superficie	arreglo	distancia molécula-sustrato	transferencia de carga	interacciones a 2do vecinos entre S-átomos de la superficie	interacciones entre S-átomos de la subsuperficie
tiourea	Ag(111) Au(111)	(2x2)p	+	-	+	-
	Ag(100) Au(100)		-	+	-	+

Tabla VIII: Valores de la energía promedio, carga atómica y SOOP para la interacción del S-CH₃ con la superficie de oro y plata

superficie	arreglo	Sitios de adsorción	$E_p(eV)$	Carga atómica promedio	SOOP S-Ag (1eros y 2dos vecinos a S)	SOOP S-Ag (átomos de la 2da capa)	SOOP S-Ag total
Ag(100)	(2x2)p	sobre el átomo	no hay mínimo	S = +0.455	+0.595 (-0.010) ^a	-0.00455	+0.580
		entre dos átomos	no hay mínimo	S = +0.460	+0.561 (-0.014)	-0.00557	+0.541
		hueco de 4 centros	no hay mínimo	S = +0.563	+0.355 (-0.003)	-0.00699	+0.345
Au(100)		sobre el átomo	-14.779	S = +1.678	+1.480 (-0.178)	-0.00417	+1.298
		entre dos átomos	-15.993	S = +1.395	+1.796 (+0.073)	-0.01480	+1.854
		hueco de 4 centros	-14.512	S = +1.416	+1.964 (-0.009)	-0.01265	+1.942

^a Interacción S-segundos vecinos

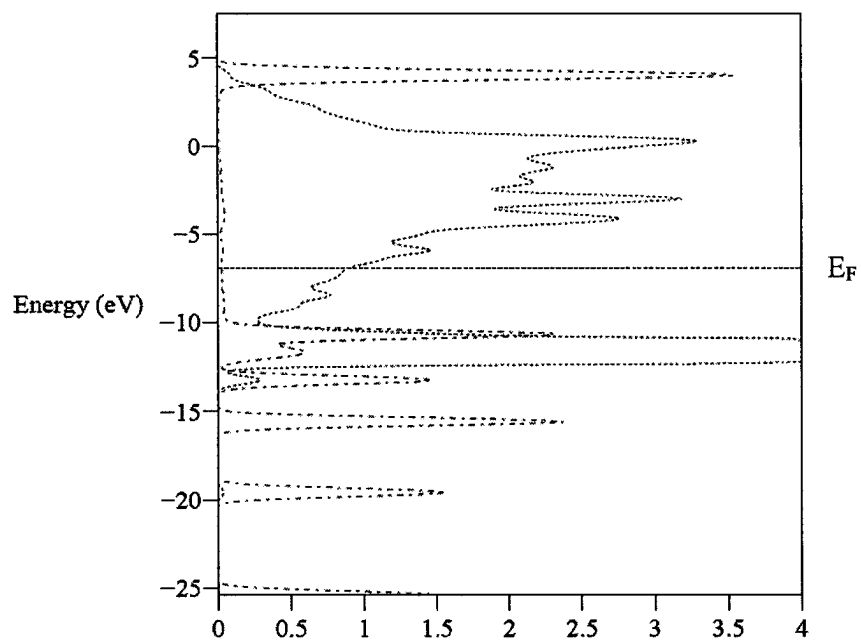


fig.30 DOS proyectada en la superficie y en la molécula, sistema S*CH₃/Ag(100)
Arreglo (2x2)p en los huecos de 4 centros

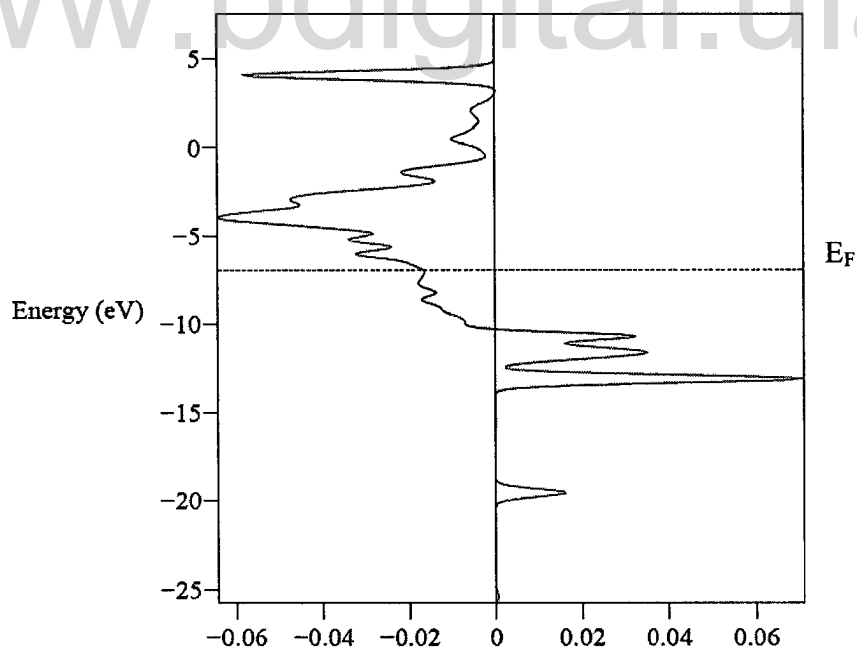


fig.31 Curva SOOP entre S y átomos de Ag (primeros vecinos), sistema S*CH₃/Ag(100)
Arreglo (2x2)p en los huecos de 4 centros

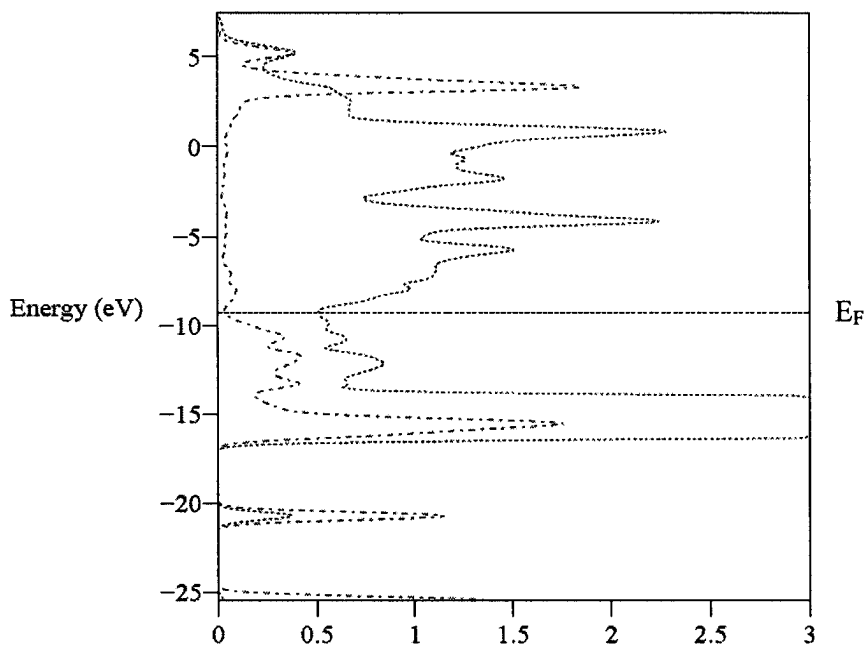


fig.32 DOS proyectada en la superficie y en la molécula, sistema S*CH₃/Au(100)
Arreglo (2x2)_p en los huecos de 4 centros

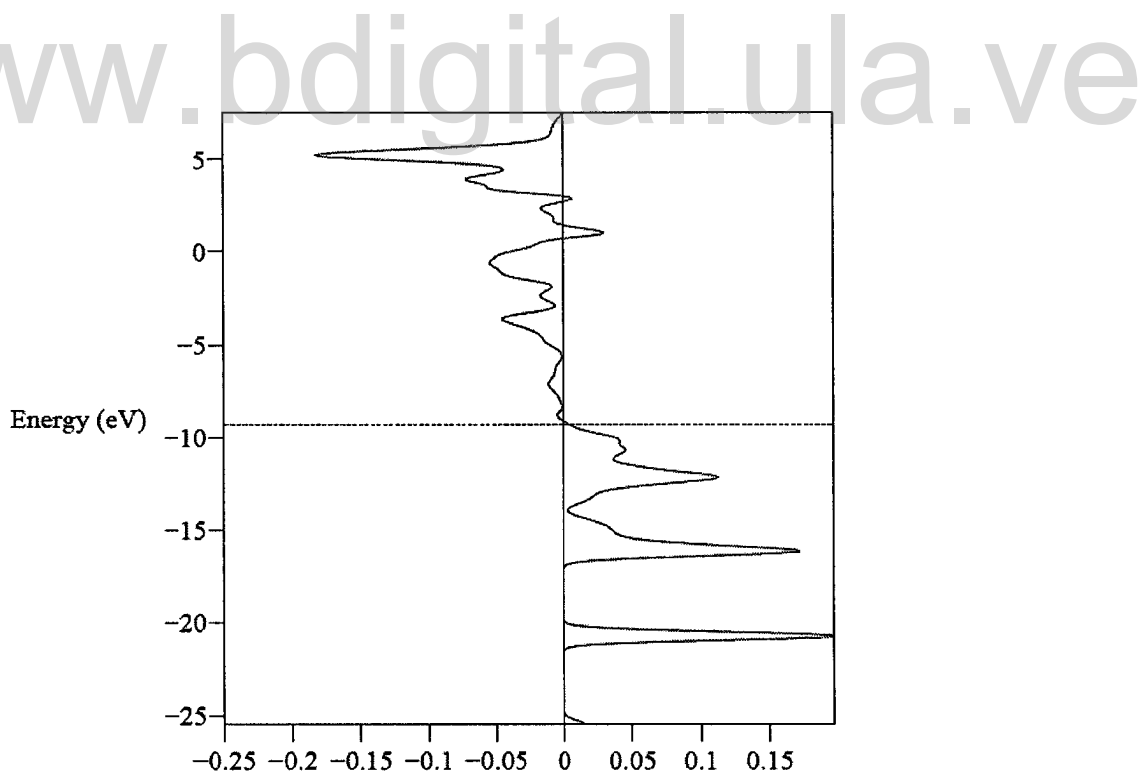


fig.33 Curva SOOP entre S y átomos de Au (primeros vecinos), sistema S*CH₃/Au(100)
Arreglo (2x2)_p en los huecos de 4 centros

Conclusiones:

A continuación en las tablas 1 y 2 se resume parte de los resultados del estudio de la adsorción de la tiourea y del S⁻H sobre Ag(111) y Au(111), respectivamente. En la tabla 3 los correspondientes al estudio de la adsorción de la tiourea y del S⁻CH₃ sobre Ag(100) y Au(100).

Tabla 1	arreglo	los sitios de adsorción más estable aumentan en el orden	orden de enlace	posibilidad de difundir entre sitios de adsorción
sistema				
tiourea/Ag(111)	(2x2)p	hueco (fcc > hcp) > entre dos átomos > sobre el átomo	mayor en tiourea/Ag(111)	hueco (fcc, hcp) \rightleftarrows entre dos átomos
tiourea/Au(111)		hueco (hcp > fcc) > entre dos átomos > sobre el átomo		
tiourea/Ag(111)	$\sqrt{3}x\sqrt{3}R30^\circ$	entre dos átomos > sobre el átomo > hueco (fcc > hcp)	mayor en tiourea/Au(111)	hueco (fcc \rightleftarrows hcp)
tiourea/Au(111)		entre dos átomos > hueco (fcc > hcp) > sobre el átomo		

Tabla 2	arreglo	los sitios de adsorción más estable aumentan en el orden	orden de enlace	posibilidad de difundir entre sitios de adsorción
sistema				
S ⁻ H/Ag(111)	(2x2)p	entre dos átomos > hueco (hcp > fcc) > sobre el átomo	mayor en S ⁻ H/Au(111)	hueco (fcc, hcp) \rightleftarrows entre dos átomos
S ⁻ H/Au(111)		hueco (hcp > fcc) > sobre el átomo > entre dos átomos		
S ⁻ H/Ag(111)	$\sqrt{3}x\sqrt{3}R30^\circ$	hueco (fcc > hcp) > entre dos átomos > sobre el átomo	-----	hueco (fcc, hcp) \rightleftarrows entre dos átomos
S ⁻ H/Au(111)		hueco (fcc > hcp) > entre dos átomos > sobre el átomo		

Tabla 3	arreglo	los sitios de adsorción más estable aumentan en el orden	orden de enlace	posibilidad de difundir entre sitios de adsorción
tiourea/Ag(100)	(2x2)p	entre dos átomos > hueco (de 4 centros) > sobre el átomo	mayor en tiourea/Au(100)	entre dos átomos → hueco ←
tiourea/Au(100)		sobre el átomo > hueco (de 4 centros) >		sobre el átomo ← hueco
S ⁻ CH ₃ /Ag(100)	(2x2)p	no se sabe	mayor en tiourea/Au(100)	-----
S ⁻ CH ₃ /Au(100)		entre dos átomos > sobre el átomo > hueco (de 4 centros)		entre dos átomos → ← hueco ← sobre el átomo

Por otra parte se encuentra que:

1. Las moléculas S⁻H y S⁻CH₃ se comportan de manera similar pero diferente a la tiourea, cuando se adsorben sobre superficie de oro y plata.
2. Los huecos (hcp y fcc) en Ag(111) y Au(111) son similares en energía, dado que los átomos de la segunda capa tienen poca influencia sobre la interacción S-superficie.
3. En todo los problemas estudiados, la interacción se hace mediante una transferencia de carga desde S hacia la superficie, siendo mayor hacia Au(111) y en Au(100).
4. En cuanto a la naturaleza del enlace S-sustrato en los diferentes sitios de adsorción, encontramos que en el caso de la tiourea y del S⁻CH₃ adsorbidos en Ag(111)/Au(111) y en Ag(100)/Au(100), es de tipo σ y π . Mientras que en el caso del S⁻H sobre Ag(111)/Ag(100), es de carácter π , y sobre Au(111)/Au(100) es de carácter σ y π .

5. Del análisis comparativo entre los resultados del estudio de adsorción de la tiourea sobre Ag(111)/Au(111) con los que resulta de la adsorción de esta molécula sobre Ag(100)/Au(100), se concluye lo siguiente:
- a) La molécula se adsorbe a una distancia mayor del sustrato en los casos Ag(111)/Au(111) que en los casos Ag(100)/Au(100).
 - b) La transferencia de carga desde S hacia la superficie es mayor en los casos Ag(100)/Au(100) que en los casos Ag(111)/Au(111).
 - c) Las interacciones orbitales a segundos vecinos entre S y los átomos de la superficie son más fuerte en los casos Ag(111)/Au(111) que en los casos Ag(100)/Au(100).
 - d) Las interacciones de S con la segunda capa de átomos es mayor en Ag(100)/Au(100) que en Ag(111)/Au(111).

www.bdigital.ula.ve

Referencias bibliográficas

1. Ulman, A. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533.
2. Tachibana M.; Yoshizawa K.; Ogawa A.; Fujimoto H. and Hoffmann R. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 12736.
3. Sellers, H.; Ulman, A.; Shnidman, Y.; Eilers, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9389.
4. Dubois, L. H.; Zegarski, B. R.; Nuzzo, R. G. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 678.
5. Strong, L.; Whitesides, G. M. *Langmuir* **1988**, *4*, 546.
6. Chidsey, C. E. D.; Loiacono, D. N. *Langmuir* **1990**, *6*, 709.
7. Chidsey, C. E. D.; Liu, G. -Y.; Rowntree, Y. P.; Scoles, G. *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 4421.
8. Alves, C. A.; Smith, E. L.; Porter, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1222.
9. Fenter, P.; Eisenberger, P.; Liang, K. S. *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *70*, 2447.
10. Camillone, N.; Chidsey, C. E. D.; Liu, G. -Y.; Scoles, G. *J. Phys. Chem.* **1993**, *98*, 3503.
11. Poirier, G. E.; Tarlov, M. J. *Langmuir* **1994**, *10*, 2859.
12. Poirier, G. E.; Tarlov, M. J.; Rushneier, H. E.; *Langmuir* **1994**, *10*, 3383.
13. Dhirani, A.; Hines, M. A.; Fisher, A. J.; Ismail, O.; Guyot-Sionnest, P. *Langmuir* **1995**, *11*, 2609.
14. Shnidman, Y.; Ulman, A.; Eilers, J. E. *Langmuir* **1993**, *9*, 1071.
15. Canadell E. and Whangbo M. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 965.
16. Davidov A. S. *Teoría del Sólido*, MIR Moscú, **1981**.
17. Mckelvey J. *Física del estado Sólido y de Semiconductores*, Limusa, **1976**.
18. Albright T., et. al, *Orbital Interactions in chemistry*, New York John Wiley & Sons, **1985**.
19. Hoffmann R. *Solid and Surface. A Chemist's View of Bonding in Extended Structures*. VCH Publishers Inc., **1988**.
20. Tachibana M, Yoshizawa K., Ogawa A., Fujimoto H. and Hoffmann R. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 12727.
21. Landrum, G. A.; Glassey, W. V. *YAEHMOP: Yet Another extended Hückel Molecular Orbital Package*; Cornell University: Ithaca, New York, 1995, disponible en la página web <http://sourceforge.net/projects/yaehmop>.