

**ESTUDIO DE CLÚSTERES DE COBRE ( $Cu_N$  N=2-5) COMO ALMACENADORES DE  
CO<sub>2</sub> USANDO MÉTODOS DE PRIMEROS PRINCIPIOS**



**WILMER NUÑEZ DE LOS REYES**

**Estudiante de pregrado del programa de Química**

**Director**

**LUIS ARTURO ALCALÁ VARILLA**

**Dr. en Ciencias Físicas**

**Co-Director**

**DAIRO ENRIQUE PÉREZ SOTELO**

**MSc. Ciencias Químicas**

**UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA  
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
MONTERÍA – CÓRDOBA**

**2020**

**ESTUDIO DE CLÚSTERES DE COBRE ( $Cu_N$  N=2-5) COMO ALMACENADORES DE  
CO<sub>2</sub> USANDO MÉTODOS DE PRIMEROS PRINCIPIOS**

**WILMER NUÑEZ DE LOS REYES**

**Estudiante de pregrado del programa de Química**

**TRABAJO DE GRADO**

**Propuesta de trabajo de grado presentada como requisito para optar al título de  
Químico**

**Director**

**LUIS ARTURO ALCALÁ VARILLA**

**Dr. en Ciencias Físicas**

**Co-Director**

**DAIRO ENRIQUE PÉREZ SOTELO**

**MSc. Ciencias Químicas**

**UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA  
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
MONTERIA - CÓRDOBA**

**2020**

## **DEDICATORIA**

A Dios por mostrarme todo su amor y la luz de su espíritu santo. A mis padres, a quien le debo mis metas personales y académicas, a mis hermanos por brindarme todo su apoyo, a mi princesa por dejarme ser el rey de su corazón y a mis pequeñitos por la paciencia que me han enseñado.

## **AGRADECIMIENTOS**

- A mis padres Luz Aidet y Libardo quienes con su amor, paciencia, liderazgo y esfuerzo me han levantado en sus hombros para ver hoy un sueño más cumplido, gracias por plantar en mi esa semilla de esfuerzo y valentía para seguir adelante, de no temer a las situaciones difíciles de la vida porque el rey del universo está conmigo, Jehová comandante celestial de los ejércitos.
- A mis hermanos Leider Enrique, Ericka Patricia, William David y Mati por todo el amor y cariño incondicional durante este largo proceso de formación profesional y humanística, gracias por estar conmigo en todo momento.
- A mis directores de tesis: Dr. Luis Arturo Alcalá Varilla Y Dairo Enrique Pérez Sotelo.
- Al Departamento de Química y Física de la Universidad de Córdoba.
- A mis amigos quienes me ayudaron cuando más los necesite, por extender su mano en momentos difíciles, mil gracias amigos y amigas. Aunque siempre fui un poco reservado, los llevo en mi corazón. Carlos Madera, verdaderas risas locas hemos compartido en este largo proceso de altos y bajos.
- Finalmente quiero dedicar esta tesis a mi Princesa quien con su amor y cariño me ha mostrado la verdad en cristo Jesús y toda la entrega de su corazón.

## CONTENIDO

	Pág.
AGRADECIMIENTOS .....	4
1. ANTECEDENTES .....	8
2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....	12
3. JUSTIFICACIÓN .....	14
4. OBJETIVOS .....	16
4.1 OBJETIVO GENERAL .....	16
4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICO .....	16
5. MARCO TEÓRICO .....	17
5.1 ESTRUCTURA Y ESTABILIDAD DE CLÚSTERES DE COBRE ( $\text{Cu}_N$ ) .....	17
5.2 CONFIGURACIÓN ELECTRÓNICA Y CARACTERÍSTICAS DE UNIÓN DE $\text{CO}_2$ ADSORBIDO EN CLÚSTER DE $\text{Cu}_N$ ( $N = 7-13$ y $19$ ) .....	19
5.3 TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD .....	22
5.3.1 Densidad Electrónica .....	23
5.3.2 Modelo de Thomas y Fermi .....	24
5.3.3 Teoremas de Hohenberg y Kohn .....	25
5.3.4 Pseudopotencial .....	27
5.3.5 El código Quantum-ESPRESSO .....	28
6. METODOLOGÍA .....	29
7. RESULTADOS .....	30
7.1 Métodos Computacionales .....	30
7.2 Estudio de convergencia de la energía de corte .....	31
7.3 Estudio de Convergencia del tamaño de la celda unidad .....	32
7.5 Adsorción de $\text{CO}_2$ por Clústeres de cobre $\text{Cu}_N$ $N = 2 - 5$ .....	40
7.5.1 Discusión estructural: (GGA + U) .....	42
7.5.2 Discusión estructural: (GGA + U + Spín + vdW) .....	53
7.5.3 Discusión electrónica: (GGA + U + Spín + vdW) .....	55

7.5.4 Graficas de densidad de estados: (GGA + U + Spín + vdW) para <i>CuN</i> y <i>CuN/CO2</i> .....	62
8. CONCLUSIONES.....	67
REFERENCIAS.....	69



## 1. ANTECEDENTES

**A first principles study of water dissociation on small copper clusters.** Se estudió la adsorción del agua sobre cobre como forma de disociación, que limita los pasos de la velocidad de reacción de sistemas aguas-gas (WGS), encontrando que los átomos de cobre se dispersan uniformemente del catalizador recién segregado para formar clústeres bajo condiciones de funcionamiento de WGS. Los hallazgos muestran que las moléculas de agua se adsorben en los clústeres de forma secuencial hasta la saturación total en que se imposibilita el contacto directo de agua y cobre. La adsorción es impulsada principalmente por la superposición entre el orbital p del átomo de O ocupado por el par solitario y los orbitales 3d de cobre, desde los cuales se promueve una carga fraccional al orbital 4s para acomodar la transferencia de carga del agua, lo cual hizo discutir las similitudes entre la disociación del agua en los clústeres de cobre y en las superficies cristalinas de cobre [1].

**First principles studies on the growth of small Cu clusters and the dissociative chemisorption of H<sub>2</sub>.** Se estudiaron sistemáticamente utilizando la teoría funcional de densidad bajo la aproximación de gradiente generalizada el crecimiento secuencial de pequeños clústeres de cobre de hasta 15 átomos y la quimisorción disociativa de H<sub>2</sub> en los clústeres de energía mínima. Entre sus resultados encuentran que los pequeños clústeres de cobre crecen adoptando una vía de crecimiento triangular y que, a su vez, las disposiciones estructurales de la bipirámide del pentágono se ven fuertemente favorecidas energéticamente en el crecimiento y la nueva adición en el clúster se produce preferiblemente en un sitio donde el átomo es capaz de interactuar con más átomos adyacentes [2].

**A density functional study of small copper clusters: Cu<sub>n</sub> (n ≤ 5).** Se han realizado cálculos de funcionales de densidad para pequeños clústeres de cobre, Cu<sub>n</sub> (n ≤ 5), utilizando la combinación lineal de enfoque de teoría funcional de densidad de orbitales de tipo Gaussiano (LCGTO-DFT). Los cálculos fueron para todos los electrones y se utilizaron funciones locales y no locales. Para cada caso, tanto de sistemas neutros como cargados, se han considerado varios isómeros para



determinar las estructuras de energía más bajas. El efecto Jahn – Teller en  $\text{Cu}_3$  y  $\text{Cu}_4$  ha sido examinado en detalle. Las longitudes de enlace, las geometrías de equilibrio, las frecuencias armónicas, los potenciales de ionización adiabáticos y verticales, las afinidades adiabáticas de los electrones y las energías de unión están razonablemente de acuerdo con los datos experimentales, así como con otros resultados teóricos [3].

**A merged copper (I/II) cluster isolated from Glaser coupling.** Se construyó un clúster de valencia mixta protegido por macrociclo  $[(\text{tBuC}\equiv\text{CCu}^{\text{I}})_3-(\mu_2\text{-OH})-\text{Cu}^{\text{II}}]$  mediante la fusión de un grupo de acetiluro de cobre con un resto cobre-oxígeno formado en el acoplamiento Glaser. Se encontró que este clúster combinado de Cu(I/II) muestra una capacidad de oxidación notablemente fuerte, cuyo potencial de reducción se encuentra entre los más positivos para Cu(II) e incluso comparable con algunas especies de Cu(III). Este estudio sobre clúster de metales formados in situ abre una amplia perspectiva para estudios mecanicistas de reacciones catalíticas basadas en Cu [4].

**Insights into the structures and electronic properties of  $\text{Cu}_{n+1}^{\mu}$  and  $\text{Cu}_n\text{S}^{\mu}$  ( $n = 1-12$ ;  $\mu = 0, \pm 1$ ) clusters.** Consideraron el dopaje como el método más eficiente para modificar la configuración electrónica y las propiedades de un clúster, tienen en cuenta que Cu y S poseen uno y seis electrones de valencia, respectivamente, se espera que los clústeres de Cu dopados con S con un número par de electrones de valencia sean más estables que aquellos con un número impar de electrones. Al utilizar el método CALYPSO basado en inteligencia de enjambre en la predicción estructural de cristales, se exploró las estructuras de los clústeres  $\text{Cu}_{n+1}$  y  $\text{Cu}_n$  neutros y cargados ( $n = 1-12$ ). Por tanto, mediante cálculos de primeros principios con teoría funcional de la densidad se investigaron sistemáticamente las propiedades electrónicas de las estructuras de energía más bajas. Los resultados mostraron que los clústeres con un recuento de valencia de 2, 8 y 12 parecen ser números mágicos con mayor estabilidad. Además, se han discutido y comparado varias propiedades relacionadas con la geometría con los resultados disponibles en la literatura [5].

**Molecular structure and bonding of copper cluster monocarbonyls  $\text{Cu}_n\text{CO}$  ( $n = 1-9$ ).** Se estudió unión de CO en pequeños clústeres de cobre neutro,  $\text{Cu}_n$  ( $n = 1-9$ ). Las estructuras moleculares y los descriptores de reactividad de los grupos de cobre se calculan y analizan. Los

resultados muestran que las funciones condensadas de Fukui y la teoría orbital molecular de frontera son herramientas útiles para predecir la selectividad de la adsorción de CO en estos pequeños clústeres. Para obtener más información sobre la unión de CO al clúster de cobre, se realiza un análisis de descomposición de energía de la energía de unión de CO. La simetría de  $C_s$  de las agrupaciones de  $Cu_nCO$  formados ( $n= 1-8$ ) permite la separación entre los términos de interacción orbital correspondientes a donación y donación inversa. Se encuentra que, energéticamente, la donación es dos veces más importante que la donación retrógrada [6].

**Structures of  $Cu_n^+$  ( $n = 3-10$ ) clusters obtained by infrared action spectroscopy.** Realizaron estudios de la estructura de los clústeres de cobre catiónico a través de la espectroscopía de fotodisociación infrarroja (IR) de los complejos  $Cu_n^+ -Ar_m$ . Las estructuras de  $Cu_n^+$  ( $n = 3-10$ ) se asignan inequívocamente en base a la comparación de espectros IR experimentales en el rango espectral de  $70-280\text{ cm}^{-1}$  con espectros calculados usando teoría funcional de la densidad. Mientras que  $Cu_3^+$  y  $Cu_4^+$  son planos, a partir de  $n = 5$ , los clústeres  $Cu_n^+$  adoptan estructuras 3D. Cada tamaño de clúster sucesivo está compuesto por su predecesor con un solo átomo adsorbido en la cara, lo que evidencia un crecimiento gradual [7].

**The interaction of atomic oxygen with small copper clusters: a theoretical approach.** Se realizó un estudio teórico de la adsorción de oxígeno atómico en pequeños clústeres de  $Cu_n$  ( $n=8$ ) utilizando métodos funcionales de densidad. El sistema cobre-oxígeno es importante para comprender el mecanismo de oxidación del oxígeno catalizado por el cobre. Se encuentra que la reactividad del oxígeno depende en gran medida del tamaño de los clústeres de cobre y  $Cu_n$ , y que rara vez presenta la reactividad más alta. La energía de adsorción tiene valores de 37 a 93 kcal / mol. En general, en clústeres con un número par de átomos, la adsorción de oxígeno se lleva a cabo en un sitio de tipo superior, por otro lado, en clústeres con un número impar de átomos, la adsorción se lleva a cabo en sitios altamente coordinados. En comparación con los clústeres de  $Cu_n$  expuestos, la estabilidad relativa del clúster de cobre bajo adsorción de oxígeno no se ve afectada en gran medida, exhibiendo solo pequeñas modificaciones en la estructura del clúster. Efectos electrónicos y simétricos vistos para gobernar el proceso de adsorción de oxígeno [8].

**Theoretical study of the interaction of molecular oxygen with copper clusters.** Se utilizó un nuevo método basado en la teoría orbital de frontera para investigar el sitio de unión del oxígeno molecular a los clústeres de cobre aniónico y neutro. Se ha demostrado que se pueden hacer predicciones útiles de los sitios de unión basándose en el conocimiento de la reactividad local del donante del grupo utilizando la función condensada de Fukui. De esta manera, se encontró que el  $\text{Cu}_3$ ,  $\text{Cu}_5$ , y  $\text{Cu}_5^-$  - tiene la reactividad más alta hacia el oxígeno molecular [9].

**Density Functional Theory Study of copper clusters.** Se estudió de teoría funcional de densidad de clústeres de cobre. Se informan geometrías totalmente optimizadas, estructuras electrónicas, espacios HOMO-LUMO, distribuciones de densidad de espín y potenciales de ionización. El estudio es sistemático comenzando con clústeres unidimensionales seguidos de varias estructuras planas y sistemas tridimensionales elegidos para emular (100) y (111) planos de Cu a granel. Para los sistemas 1-D, se encuentra que la energía de disociación y el potencial de ionización siguen un comportamiento oscilatorio que refleja un carácter de conjugado indicativo de una naturaleza de ocupación de pares del cobre. Las longitudes de enlace calculadas, los modos vibraciones, los potenciales de ionización y las energías de disociación para los clústeres más pequeños concuerdan muy bien con la información experimental disponible [10].

**Theoretical study of copper (II) oxide clusters and their interaction with CO.** Se realizaron cálculos por el método DFT con la correlación de intercambio funcional B3LYP para clústeres de óxido de cobre (II)  $(\text{CuO})_n$  con  $n = 1-4, 6$ . Se han estudiado las propiedades estructurales, energéticas y electrónicas. Se prestó mucha atención a la interacción entre el CO y los centros activos de los clústeres. Se ha determinado la orientación más probable del CO sobre la superficie del óxido metálico y se ha evaluado la estabilidad de los clústeres [11].

## 2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Con los avances científicos y tecnológicos a mediados del siglo pasado, se presenta una armonía entre la Química Cuántica Computacional y la Química que se expresa en base a datos experimentales nacida de la síntesis y caracterización de nuevos materiales. Es por eso que la química computacional ha tenido un gran avance en la búsqueda de cómo controlar, de manera teórica, las propiedades de la materia en cuanto a átomos, moléculas individuales o sistemas moleculares polielectrónicos, los cuales analizándolos en conjunto están completamente descritos por la mecánica cuántica aplicada a estos sistemas en particular. De manera inmediata, surge un problema, donde la clave es dar resolución a la ecuación de Schrödinger, la cual tiene toda la información necesaria sobre el sistema molecular de estudio. No obstante, no es posible dar una solución analítica a esta ecuación, a excepción de sistemas realmente sencillos, por lo que se emplean las llamadas aproximaciones, que, mediante ciertos conjuntos de condiciones, son válidas. De aquí, es lógico que, dependiendo del tipo de aproximación que se utilice existirán distintos métodos capaces de dar resolución. Los métodos más populares en la Química Computacional (QC) son los métodos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) que formulan el problema mecano-cuántico de la estructura electrónica en términos de una magnitud observable, la densidad electrónica, en vez de la función de onda polielectrónica. La consecuencia matemática es que la energía electrónica del sistema pasa a ser un funcional de la densidad. La implementación de los métodos DFT conduce a las ecuaciones de Khon-Sham, muy semejantes a las ecuaciones Hartree-Fock (HF) porque la densidad electrónica se expresa a partir de orbitales moleculares. Por otro lado, el método DFT de la estructura electrónica debe distinguirse del método mecánico-estadístico del mismo nombre aplicado al estudio del fenómeno de adsorción, teniendo en común ambas teorías que se basan en una descripción efectiva de la densidad electrónica, en un caso, y de la densidad de un fluido adsorbido, en el otro [12]. La ventaja de los métodos DFT es que, si el funcional de intercambio y correlación se comporta bien para el problema a estudiar, entonces son métodos eficientes y fiables, son mucho más rápidos que los métodos ab initio más sofisticados. Por esta razón, los métodos DFT son la opción por defecto en QC para simular todo tipo de sistemas

moleculares. En particular, la caracterización de las propiedades bulk y superficiales de los materiales cristalinos se ha beneficiado enormemente de los métodos DFT en combinación con el Teorema de Bloch que incorpora la simetría cristalina en la QC. No obstante, las desventajas de los métodos DFT deben tenerse presentes a la hora de utilizarlos, entre estas se presentan la dificultad en seleccionar el funcional más adecuado, al igual que la imposibilidad de refinar sistemáticamente los resultados de los métodos DFT como sí es posible con los métodos ab initio y los errores sistemáticos de muchos funcionales como es la carencia total o parcial de energía de dispersión (que juega un papel clave en los materiales de carbono) en un cálculo DFT [13].

Dentro del marco de la contaminación ambiental, se presenta como principal gas contaminante al dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) entre otros, que además de ser un gas de efecto invernadero, estudios anteriores revelan que en América Latina las concentraciones están por encima del límite permitido, situación en la que se ven sometidas algunas de las principales ciudades de nuestro país, rebelando que dichas concentraciones son mayores a  $10 \mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{10}$ ) [14], lo cual incide sobre la salud humana desde su inhalación. Por otra parte, los estudios enfocados en clústeres de átomos metálicos han recibido una atención en particular desde los niveles teóricos y experimentales por su posible aplicación en materiales electrónicos y procesos catalíticos, donde se analizan clústeres desde unos pocos hasta miles de átomos y la adsorción de algunos gases nobles y de transición, por lo que se ha hecho posible estudios de adsorción de monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ) en clústeres neutros de cobre ( $\text{Cu}_N$   $N=6-8$ ) y su comparación con la adsorción de oxígeno ( $\text{O}_2$ ) sobre el mismo sistema, utilizando la teoría del funcional de la densidad, así como la adsorción  $\text{CO}_2$  sobre medianos clústeres de cobre  $\text{Cu}_N$  ( $N=7, 13$  y  $19$ ) y su activación para estos sistemas [15], [27]. Por lo tanto, nos planteamos en esta investigación, en el marco de la DFT, indagar la adsorción de la molécula de dióxido de carbono sobre pequeños clústeres de cobre ( $\text{Cu}_N$   $N=2-5$ ) caracterizando sus propiedades estructurales y electrónicas, utilizando simulaciones computacionales.

### 3. JUSTIFICACIÓN

Uno de los grandes retos de la humanidad es mitigar los efectos a causa del continuo proceso de destrucción de la biodiversidad terrestre a causa del incremento de la contaminación ambiental, y es ahí donde la comunidad científica deberá colocar mayor hincapié, pues se necesitan soluciones sostenibles al cambio climático, los recursos energéticos y el medio ambiente. A razón de ello, se presenta la catálisis redox, que incluye síntesis de materiales (foto) electrocatalíticos y fotocatalíticos, que puede aliviar el calentamiento global y las crisis energéticas al eliminar el exceso de CO<sub>2</sub> de la atmosfera y convertirlos en recursos de valor agregado[16]. Por otra parte, se han realizado estudios que demuestran la eficiencia de nanoclústeres y clústeres individuales, que de acuerdo al metal que se esté empleando, por ejemplo oro (Au), protegidas por Tiolato, las nanopartículas metálicas contiene unos cientos de átomos de metal que son candidatos a materiales interesantes que exhiben propiedades fisicoquímicas únicas y se ha encontrado que abarcan la transición de masa a molécula, donde emergen estados electrónicos discretos y la energía de banda electrónica cede ante los efectos de confinamiento cuántico[17]. Así, los clústeres atómicos podrían ser, basados en estudios teóricos y experimentales, de gran importancia para formar estructuras tridimensionales con características variantes, puesto que las propiedades de los clústeres, tanto químicas como físicas, varían respecto al tipo y forma de cada clúster atómico, lo que indica que sus propiedades presentan una elevada variabilidad, que conlleva a que cada material tendría una propiedad peculiar dependiendo del tipo y forma del clúster que pueda ser usado como estructura de ensamblaje[18]. El interés en el estudio de pequeños clústeres de metales ha crecido considerablemente en los últimos años debido a que se han desarrollado nuevas técnicas experimentales y teóricas que permiten caracterizaciones detalladas de este tipo de sistemas[19]. Ahora hay mucha información disponible sobre la espectroscopia, la estructura y su reactividad química de los clústeres frente a moléculas pequeñas. Las agrupaciones de metales de transición son particularmente interesantes por su uso potencial en muchos procesos como la catálisis heterogénea, en la química organometálica o en nuevos materiales electrónicos[20, 21, 22]. Las

propiedades de los clústeres son muy sensibles a la cantidad de átomos, y a veces pueden cambiar drásticamente con la adición o eliminación de un átomo del clúster. La investigación en química de clústeres se ha guiado para estudiar la dependencia de diferentes propiedades del tamaño del clúster y, con suerte, cómo estas propiedades tienden a los valores generales. Se han informado propiedades como potenciales de ionización, afinidades electrónicas, reactividad química, investigaciones de abundancia de iones y energías de disociación de clústeres de metales alcalinos y de transición[23, 24]. Sin duda, los clústeres atómicos, son de gran interés investigativo, debido a su estabilidad y propiedades específicas, lo cual sostiene la razón de esta investigación, que nos motiva analizar el sistema  $\text{Cu}_N/\text{CO}_2$ , estudiando pequeños clústeres atómicos de cobre ( $\text{Cu}_N$   $N=2-5$ ), en búsqueda de la adsorción de la molécula de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), utilizando método de primeros principios.

## 4. OBJETIVOS

### 4.1 OBJETIVO GENERAL

Estudiar la adsorción de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) sobre pequeños clústeres de cobre ( $\text{Cu}_N$   $N=2-5$ ), mediante simulaciones computacionales basadas en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT).

### 4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICO

1. Realizar un estudio de convergencia de la energía de corte.
2. Realizar un estudio de convergencia del tamaño de la celda unidad para simular el vacío.
3. Caracterizar las propiedades estructurales y electrónicas de pequeños clústeres de cobre ( $\text{Cu}_N$   $N=2-5$ ) en vacío.
4. Calcular las energías de enlace de pequeños clústeres de cobre ( $\text{Cu}_N$   $N=2-5$ ) para identificar los isómeros de mayor estabilidad.
5. Identificar los sitios de mayor adsorción de  $\text{CO}_2$  sobre los isómeros de cobre más estables.
6. Caracterizar las propiedades estructurales y electrónicas de los sistemas  $\text{Cu}_N/\text{CO}_2$ .
7. Calcular las energías de adsorción del  $\text{CO}_2$  sobre pequeños clústeres de cobre.



## 5. MARCO TEÓRICO

### 5.1 ESTRUCTURA Y ESTABILIDAD DE CLÚSTERES DE COBRE ( $\text{Cu}_N$ )

Los clústeres son bastante diferentes de los materiales de estado sólido. Son cúmulos de tamaño nano escalar, con un estado intermedio de materia entre las moléculas y el volumen. También exhiben una gama de propiedades físicas y químicas inusuales, como estructurales, electrónicas y termodinámicas. Los clústeres metálicos han sido objeto de intensas investigaciones. Debido a sus amplias aplicaciones hacia la biología, la catálisis y la nanotecnología, la investigación en clústeres ha mostrado un desarrollo considerable tanto en investigaciones experimentales como teóricas. La comprensión de la intrincada conexión entre las estructuras atómica y electrónica puede representar un importante paso preliminar hacia el posible uso de nanoclústeres metálicos en futuras aplicaciones nanotecnológicas. Al respecto, los cambios de las propiedades de clúster en función del tamaño, como la evolución de clúster pequeños a grandes, es uno de los temas más interesantes. Los estudios estructurales sistemáticos representan el comienzo punto para comprender otras propiedades generales del clúster. Por lo tanto, se dedican enormes esfuerzos para determinar las estructuras de energía más baja de los clústeres de metales de transición (TM)[25].

En la Fig. 1 se muestran las estructuras optimizadas del estado fundamental de los grupos de cobre neutro desde el dímero hasta el nonamero. Teniendo en cuenta que  $\text{Cu}_2$  es una estructura 1D,  $\text{Cu}_3$  a  $\text{Cu}_6$  son sistemas 2D, mientras que  $\text{Cu}_7$  a  $\text{Cu}_9$  son sistemas 3D; todas estas estructuras son mínimas de energía. En la Tabla 1 se citan los valores de la longitud media del enlace Cu–Cu ( $\langle r_{\text{Cu-Cu}} \rangle$ ) y el número medio de coordinación (CN) con el tamaño del clúster, el CN se calculó como la media aritmética de las longitudes de enlace de los primeros vecinos en cada sitio. La variación de ( $\langle r_{\text{Cu-Cu}} \rangle$ ) con n muestra que se están produciendo transiciones estructurales cuando se pasa de 1D a 2D y de 2D a 3D, como se ilustra en la Figura 2. Como se esperaba, los grupos tridimensionales son los que mejor se acercan a la distancia experimental en el bulk del metal (2.556 Å). Por otro lado, se observa que CN aumenta linealmente con el tamaño del clúster, y este

comportamiento es indicativo de un aumento del grado de deslocalización electrónica y de la fuerza de unión[26].

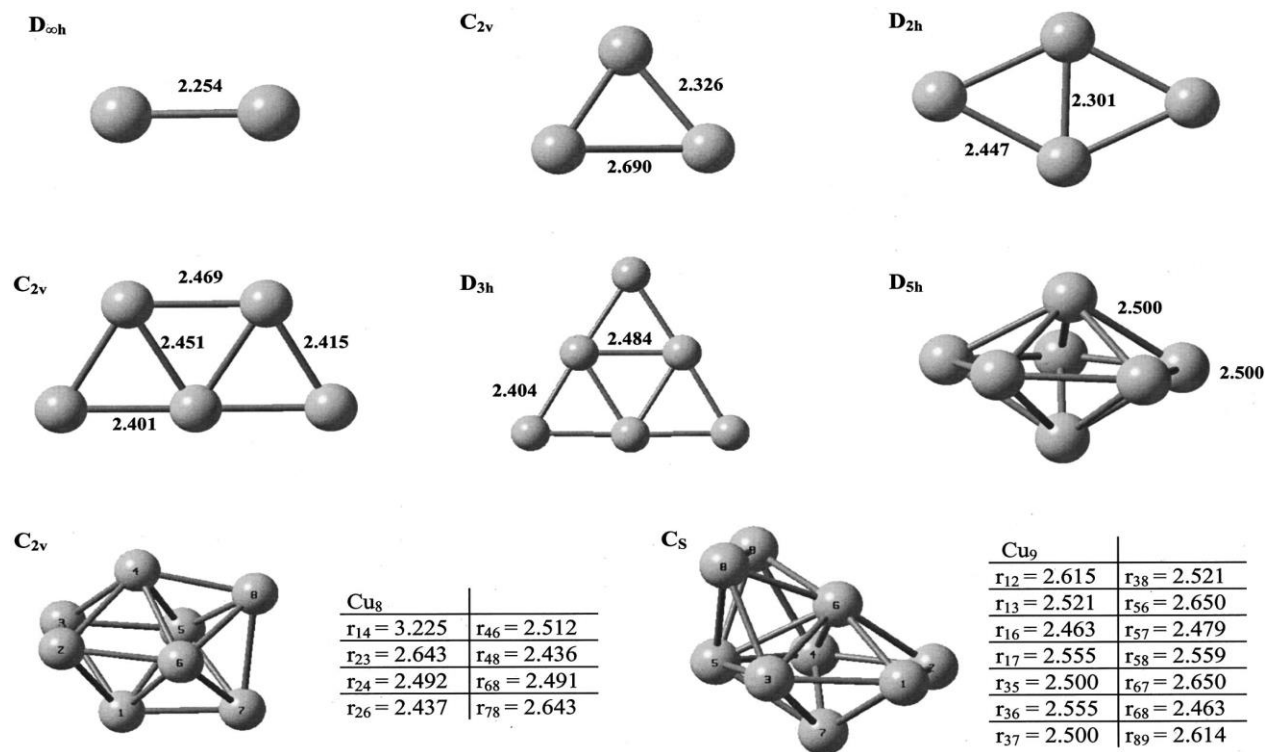


Fig. 1. Estructuras del estado fundamental de clúster de cobre neutro,  $\text{Cu}_N$  ( $N=2-9$ ) [26].

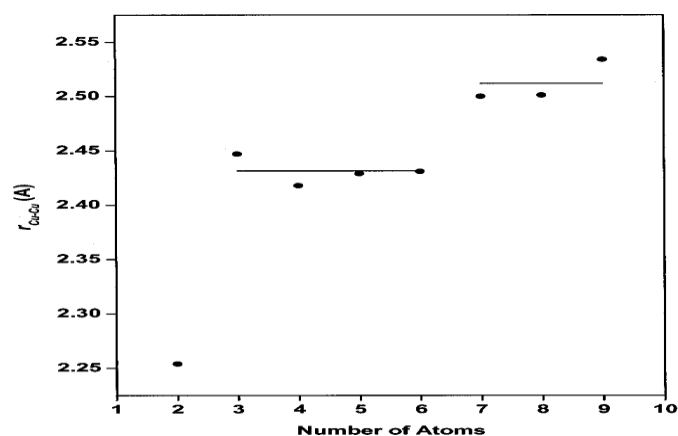


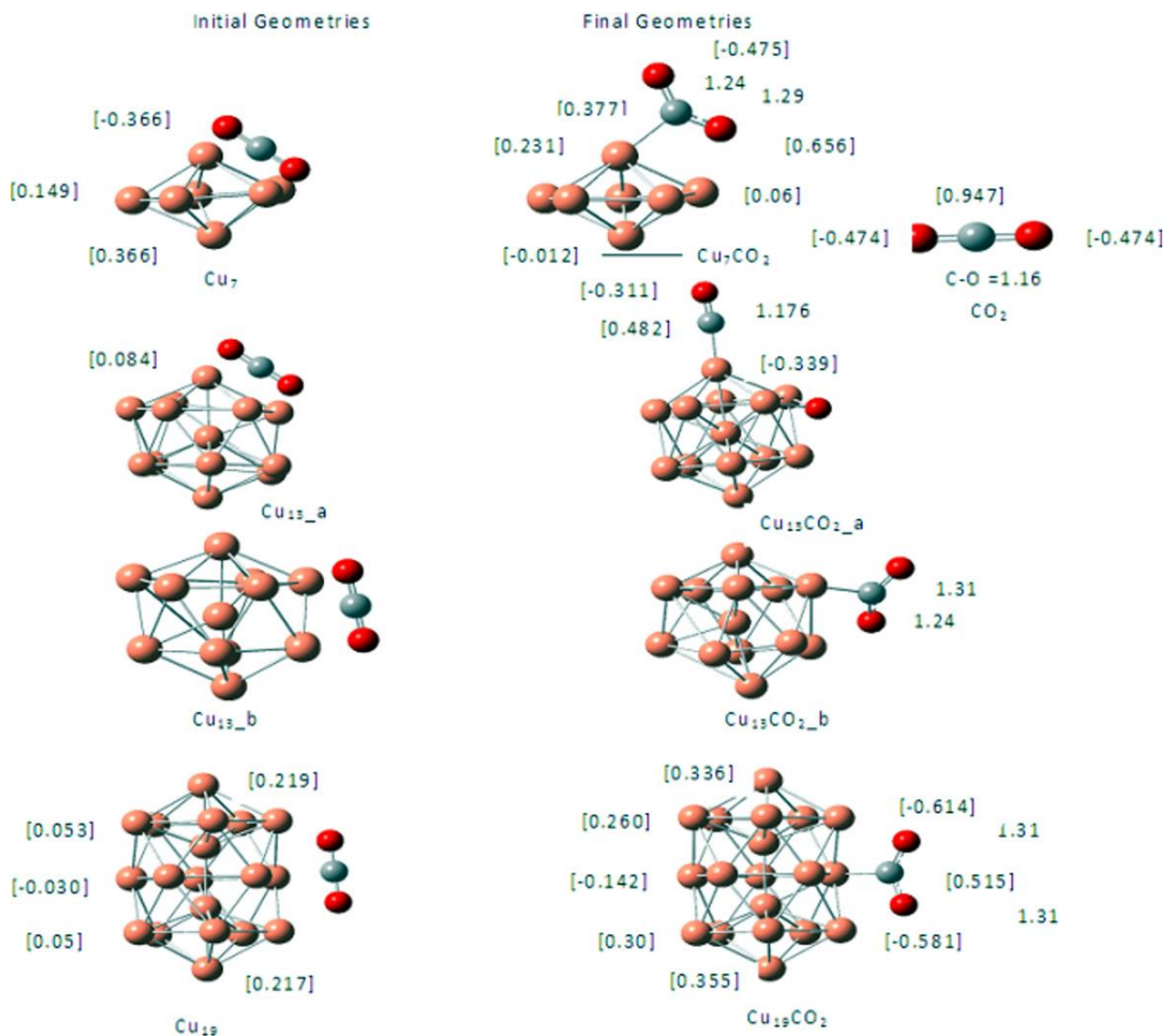
Fig. 2. Dependencia de la longitud media del enlace ( $\langle r_{\text{Cu-Cu}} \rangle$ ) con el tamaño del clúster [26].

**Tabla 1.** Longitud promedio de enlace ( $\langle r_{\text{Cu-Cu}} \rangle$ ) en Å y número de coordinación promedio CN de clúster  $\text{Cu}_N$  [26].

Clúster	$\langle r_{\text{Cu-Cu}} \rangle$	CN
Cu		
$\text{Cu}_2$	2.254	1.0
$\text{Cu}_3$	2.447	2.0
$\text{Cu}_4$	2.418	2.5
$\text{Cu}_5$	2.429	2.8
$\text{Cu}_6$	2.431	3.0
$\text{Cu}_7$	2.500	4.3
$\text{Cu}_8$	2.501	4.5
$\text{Cu}_9$	2.534	5.1
Exper	2.556	12

## 5.2 CONFIGURACIÓN ELECTRÓNICA Y CARACTERÍSTICAS DE UNIÓN DE $\text{CO}_2$ ADSORBIDO EN CLÚSTER DE $\text{Cu}_N$ (N = 7-13 y 19)

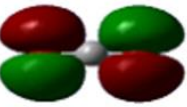
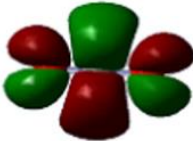
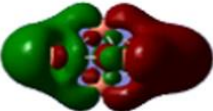
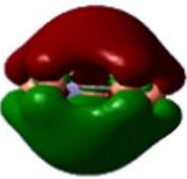
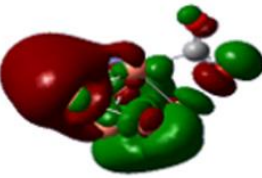
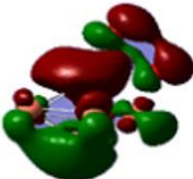
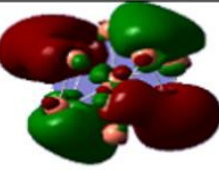
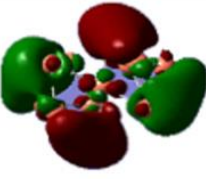
Se han realizado estudios anteriores de primera mano con respecto a la adsorción y activación de la molécula de  $\text{CO}_2$  por clústeres de cobre, de tamaño mediano, entro del formalismo DFT usando el funcional de intercambio y correlación PW91 combinado con el conjunto de bases SDD para el átomo de cobre y el conjunto de bases 6-311G para el átomo de carbono y oxígeno. El análisis de propiedades, tanto estructurales como electrónicas, como geometrías optimizadas, nivel de energía HOMO-LUMO, energía de unión por átomo (BE/n), energía de adsorción ( $E_{\text{ad}}$ ), configuración electrónica natural utilizando análisis NPA y DOS del  $\text{Cu}_N$  puro y los sistemas  $\text{CO}_2/\text{Cu}_N$  en su estado fundamental se presentan de manera exhaustiva. Los cálculos indican una activación significativa de  $\text{CO}_2$ , con C–O que se extiende hasta 1.20–1.30 Å en  $\text{CO}_2$  adsorbido sobre clúster  $\text{Cu}_N$  con respecto a la longitud de enlace de C–O de 1.16 Å en la molécula de  $\text{CO}_2$  gaseosa (Fig. 3). También se afirma que el proceso de adsorción es de naturaleza química con una longitud de enlace Cu–Cu en el rango de 1.8–2.0 Å.



**Fig. 3.** Geometrías iniciales y optimizadas de CO<sub>2</sub> adsorbido sobre clústeres de cobre [27].

La energía de adsorción positiva para el CO<sub>2</sub> adsorbido en los tres clústeres de Cu<sub>N</sub> considerados aquí establece la favorabilidad termodinámica del proceso de adsorción, siendo la energía de adsorción máxima (52.47 kcal mol<sup>-1</sup>) para C<sub>13</sub>/CO<sub>2</sub>\_a. Las imágenes HOMO, LUMO (Fig 4 y Fig 5), ayudaron a identificar las regiones donde se concentra la densidad de electrones y se encontró que la molécula de CO<sub>2</sub> se adsorbe preferentemente sobre la región de alta densidad de electrones,

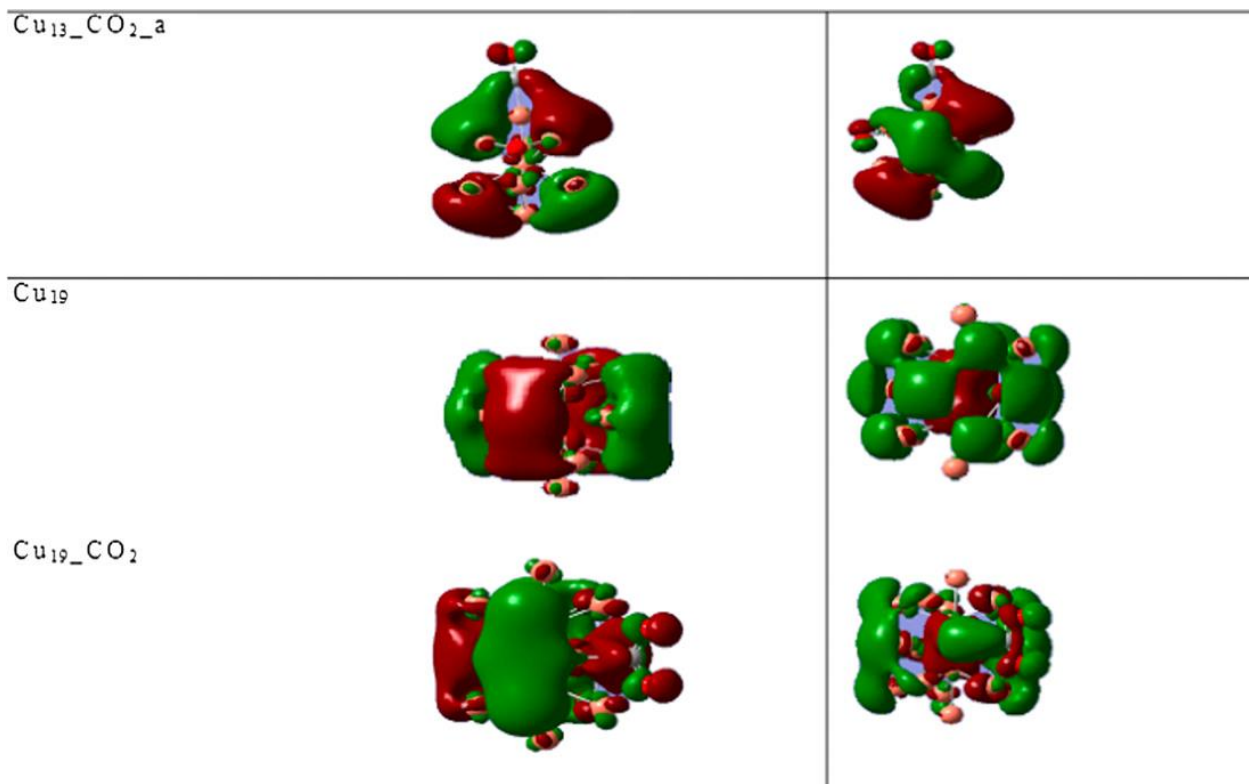
es decir, HOMO de los clústeres de  $\text{Cu}_N$ . Esta observación apuntó hacia la transferencia de carga desde los clústeres  $\text{Cu}_N$  a la molécula de  $\text{CO}_2$  y fue confirmada por el análisis NPA.

Cluster	HOMO	LUMO
$\text{CO}_2$		
$\text{Cu}_7$		
$\text{Cu}_7\text{CO}_2$		
$\text{Cu}_{13}$		

**Fig. 4.** Las imágenes HOMO, LUMO del Clúster de  $\text{Cu}_N/\text{CO}_2$  y  $\text{Cu}_N$  [27].

Por lo tanto, Seema Gautam y colaboradores[27] concluyen que el clúster más importante es  $\text{Cu}_{13}$  el cual es un precursor para disociar la molécula de  $\text{CO}_2$  adsorbida en una de las tapas (un átomo de Cu en la superficie) del icosaedro en CO y oxígeno atómico. Notaron que la adsorción de  $\text{CO}_2$  sin alterar la geometría de los clústeres  $\text{Cu}_N$  introduce cambios dramáticos en las propiedades

electrónicas como BE/n, HOMO-LUMO, gap ( $E_g$ ) y DOS. La mejora en los valores de BE/N y  $E_g$  después de la adsorción de  $\text{CO}_2$  indica la estabilización de los clústeres de cobre.



**Fig. 5.** Las imágenes HOMO, LUMO del clúster  $\text{Cu}_N$  y  $\text{Cu}_N/\text{CO}_2$  [27].

También es digno de mención que la reactividad química de los clústeres de  $\text{Cu}_N$  hacia la adsorción de  $\text{CO}_2$  depende de la posición de la banda d, ya que en el clúster de cobre adsorbido en  $\text{CO}_2$ , la banda d se desplaza más profundamente en energía.

### 5.3 TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD

La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés), aplicada a sistemas electrónicos, es un procedimiento variacional alternativo a la solución de la ecuación de Schrödinger, y a diferencia del método Hartree-Fock, basado en funciones de onda de muchos

cuerpos(28)], la DFT reformula el problema para ser capaz de obtener, por ejemplo, la energía y la distribución electrónica del estado fundamental, trabajando con el funcional de la densidad electrónica en vez de la función de onda. Una ventaja es que la densidad es una magnitud mucho más simple que la función de ondas y por lo tanto más fácil de calcular y en la práctica son accesibles sistemas mucho más complejos: la función de onda de un sistema de N electrones depende de N variables, mientras que la densidad electrónica sólo depende de 3 variables. Una desventaja es que, salvo los casos más simples, no se conoce de manera exacta el funcional que relaciona esta densidad con la energía del sistema.

### 5.3.1 Densidad Electrónica

Para un sistema electrónico el número de electrones por unidad de volumen para un estado estacionario corresponde a la densidad electrónica, esta cantidad se designa por  $\rho(\mathbf{r})$  su fórmula en términos de la función de ondas es:

$$\rho(r_1) = N \int \dots \int |\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 ds_1 dx_2 \dots dx_N \quad (1)$$

Sin embargo, dado que los electrones son indistinguibles, la probabilidad de encontrar cualquier electrón en esta posición es solo N multiplicada por la probabilidad de un electrón en particular. Claramente,  $\rho(\vec{r})$  es una función no negativa de solo tres variables espaciales que desaparece al infinito y se integra al número total de electrones (condición de normalidad):

$$\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \quad (2)$$

$$\int \rho(\vec{r}) dr = N \quad (3)$$

La energía es separable en sus componentes cinética y potencial. Si uno decide una prioridad para tratar de evaluar la energía molecular usando sólo la densidad del electrón como una variable, el acercamiento más simple es considerar que el sistema es clásico, en tal caso los componentes de energía potenciales son más sencillo de determinar. La atracción entre la densidad y el núcleo es

$$V_{elec-nuc} = \iint \dots \int \sum_{i=1}^{N_{nuc}} |\Psi_e|^2 \vartheta(r_i) dx_1 dx_2 \dots dx_N \quad (4)$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \rho(r_i) \vartheta(r_i) dr \quad (5)$$

$$\mathbf{E} = T[\psi_e] + V_{elec-elec}[\psi_e] + V_{elec-nuc}[\psi_e] = F[\psi_e] + V_{elec-nuc}[\vartheta, \rho] \quad (6)$$

$$F[\psi_e] = T[\psi_e] + V_{elec-elec}[\psi_e] \quad (7)$$

El termino  $F[\psi_e]$  corresponde a la energía electrónica interna total y podría plantearse si es posible escribirlo como un funcional de la densidad, el cual sería universal y en consecuencia podría utilizarse en cualquier problema de energía electrónica.

### 5.3.2 Modelo de Thomas y Fermi

Los primeros intentos de usar la densidad de electrones en lugar de la función de onda para obtener información sobre sistemas atómicos y moleculares son el resultado de los trabajos de Thomas-Fermi, 1927. En el centro del enfoque adoptado por Thomas y Fermi está un modelo estadístico cuántico de electrones que, en su formulación original, toma en cuenta solo la energía cinética mientras se tratan las contribuciones de electrones nucleares y electrón-electrón de una manera



completamente clásica[29]. En su modelo, Thomas y Fermi llegan a la siguiente expresión muy simple para la energía cinética basada en el gas de electrones uniforme, un sistema modelo ficticio de densidad electrónica constante

$$T \approx T_{TF} = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}}(\vec{r}) d(\vec{r}) \quad (8)$$

Una aproximación simple para la energía potencial interna  $V_{emec-emec}$  es la energía electrostática de un gas repulsivo clásico  $[\rho]$  que está dado por:

$$U \approx J[\rho] = \frac{1}{2} \left( \frac{e_c^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (9)$$

Si esto se combina con la expresión clásica para el potencial de atracción de electrón nuclear y el potencial de repulsión de electrón y electrón, tenemos la famosa expresión de Thomas-Fermi para la energía de un átomo,

$$E_e = T_{TF}[\rho] + J[\rho] + \int \rho(r)\vartheta(r)dr \quad (10)$$

Por tanto, en la aproximación de Thomas Fermi la energía electrónica interna queda así:

$$F[\rho] \approx T_{FT}[\rho] + J[\rho] \quad (11)$$

### 5.3.3 Teoremas de Hohenberg y Kohn

En 1964 Hohenberg and Kohn construyeron los principales pilares de lo que hoy conocemos como Teoría del Funcional Densidad (DFT) a partir de los estudios realizados por Thomas-Fermi. Los electrones interactúan entre sí y con un "potencial externo". Por lo tanto, en el gas de electrones uniforme, el potencial externo es la carga positiva uniformemente distribuida, y en una molécula, el potencial externo es la atracción a los núcleos dada por la expresión habitual[30]. Como se señaló

anteriormente, para establecer una dependencia de la energía en la densidad, y en el teorema de Hohenberg-Kohn se utiliza la densidad del estado fundamental, es suficiente para demostrar que esta densidad determina al operador hamiltoniano. También como se indicó anteriormente, la integración de la densidad da el número de electrones, por lo que todo lo que queda para definir al operador es la determinación del potencial externo (es decir, las cargas y las posiciones de los núcleos)

**Teorema 1:** El potencial externo, el cual corresponde a los potenciales de interacción núcleo-electrón en ausencia de un campo electromagnético, está determinado unívocamente por la densidad electrónica. Dado que la energía de estado fundamental completa es una función de la densidad electrónica del estado fundamental, deben ser sus componentes individuales y podemos escribir:

$$E[\rho_0] = T[\rho_0] + V_{elec-elec}[\rho_0] + V_{elec-nuc}[\rho_0] \quad (12)$$

En este momento es conveniente separar esta expresión de energía en aquellas partes que dependen del sistema real, por ejemplo, la energía potencial debida a la atracción núcleo-electrón,  $V_{emec-emec}[\rho_0]$  y aquellos que son universales en el sentido de que su forma es independiente de  $N$ ,  $R_A$  y  $Z_A$ .

$$E[\rho_0] = T[\rho_0] + V_{elec-elec}[\rho_0] + \int \rho_0(r)\vartheta(r)dr \quad (13)$$

$$E[\rho_0] = F_{HK}[\rho_0] + \int \rho_0(r)\vartheta(r)dr \quad (14)$$

Donde  $F_{HK}[\rho]$  corresponde al funcional de Hohenberg y Kohn y es universal para cualquier sistema de muchos electrones.

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{elec-elec}[\rho] \quad (15)$$

$$V_{elec-elec}[\rho] = \frac{1}{2} \left( \frac{e_c^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + E_{ncla}[\rho] = J[\rho] + E_{ncla}[\rho] \quad (16)$$

$E_{ncla}[\rho]$  es la contribución no clásica a la interacción electrón-electrón que contiene todos los efectos de la corrección de auto-interacción, el intercambio y la correlación de Coulomb descrito anteriormente.

**Teorema 2:** El principio de variación de energía siempre se establece para cualquier densidad de electrones. Este segundo teorema demuestra el principio variacional de que el operador hamiltoniano representado por la densidad de electrones definitivamente tiene una solución de energía mínima (local). En la demostración de este teorema, se requiere asumir el establecimiento tanto del primer teorema como del principio variacional para la función de onda. Es decir, si hay una energía exacta funcional con un potencial externo, se puede demostrar que la densidad de electrones está determinada de manera única para proporcionar una mínima energía (local) para este potencial externo sobre la base de esta suposición[31].

### 5.3.4 Pseudopotencial

En general, para la construcción de un pseudopotencial inicialmente se resuelve la ecuación de Schrödinger radial para el átomo en su conjugación de referencia, usualmente el estado fundamental del átomo neutro [28].

$$-\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r\psi_{nl}(r)) + -\frac{l(l+1)}{r^2} (\psi_{nl}(r)) + V_{sc}\psi_{nl}(r) = \epsilon_{nl}\psi_{nl}(r) \quad (17)$$

Con lo que se obtiene las energías y funciones de onda de los estados electrónicos. Seguidamente, las funciones de valencia  $\psi_{nl}(r)$  se sustituyen en el interior de un cierto radio por las pseudofunciones  $\psi_{nl}(r)$ , normalmente expandidas en polinomios o funciones esféricas de Bessel. En la región externa al radio de corte, la función y la pseudofunción de onda coinciden

completamente; con la característica que la pseudofunción no presenta nodos. Para analizar, se calcula el pseudopotencial invirtiendo la ecuación anterior empleando las pseudofunciones de onda  $\psi_{nl}(\mathbf{r})_{\bar{\epsilon}}$ .

### 5.3.5 El código Quantum-ESPRESSO

El paquete Quantum-ESPRESSO es un software multipropósito y multiplataforma para cálculos ab-initio y de sistemas de materia condensada (periódico y desordenada). Los códigos en el paquete son basados en la Teoría del Funcional Densidad y en una descripción de ondas planas/pseudopotencial del estado electrónico fundamental y es idealmente apropiado para las optimizaciones estructurales (ambos bajo cero y en la temperatura infinita), cálculos de respuesta lineal (fotones, constantes elásticas, dieléctrico y tensores Raman, etc.) y la dinámica molecular de alta temperatura[32].

## 6. METODOLOGÍA

Con el fin de llevar a cabo los objetivos de la presente investigación, se plantea la siguiente metodología: Empezaremos por una revisión bibliográfica de los diferentes estudios teóricos realizados sobre el dióxido de carbono y su adsorción sobre clústeres de cobre, realizados a partir de primeros principios enmarcados en método de la Teoría del Funcional Densidad (DFT). En este estudio se utilizará el paquete Quantum ESPRESSO (QE).

Para estudiar la adsorción de dióxido de carbono sobre pequeños clústeres de cobre, se realizarán los siguientes pasos: primero se hará un estudio de convergencia para conocer la energía de corte ( $E_{\text{cutoff}}$ ) para las funciones de onda. Después se hará un estudio de convergencia de la energía con respecto tamaño de la celda unidad, esto para evitar interacciones entre imágenes periódicas. Debido al tamaño de la celda unidad solo se tendrá en cuenta el punto gamma para realizar los cálculos. Posteriormente se caracterizarán tanto las propiedades estructurales como electrónicas de los clústeres ( $\text{Cu}_N$ ;  $N=2-5$ ) en vacío, para obtener geometrías de optimización, nivel de energía HOMO-LUMO y energía de unión por átomo. Luego se identificará los isómeros de mayor estabilidad calculando energía de enlace de los pequeños clústeres de nuestro estudio, y posterior análisis de los sitios de adsorción de  $\text{CO}_2$  sobre dichos isómeros de baja energía. Por último, se estudiarán los sistemas  $\text{CO}_2/\text{Cu}_N$  que presenten más baja energía de adsorción realizando la caracterización de sus propiedades estructurales y electrónicas.

## 7. RESULTADOS

Para realizar esta investigación teórica en el marco de primeros principios, DFT, se inició con la búsqueda de información reciente referente al problema de estudio. Se revisó la literatura disponible como revistas científicas, libros relacionados y artículos con procedimientos teóricos y experimentales que optimizaran los recursos computacionales a través de métodos de cálculo adecuados que nos permitieran estudiar la adsorción de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) sobre los isómeros de menor energía de pequeños clústeres de cobre ( $\text{Cu}_N$   $N=2-5$ ), identificación de los sitios de mayor adsorción sobre éstos y posterior caracterización estructural y electrónica de estos sistemas.

### 7.1 Métodos Computacionales

Los cálculos se realizaron utilizando el código PWscf incluido en el paquete Quantum-Espresso (QE) [32] el cual implementa la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). Los efectos del funcional de intercambio y correlación se estudiaron mediante la aproximación de gradiente generalizada (GGA) de Perdew-Burke-Emzerhof (PBE) [33]. Además, debido a la fuerte correlación de las orbitales 3d en los metales de transición, se incluyó la corrección de Hubbard (DFT + U) [32] con un valor de  $U = 8$  eV [34] para el cobre, que se usa normalmente en otros estudios anteriores [35,36]. Las interacciones ion-electrón se describieron mediante pseudopotenciales ultra-suaves de Vanderbilt [37,38] con electrones de valencia en los estados Cu (3p, 3d, 4s) y para el C y O (2p, 2s) como implementación del paquete (QE). Se analizaron detalladamente todos los patrones de enlace y la molécula de  $\text{CO}_2$  se colocó en diferentes sitios de absorción no equivalentes de geometrías optimizadas de clústeres de  $\text{Cu}_N$  molecularmente, y se permitió que los sistemas [ $\text{Cu}_N/\text{CO}_2$ ], se relajaran sin ninguna restricción de simetría. Se analiza el efecto estructural y electrónico al incluir en nuestro trabajo las correcciones de van der Waals (método de Grimme-d2) y espín electrónico para el átomo de cobre, como un refinamiento de auto-interacción de la DFT en este tipo de sistemas.

## 7.2 Estudio de convergencia de la energía de corte

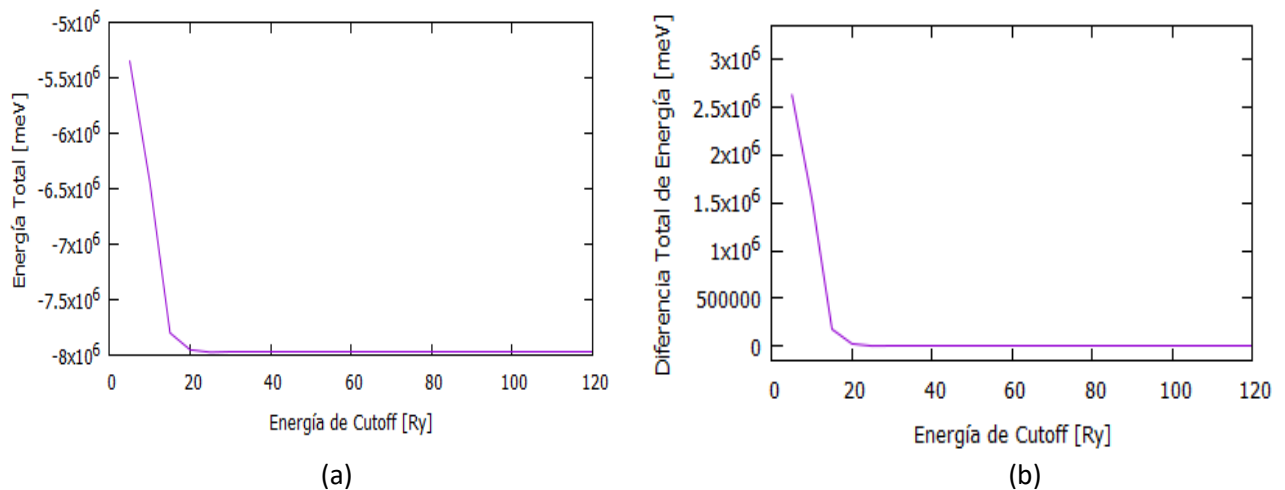
Para la optimización geométrica de los clústeres ( $Cu_N$  N=2-5), se realizó un estudio de la convergencia de la energía cinética de corte ( $E_{cuttof}$ ) tomando  $Cu_5$  como sistema de partida en cada cálculo de autoconsistencia (SCF) y se determinaba la energía total. Tomamos como valor de energía inicial 5 Ry y se empezó a variar de 5 Ry en 5 Ry hasta llegar a 120 Ry como se muestra en la **Tabla 2**.

**Tabla 2.** Convergencia de la Energía cinética de corte ( $E_{cuttof}$ )

$E_{cuttof}$	$E_{Total}(meV)$	$E_{convg}(meV)$
5	-5351202,811	2626027,469
10	-6444865,584	1532364,696
15	-7799664,905	177565,3749
20	-7952622,811	24607,46825
25	-7974066,441	3163,838551
30	-7977235,59	-5,310848182
35	-7977078,396	151,8831287
40	-7977029,103	201,1764367
45	-7977251,991	-21,71102057
50	-7977305,165	-74,88576215
55	-7977228,012	2,267253526
60	-7977203,848	26,43206175
65	-7977249,55	-19,27015834
70	-7977272,407	-42,12732292
75	-7977251,749	-21,46911126
80	-7977225,449	4,830430984
85	-7977225,747	4,532874367
90	-7977242,937	-12,65751697
95	-7977252,372	-22,09238829
100	-7977244,529	-14,24911153
105	-7977231,32	-1,040155617
110	-7977226,622	3,657891925
115	-7977230,28	0
120	-7977230,28	0

La **Tabla 2** presenta la energía para cada energía de corte estudiada en este trabajo, tomando como referencias para los otros sistemas el clúster de mayor número de átomos  $Cu_5$  utilizado para los

cálculos de este apartado. Se hace una comparación entre cada una de las energías cinéticas y se observa que a medida que  $E_{cuttof}$  aumenta las energías resultantes tienen la tendencia a ser constantes, los cálculos de convergencia de energía total en función de la energía de corte  $E_{cuttof}$  para nuestro estudio se muestra en la **Figura 6 (a)**, luego se calculó la diferencia de energía total en función de la  $E_{cuttof}$  para las funciones de onda **Figura 6 (b)**. De esa manera, la diferencia entre una y otra es despreciable y se resta a cada energía la última. Con el criterio de que la variación de energía del sistema fuese del orden de  $5\text{ meV}$ , se obtuvo la Energía de corte óptima. De acuerdo con la **Tabla 2**,  $E_{cuttof}$  de trabajo para ( $Cu_N$  N=2-5) es 55 Ry. Es clave optimizar en valor de la energía, pues si el valor es alto para el cálculo de las ondas planas, se mejora la precisión del cálculo, pero lleva más tiempo de cómputo. Por lo tanto, al establecer el límite de energía cinética máxima para ajustar el número de ondas planas, se encuentra correctamente el punto de equilibrio entre el número de ondas planas y el tiempo de cálculo óptimo.

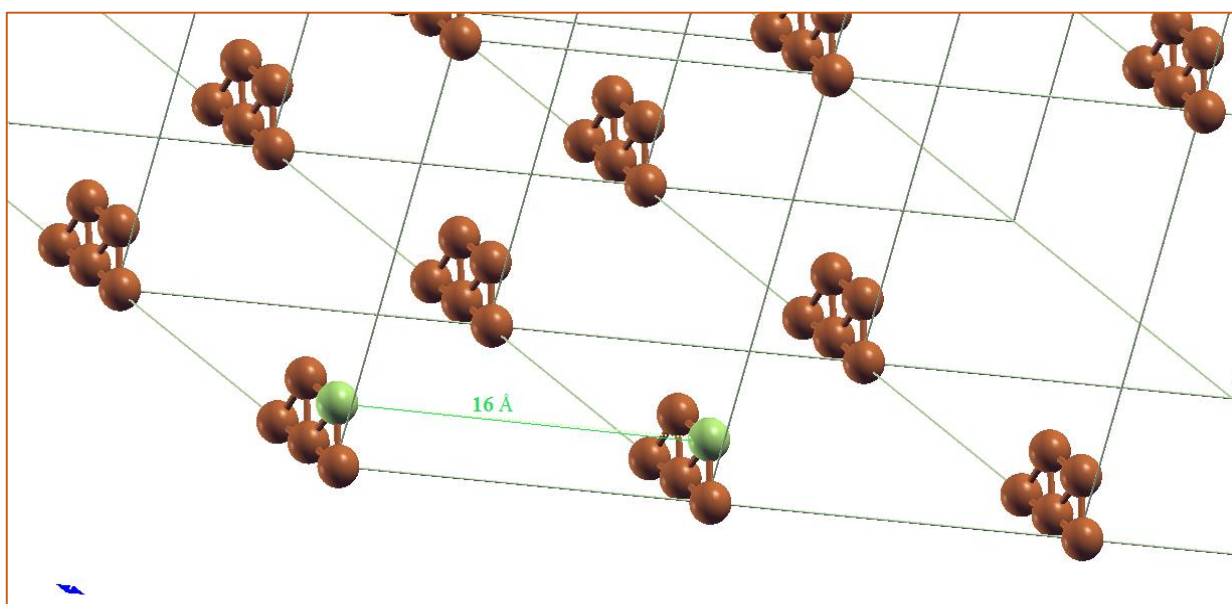


**Figura 6.** (a) Energía total en [ $meV/clúster Cu_5$ ] en función de la energía de Cutoff en [Ry] (b) Diferencia de Energía total [ $meV/clúster Cu_5$ ] en función de Energía de la Cutoff en [Ry].

### 7.3 Estudio de Convergencia del tamaño de la celda unidad



Luego de hacer el estudio de la energía cinética de corte óptima para las funciones de onda, se realizó un estudio de vacío, con el fin de determinar la distancia óptima de separación entre las imágenes periódicas de cada uno de los clústeres de cobre utilizadas en este trabajo, utilizando para el cálculo de autoconsistencia (SCF) el clúster  $Cu_5$ .



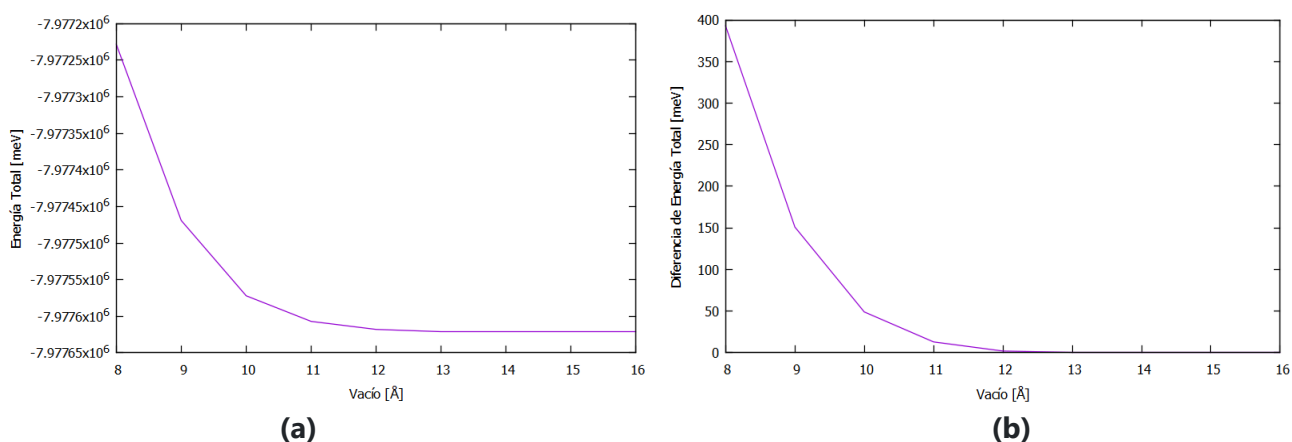
**Figura 7.** Distancia optimizada entre las imágenes periódicas tomando como lustración al clúster  $Cu_5$ .

En este caso, se hicieron cálculos SCF con el fin de obtener la energía total de cada tamaño de la celda unidad, tomando como distancia mínima entre imágenes 8 Å que se fue incrementando hasta 16 Å como se registra en la **Tabla 3**. Igual que para el estudio de energía de corte, se observa que a medida que aumenta el vacío la energía total empieza a ser constante y despreciable, así la **Figura 8** indica que la energía total converge a partir de un vacío de 12 Å en adelante. Para hallar la energía convergida se restó el último valor de energía total al valor inicial y se determinó que el tamaño adecuado para celda unidad de trabajo es 16 Å, pues nos garantiza que con esa distancia no hay

interacción entre los átomos de cada uno de las geometrías de cada configuración  $[Cu_N/CO_2 N = 2 - 5]$  utilizado, la **figura 7** muestra con más detalle este parámetro de trabajo.

**Tabla 3.** Convergencia de la energía total en función del tamaño de la celda unidad para  $Cu_5$ .

Tamaño Celda (Å)	$E_{Total}(meV)$	$E_{convg}(meV)$
8	-7977228,012	393,19243
9	-7977469,458	151,74694
10	-7977572,042	49,163102
11	-7977607,735	13,469641
12	-7977618,437	2,7680793
13	-7977621,166	0,0387762
14	-7977621,458	-0,253746
15	-7977621,513	-0,308033
16	-7977621,205	0



**Figura 8.** (a) Energía total en  $[meV/clúster Cu_5]$  en función del vacío en Å (b) Diferencia de energía total en  $[meV/clúster Cu_5]$  en función del vacío en Å.

#### 7.4 Isómeros más estables de Clústeres de Cu [ $Cu_N$ $N = 2 - 5$ ]

**Tabla 4** Comparación de la estructura del estado fundamental de los clústers de cobre neutro ( $Cu_N$   $N=2-5$ ) optimizadas en este trabajo respecto a investigaciones anteriores.

$Cu_N$	S.	This work		(C. de bases de tipo PW LDA)[(39)]		(C. de bases de tipo gaus LDA)[38]		Jaque y col. (B3PW91 C. básico de tipo gaus.)(40)]	
$Cu_2$	$D_h$	$r_{12} = 2.248$		$r_{12} = 2.142$		$r_{12} = 2.21$		$r_{12} = 2.54$	
$Cu_3$	$C_{2v}$	$r_{12} = 2.378$	$r_{13} = 2.379$	$r_{12} = 2.246$	$r_{13} = 2.257$	$r_{12} = 2.50$	$r_{13} = 2.26$	$r_{12} = 2.69$	$r_{13} = 2.326$
$Cu_4$	$D_{2h}$	$r_{12} = 2.275$	$r_{13} = 2.414$	$r_{12} = 2.195$	$r_{13} = 2.282$	$r_{12} = 2.24$	$r_{13} = 2.36$	$r_{12} = 2.574$	$r_{13} = 2.93$
$Cu_5$	$C_{2v}$	$r_{25} = 2.376$	$r_{45} = 2.412$	$r_{25} = 2.243$	$r_{45} = 2.300$	$r_{25} = 2.32$	$r_{45} = 2.36$	$r_{25} = 2.401$	$r_{25} = 2.451$

Luego de estudiar previamente la energía de corte y el tamaño de la celda unidad, el siguiente paso en nuestro trabajo fue identificar las geometrías de los clústeres de Cu en fase gaseosa más estables. Varios estudios DFT han informado geometrías de Cu [39,40,41,42]. Probamos estas geometrías,  $D_h$ ,  $C_{2v}$ ,  $D_{2h}$  y  $C_{2v}$ , respectivamente, así como varias otras. En nuestro estudio, encontramos que el  $Cu_2$  es lineal, el  $Cu_3$  es triangular, el  $Cu_4$  tiene forma de rombo y  $Cu_5$  tiene una estructura de un trapecoidal plano y que corresponden a las geometrías más estables como se muestra en la figura 6. El dímero de Cu lineal tenía una distancia de enlace de 2,248. El clúster de trímeros de Cu más estable tenía una distancia de enlace, 2,279 y 2,378 con ángulos de 59.97, 60.055 y 59.96. También modelamos el trímero de Cu en una estructura de triángulo equilátero, pero la geometría convergió al triángulo que acabamos de describir tal y como reportaron Satish K. N. Aarony [41].. En el caso de  $Cu_4$ , las distancias de enlace medidas que nosotros reportamos en esta investigación fueron 2.275 y 2.414 en el rombo, el clúster es completamente plano, se puede ver en detalle en la **figura 9**. En cuanto al clúster  $Cu_5$  las distancias que se obtuvieron fueron de 2.376 y 2.412. Las geometrías más estables que encontramos fueron también las geometrías de Cu más estables reportadas anteriormente [39,40,41]. Las longitudes de enlace optimizadas en nuestro estudio con inclusión del término de Hubbard ( $U = 8.0$  eV para el Cu) junto con la aproximación de gradiente generalizado (GGA), se compara a detalle con las estructuras optimizadas previamente detalladas en resultados publicados que se proporcionan en la **tabla 4**. Calculamos que la energía de enlace

por átomo de estos clústeres de Cu es  $\frac{1}{N}[E_{Cu_N} - NE_{Cu}]$  donde,  $E_{Cu_N}$  y  $E_{Cu}$ , son las energías del clúster de Cu con N átomos y Cu atómico, respectivamente. Las energías de enlace calculadas fueron 1.187 eV para  $Cu_2$ , 1.195 eV para  $Cu_3$ , 1.537 eV para  $Cu_4$  y 1.650 eV para  $Cu_5$ . Nuestros resultados están cerca de los valores reportados por [41,43,44,45] en cálculos teóricos y por los reportes experimentales presentados por [44,40] que se muestran en la **tabla 5**. La **figura 11** demuestra que GGA más la inclusión del término de Hubbard, con un valor de 8 eV para el cobre, en la optimización de isómeros de pequeños clústeres de Cu refina los datos de energía de enlace respecto a los datos experimentales, los cuales otros estudios con diferentes aproximaciones han tratado de reproducir en el marco de la DFT.

Los errores asociados con las energías de auto-interacción en DFT son grandes en casos de alta localización de la densidad electrónica, como ocurre aquí en el caso de los clústeres de Cu. Estos errores se minimizan aquí por el hecho de que están presentes niveles comparables de localización de electrones tanto en el estado adiabático inicial como en el final. Un enfoque similar se ha utilizado con éxito en varios estudios comparables, como la oxidación catalítica de CO en clústeres de Au, [46] la interacción de los tiolatos con los clústeres de Au y Cu, [47] y la interacción de los átomos de S con los clústeres de Au [48]. La **figura 11** ilustra cómo la energía de enlace aumenta monótonamente al aumentar el tamaño del clúster. Esto indica que es energéticamente favorable que los átomos de cobre formen clústeres cada vez más grandes. La **figura 11** también proporciona una comparación de la energía de enlace (eV/átomo) calculada en este y otros estudios.

La **figura 10** presenta una comparación de los resultados teóricos optimizados de la presente investigación (GGA + U) respecto a la longitud de enlace promedio frente al tamaño de los isómeros de clúster de cobre de más bajo energía bajo el nivel de teoría utilizado aquí, LDA y GGA con y sin inclusión de polarización de espín implementado en otros trabajos, y la **tabla 6** muestra los detalles estructurales más relevantes. Los resultados muestran que al aumentar el tamaño del clúster y su dimensionalidad aumenta la longitud promedio de enlace  $\langle r_{Cu-Cu} \rangle$ . Por ejemplo,  $Cu_2$  presenta la longitud de enlace promedio más corta con una estructura unidimensional (lineal).  $Cu_3$ ,  $Cu_4$  y  $Cu_5$  tienen longitudes de enlace crecientes correspondientes a 2.379, 2.386 y 2.398 y son

estructuras bidimensionales (planas), a excepción de  $Cu_4$  que no es totalmente plano. La evolución creciente de la distancia media de enlace del clúster se produce como resultado de la influencia de la hibridación de los orbitales 3d, 4s y 4p [39].

**Tabla 5.** Energía de Enlace en diferentes Estudios. Comparación de las energías de enlace calculadas (eV/átomo) con valores teóricos y experimentales disponibles en estudios previos para clústeres de  $Cu_N$  ( $N = 2-5$ ) y su correspondiente número de coordinación.

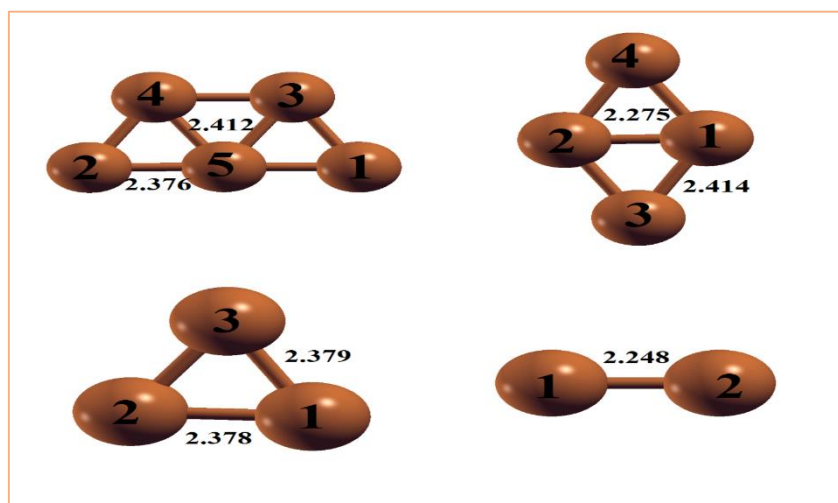
$Cu_N$	<u>This W.</u>	Ref.[41]	Ref.[43]	Ref.[44]		Ref.[45]	<u>Exp</u> [41]	<u>Exp</u> [39]	NC	
$Cu_2$	1.187	1.040	0.94	1.27	0.29	1.47	1.092	1.02	$0.905 \pm 0.07$	1.0
$Cu_3$	1.195	1.13	0.92	1.40	0.58	1.60	1,164	1.07	$0.856 \pm 0.09$	2.1
$Cu_4$	1.537	1.48	1.22	1.81	0.87	2.00	1,514	1.48	$1.150 \pm 0.02$	2.6
$Cu_5$	1.650	----	1.30	1.96	1.06	2.19	1,642	1.56	$1.238 \pm 0.26$	3.0

**Tabla 6.** Longitud media de enlace  $\langle r_{Cu-Cu} \rangle$  en angstrom. Comparación de la longitud media de enlace calculadas (eV) con valores teóricos disponibles en estudios previos para clústeres de  $Cu_N$  ( $N = 2-5$ )

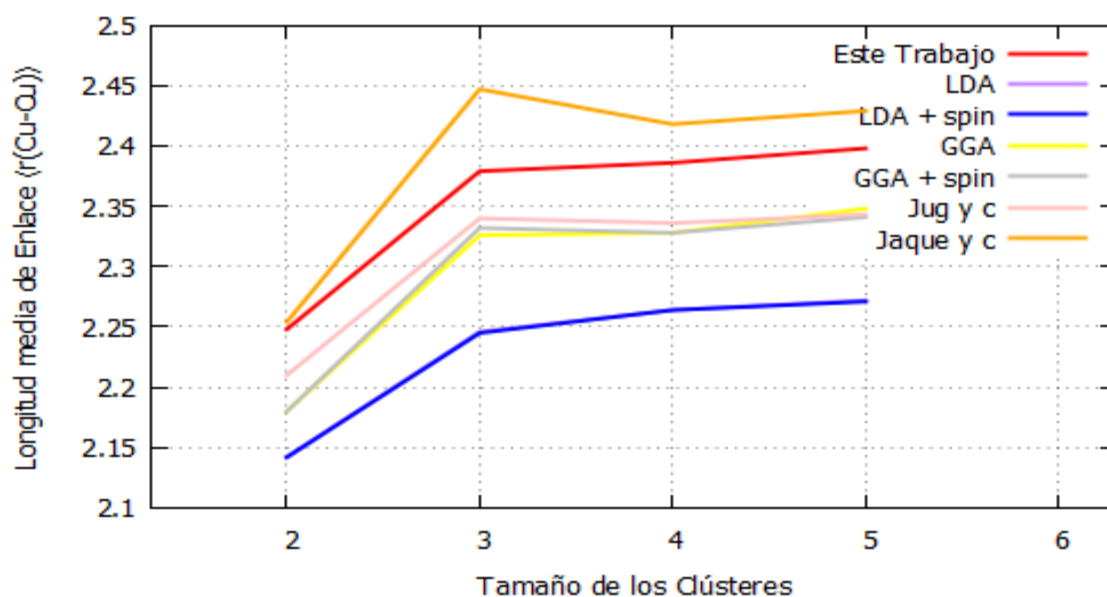
$c$	<u>This Work</u>	<u>LDA</u>	<u>LDA + spin</u>	<u>GGA</u>	<u>GGA + spin</u>	Jug y col.	Jaque y col[40]
$Cu_2$	2.248	2.142	2.142	2.180	2.180	2.210	2.254
$Cu_3$	2.379	2.246	2.245	2.326	2.332	2.340	2.447
$Cu_4$	2.386	2.264	2.264	2.328	2.328	2.336	2.418
$Cu_5$	2.398	2.272	2.271	2.348	2.341	2.343	2.429

**Nota:** Los datos de  $\langle r_{Cu-Cu} \rangle$  reportados por las diferentes aproximaciones LDA, LDA +spin, GGA, GGA + spin y Jug y col, corresponde a la referencia [39].

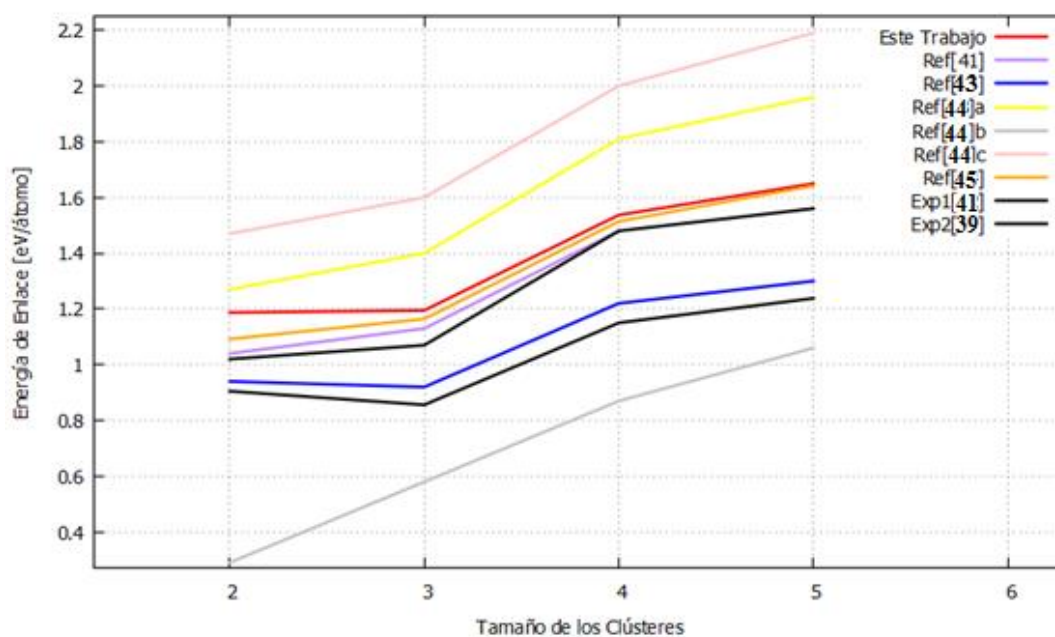
La **tabla 5** también muestra el número de coordinación (NC) de los átomos de cobre en los diversos clústeres. Los cambios en la dimensionalidad del clúster son ilustrativos a medida que aumenta el CN con el tamaño de cada clúster. Los clústeres unidimensionales tienen un CN = 1, los clústeres bidimensionales tienen un CN entre 2 y 3. Al comparar los resultados obtenidos con diferentes métodos de aproximación de correlación de intercambio, encontramos que la aproximación de gradiente generalizado con inclusión del término de la corrección de Hubbard (GGA +U) predice clústeres de cobre más pequeños que el GGA. De acuerdo a estudios previos [39] esto no es sorprendente, ya que generalmente se acepta que el GGA predice longitudes de enlace más largas que otras aproximaciones como la LDA. Por la **figura 10** podemos asegurar que las distancias de enlaces promedio de los isómeros de  $Cu_N$   $N = 2 - 5$ , con simetrías  $D_h, C_{2v}, D_{2h}, C_{2v}$  para  $Cu_2, Cu_3, Cu_4, Cu_5$  respectivamente, optimizadas en nuestro estudio están posicionadas dentro de la literatura de clúster de cobre en la adsorción de diferentes moléculas orgánicas [39,45,43], para estudiar los sitios de adsorción de la molécula de  $CO_2$ .



**Figura 9.** Estado fundamental de los isómeros más estables de los clústeres  $Cu_2, Cu_3, Cu_4, Cu_5$  usados en el presente estudio DTF. Se ilustran las distancias de enlace (Å) más representativas en cada caso.



**Figura 10.** Longitudes de enlace Cu-Cu promedio en los clústeres obtenidos en este trabajo, y algunos estudios previos en función del tamaño del clúster.



**Figura 11.** Energías de enlace en los clústeres de cobre  $Cu_N$   $N=2-5$  obtenidos en nuestro estudio, referencias y datos experimentales con respecto al tamaño del Clúster.

## 7.5 Adsorción de $CO_2$ por Clústeres de cobre [ $Cu_N$ $N = 2 - 5$ ]

El objetivo principal de nuestro presente trabajo es estudiar la adsorción de la molécula de  $CO_2$  en pequeños clústeres de cobre. Para lograr nuestro propósito consideramos los isómeros de más baja energía de todos los clústeres de  $Cu_N$  ( $N=2-5$ ) neutros como se muestra en **figura 9**, y buscamos que existiera quimisorción al colocar la molécula de  $CO_2$  en diferentes posiciones posibles de colisión no equivalentes en cada clúster. Uno de las motivaciones para la realización de esta investigación teórica nace a raíz de que en la literatura son pocos los estudios este tipo de adsorción en pequeños clústeres de cobre neutros, así que se optó por hacer un barrido completo de todos los sitios posibles en donde la molécula de  $CO_2$  podría presentar quimisorción a lo largo de cada uno de clústeres estudiados. Como se puede ver en **figura 15** consideramos diferentes tipos de configuraciones de adsorción de  $CO_2$ : (i)  $CO_2$  horizontal donde la molécula se coloca paralela al puente o cara, (ii)  $CO_2$  vertical, donde el  $CO_2$  se coloca perpendicularmente a la cara con uno de los átomos de O y C interactuando directamente con el clúster, (iii) se coloca el  $CO_2$  paralela a un enlace Cu-Cu, (iv) se ubica el átomo de C del  $CO_2$  en medio de un enlace Cu-Cu, (v) se ubica el átomo de "O<sub>1</sub>" o "O<sub>2</sub>" del  $CO_2$  en medio de un enlace Cu-Cu (vi) se coloca el  $CO_2$  vertical a un hueco de tres átomos de Cu. Para este estudio, se eligió que en cada configuración la molécula de  $CO_2$  se acercara a una distancia de 1.6Å, que es mucho más pequeño de los valores típicos de longitudes de enlace Cu-O y Cu-C reportados en dímeros [54, 55]. La cuantificación de la interacción de la molécula de  $CO_2$  por los distintos clústeres de cobre, se calculó en relación a la energía de adsorción ( $E_{ads}$ ), utilizando la siguiente ecuación:

$$E_{ads} = ECu_NCO_2 - ECu_N - ECO_2 \quad (18)$$

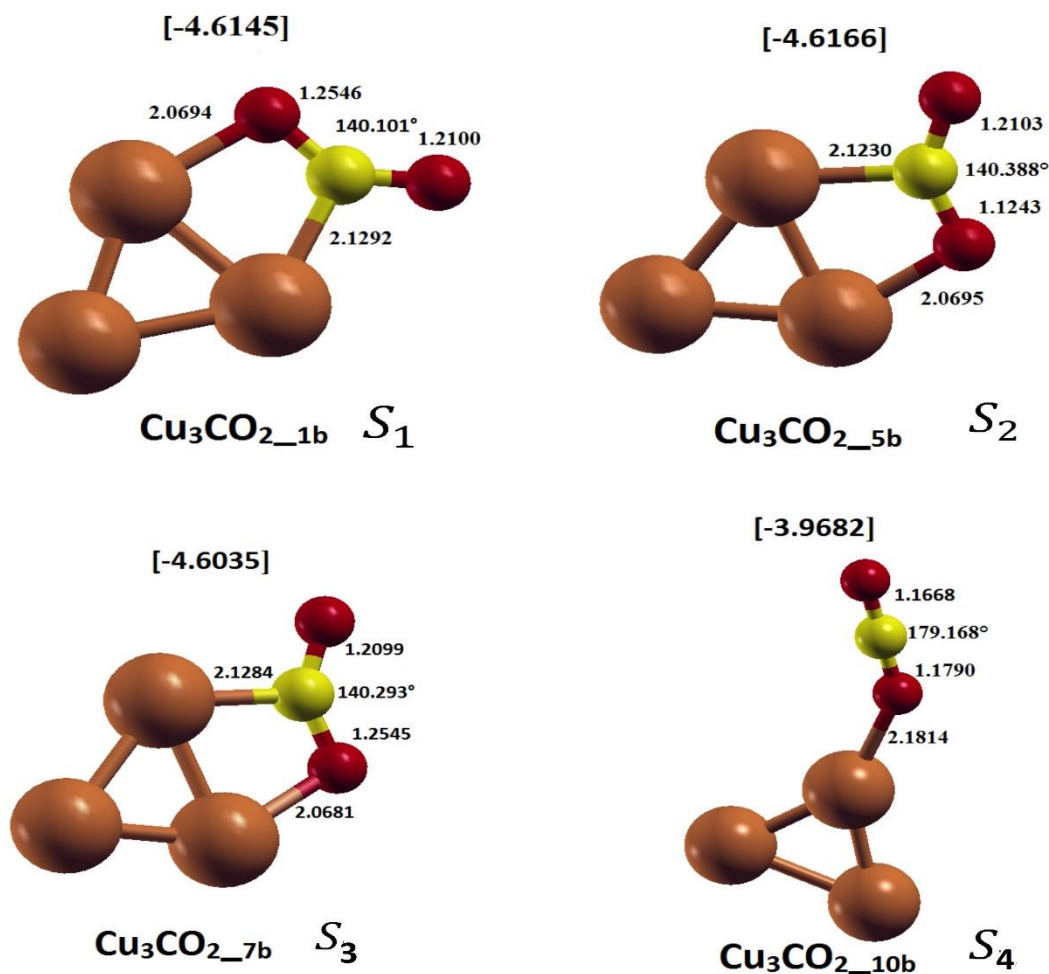
Donde  $ECu_NCO_2$ ,  $ECu_N$ ,  $ECO_2$  denotan las energías de los complejos Clústeres-molécula, los clústeres de cobre neutros y la molécula de  $CO_2$  relajada, respectivamente. Es importante notar aquí que un valor positivo de  $E_{ads}$ , obtenido usando la Ecuación (18), confirma la unión de la molécula de  $CO_2$  con el clúster  $Cu_N$  pero es físicamente inviable en caso de que se supere el umbral de energía del espectro electromagnético en la región visible y un valor negativo implica una interacción más fuerte de la molécula con el clúster, pues en la quimisorción nos interesa que el sistema  $Cu_NCO_2$  alcance su mínima energía posible, garantizando mayor estabilidad molecular. Es importante aclarar que, en cada configuración que se ha utilizado en este estudio para colisionar la molécula de  $CO_2$  con los pequeños clústeres de cobre, en el análisis de la adsorción, la intención de primera mano es ver a detalle la transformación de la geometría lineal del  $CO_2$  sobre los sitios de adsorción propuestos aquí al final del cálculo de relajación a través de primeros principios.



Utilizando los procedimientos detallados anteriormente, calculamos en general 45 configuraciones para la adsorción de la molécula de  $\text{CO}_2$  en los clústeres  $\text{Cu}_2$ ,  $\text{Cu}_3$ ,  $\text{Cu}_4$ ,  $\text{Cu}_5$ . En la **tabla 7** se presentan todas las configuraciones usadas en este estudio para la adsorción de  $\text{CO}_2$  en los distintos clústeres  $\text{Cu}_N$ , tanto fisisorbidas como quimisorbidas, así como las distintas propiedades calculadas, tales como longitudes de enlace  $r(\text{C} - \text{O})$  y  $r(\text{O} - \text{C})$ ,  $r(\text{Cu}_{\text{clúster}} - \text{O})$ ,  $r(\text{C} - \text{Cu}_{\text{clúster}})$ , ángulos de enlace  $\theta(\text{O} - \text{C} - \text{O})$  de la especie de  $\text{CO}_2$  formada y la energía de adsorción ( $E_{\text{ads}}$ ) del sistema  $\text{Clústers} - \text{CO}_2$ . El rango de valores de  $\text{Clústers} - \text{CO}_2$  está relacionado con el gran conjunto de sitios posibles de adsorción explorados en esta tesis. Los estudios ab initio de Sakaki [49] y col. sobre el modo de coordinación de  $\text{CO}_2$  con metales de transición han reportado que el modo de coordinación  $\eta^1 - \text{C}$  es más estable entre los tres modos de coordinación posibles ( $\eta^2$  lado activado,  $\eta^1 - \text{C}$  coordinado,  $\eta^1 - \text{O}$  extremo activado) mientras que el modo  $\eta^2$  lado activado y el modo  $\eta^1 - \text{O}$  extremo activado, a través de análisis de orbitales moleculares e interacción electrostática en varios complejos de coordinación, resultaron ser inestables. Nosotros también reportamos que la interacción de la molécula de  $\text{CO}_2$  con los átomos de cobre cercanos de cada clúster  $\text{Cu}_N$  se produce a través del átomo de C, aunque es importante destacar la interacción del átomo de O con los átomos de cobre en conjuntos con lo anterior. Vivianne K. Ocampo y colaboradores [50] han reportado que en la adsorción coordinada de  $\text{CO}_2$  y otras moléculas orgánicas por clústeres de metales de transición, como es el caso del Cu, se pueden identificar tres sitios de almacenamiento a saber, Superior, en puente y en hueco. Nuestros resultados muestran que en  $\text{Cu}_3$ ,  $\text{Cu}_4$  y  $\text{Cu}_5$  la adsorción de la molécula se coordina preferiblemente por sitios en puente, es decir, se forman enlaces covalentes entre O y C del  $\text{CO}_2$  con los átomos de Cu cuando el acercamiento es de cara a enlaces Cu-Cu dentro de la estructura estable del clúster, denotando que en  $\text{Cu}_4$  y  $\text{Cu}_3$  también se presenta adsorción en sitios de vértice. Se puede ver que, el sistema  $\text{Cu}_3/\text{CO}_2$  presenta las energías de adsorción más negativas en puentes y vértices, de manera diferente al sistema  $\text{Cu}_4/\text{CO}_2$ , donde los sitios en puente registran energías cercanas a cero y los sitios en vértice valores de energías de adsorción más negativos; los valores de energías de adsorción más positivos encontrados en este estudio corresponden al sistema  $\text{Cu}_5/\text{CO}_2$ . Es de mencionar que, a pesar de que se tomaron todos los sitios posibles de acercamiento de la molécula de  $\text{CO}_2$  sobre el clúster  $\text{Cu}_2$ , el sistema  $\text{Cu}_2/\text{CO}_2$  solo presentó una interacción débil característica de la fisisorción en cada una de las configuraciones estudiadas aquí, como es el caso de fuerzas de Van der Waals o posiblemente interacciones dipolo-dipolo, haciendo que las fuerzas de repulsión intermolecular sean mayores que las fuerzas de atracción a lo largo de la interacción clúster-molécula, lo cual se evidencia al ver que el  $\text{CO}_2$  se aleja del clúster  $\text{Cu}_2$  limitando la formación de enlace  $\text{Cu} - \text{O}_{\text{CO}_2}$  y  $\text{C} - \text{Cu}_{\text{clúster}}$ , conservando su linealidad inicial, 1.1739 Å, y modificándose el ángulo  $\theta$  en aproximadamente  $\sim 0.4^\circ$ , solo cual es despreciable. Se han observado resultados similares en bulk de superficies [51] con una distancia de 1.17 para  $r(\text{C} - \text{O})$  cuando el  $\text{CO}_2$  está más cerca de sitio del metal. A continuación, discutiremos las propiedades estructurales y

electrónicas más importantes para las configuraciones de energía más bajas, incluyendo las geometrías con inclusión de spin electrónico y correcciones de van der Waals, y para el caso específico de  $Cu_5/CO_2$  se incluye una discusión de la configuración de energía más alta reportada en esta investigación teórica bajo la aproximación de gradiente generalizada (GGA) de Perdew-Burke-Emzerhof (PBE) más inclusión de término de Hubbard para el cobre en el marco de primeros principios DFT.

### 7.5.1 Discusión estructural: (GGA + U)



**Figura 12.** Sitios de adsorción de más baja energía de para  $Cu_3CO_2_{1b}$  ( $S_1$ ),  $Cu_3CO_2_{5b}$  ( $S_2$ ),  $Cu_3CO_2_{7b}$  ( $S_3$ ),  $Cu_3CO_2_{10b}$  ( $S_4$ ). Las energías de adsorción se muestran entre corchetes. Átomo de cobre, carbono y oxígeno en marrón, amarillo y rojo, respectivamente.

Nosotros consideramos cada uno de los modos o sitios de adsorción del dióxido de carbono sobre el clúster  $\text{Cu}_3$  que se muestran en la **tabla 7**. Se puede que, de los 10 sitios estudiados para la relajación estructural del sistema  $\text{Cu}_3\text{CO}_2$ , 6 sitios presentaron una interacción débil característica de la fisisorción con una modificación despreciable del ángulo de enlace  $\theta$  (entre  $179.111$  a  $179.785^\circ$ ) y distancias de enlaces  $r(\text{C} - \text{O})$  que corresponde de manera similar a los parámetros estructurales de la molécula de  $\text{CO}_2$  en fase gas. No obstante, nuestros resultados muestran 4 configuraciones que convergen hacia una estructura quimisorbida, donde la nueva especie de  $\text{CO}_2$  presenta distorsión del ángulo  $\theta$  y estiramiento de los enlaces C-O, con distancia de enlace clúster-molécula que varían según el sitio de adsorción. Por lo tanto, dirigimos nuestra atención hacia estos sitios de adsorción de  $\text{CO}_2$  en puente lateral y en vértice superior. Las vistas de las configuraciones optimizadas inicial y final se muestran esquemáticamente en la **figura 15** y en la **figura 12** se hace una ampliación de los sitios de adsorción donde se detalla la forma final coordinada del  $\text{CO}_2$  en clúster  $\text{Cu}_3$ , etiquetando dichos sitios como  $S_1, S_2, S_3$  y  $S_4$  para cada configuración.

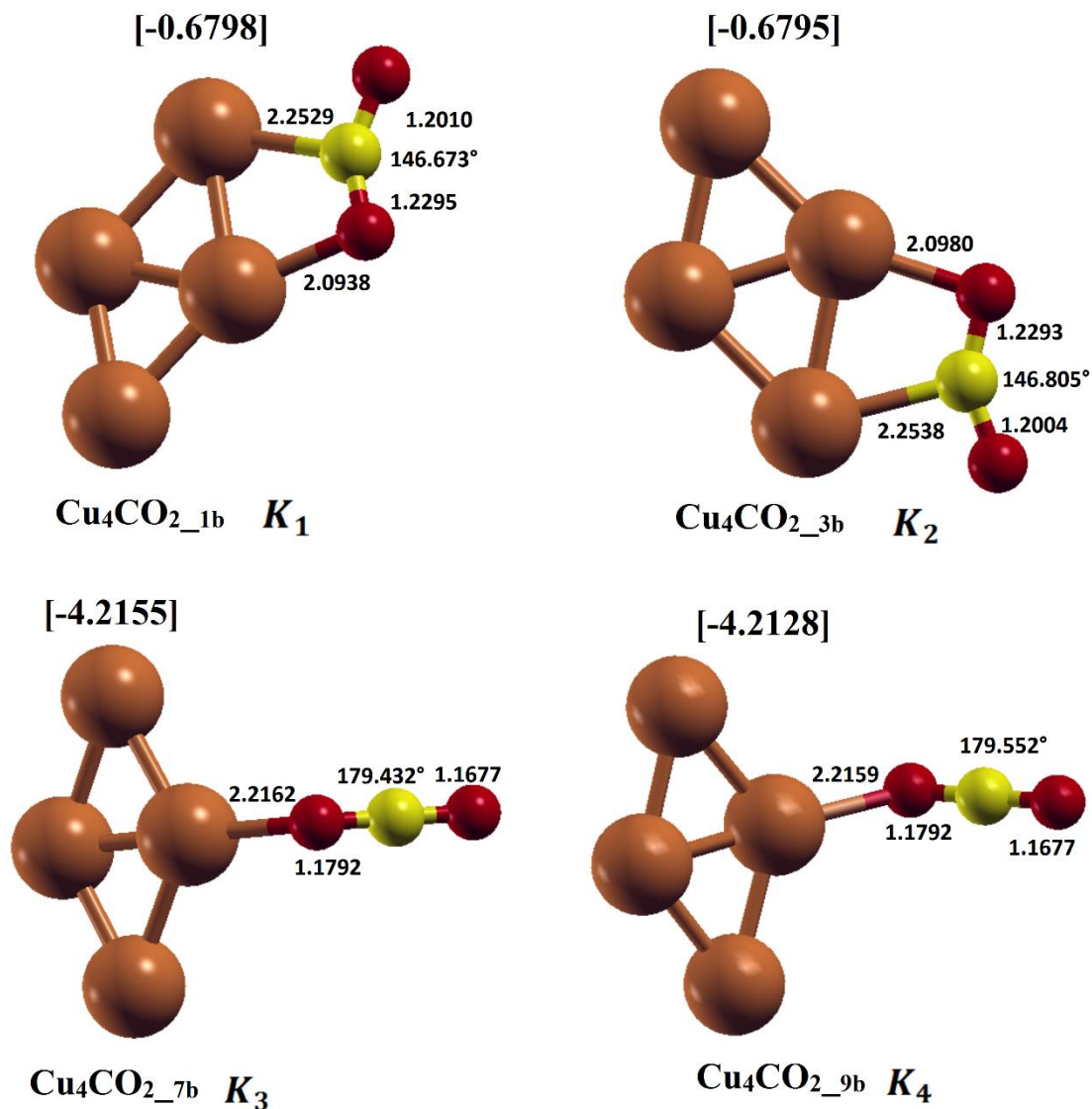
Consideraremos primeros las adsorciones de  $\text{CO}_2$  en sitios de puente lateral, es decir  $S_1, S_2, S_3$ . En cada uno de estos sitios de adsorción las configuraciones finales muestran que la simetría isomérica del clúster  $\text{Cu}_3, C_{2v}$ , se mantiene. La simulación computacional describe que la configuración  $\text{Cu}_3\text{CO}_2\_1\text{b}$  inicialmente establece 2 enlaces  $\text{O} - \text{Cu}_{\text{clúst}}$  distintos y un enlace  $\text{C} - \text{Cu}_{\text{clúst}}$ , y que en los estados intermedios de relajación la molécula de  $\text{CO}_2$  reduce la distancia Cu-Cu del puente en el sitio  $S_1$ , pero al establecerse la estructura de mínima energía estas distancias Cu-Cu se mantiene similares a las iniciales, encontrándose que la adsorción muestra la formación de enlaces C y O a los átomos de cobre más cercanos. Para las configuraciones  $\text{Cu}_3\text{CO}_2\_5\text{b}$  y  $\text{Cu}_3\text{CO}_2\_7\text{b}$ , de manera similar el estado inicial implica la unión de átomo de C y O a átomos de cobre cercanos del clúster, mostrando en sus configuraciones finales la formación de enlaces  $\text{O} - \text{Cu}_{\text{clúst}}$  y  $\text{C} - \text{Cu}_{\text{clúst}}$ . Para la configuración  $\text{Cu}_3\text{CO}_2\_10\text{b}$  solo el átomo de O se une al átomo de Cu del vértice superior en sitio  $S_4$  y la geometría del  $\text{CO}_2$  adsorbido es casi lineal con un ángulo de enlace optimizado de  $179.168^\circ$ . En las configuraciones finales de adsorción en sitios  $S_1, S_2, S_3$  la molécula de  $\text{CO}_2$  se adsorbe con un ángulo de  $140.101, 140.388$  y  $140.293^\circ$ , respectivamente.

Las energías de adsorción ( $-4.6145, -4.6166$  y  $-4.6035$  Kcal/mol) de estas tres configuraciones también tienen valores muy próximos. Por tanto, a partir de tres configuraciones iniciales distintas de adsorción de  $\text{CO}_2$ , a saber,  $\text{CO}_2$  lineal horizontal al puente Cu-Cu,  $\text{CO}_2$  vertical e inclinado respecto al puente a lo largo de la geometría del clúster  $\text{Cu}_3$ , las geometrías de las configuraciones finales convergentes son bastantes idénticas, reproduciendo el mismo sitio de adsorción de enlaces covalentes coordinados que sugieren una buena estabilidad.

En la literatura no existen estudios experimentales referentes a la adsorción coordinada de  $\text{CO}_2$  sobre pequeños isómeros de clústeres de cobre, por eso no hay forma de expresar los parámetros estructurales y la energía de adsorción de nuestros resultados en porcentaje de error respecto al dato experimental, por ejemplo. Sin embargo, en la **tabla 8** se registran datos estructurales y de energía de adsorción reportado por trabajos anteriores en diferentes sistemas moleculares de adsorción en comparación con nuestros resultados.

Es interesante observar que en sitio  $S_4$  de la configuración final  $\text{Cu}_3\text{CO}_2_{10b}$  el  $\text{CO}_2$  presenta una quimisorción inusual, pues en la quimisorción de moléculas orgánicas como el  $\text{CO}_2$  sobre sistemas de metales de transición, se espera que la geometría final de la molécula cambie drásticamente como resultado de la coordinación de enlace covalente del átomo de C y O con átomo de Cu del clúster metálico. Posiblemente existe una débil o poca efectiva transferencia de carga entre el sistema  $\text{Cu}_3\text{CO}_2$ . Resultados similares obtuvieron Ramasamy Shanmugam y col. [52] al estudiar una configuración similares a  $\text{Cu}_3\text{CO}_2_{10b}$  acercando la molécula por el átomo de Cu del vértice superior, encontrándose que era poco efectiva la carga que se transfería en el sitio de coordinación  $\text{Cu}_3\text{CO}_2$ , además de que la energía de adsorción reportada (-3.9203 Kcal/mol) es similar a la reportada en nuestro estudio (-3.9682 Kcal/mol) como se muestra en la **tabla 8**; lo cual nos motiva a deducir que posiblemente el  $\text{CO}_2$  presente en el sitio  $S_4$  este fisisorbido.

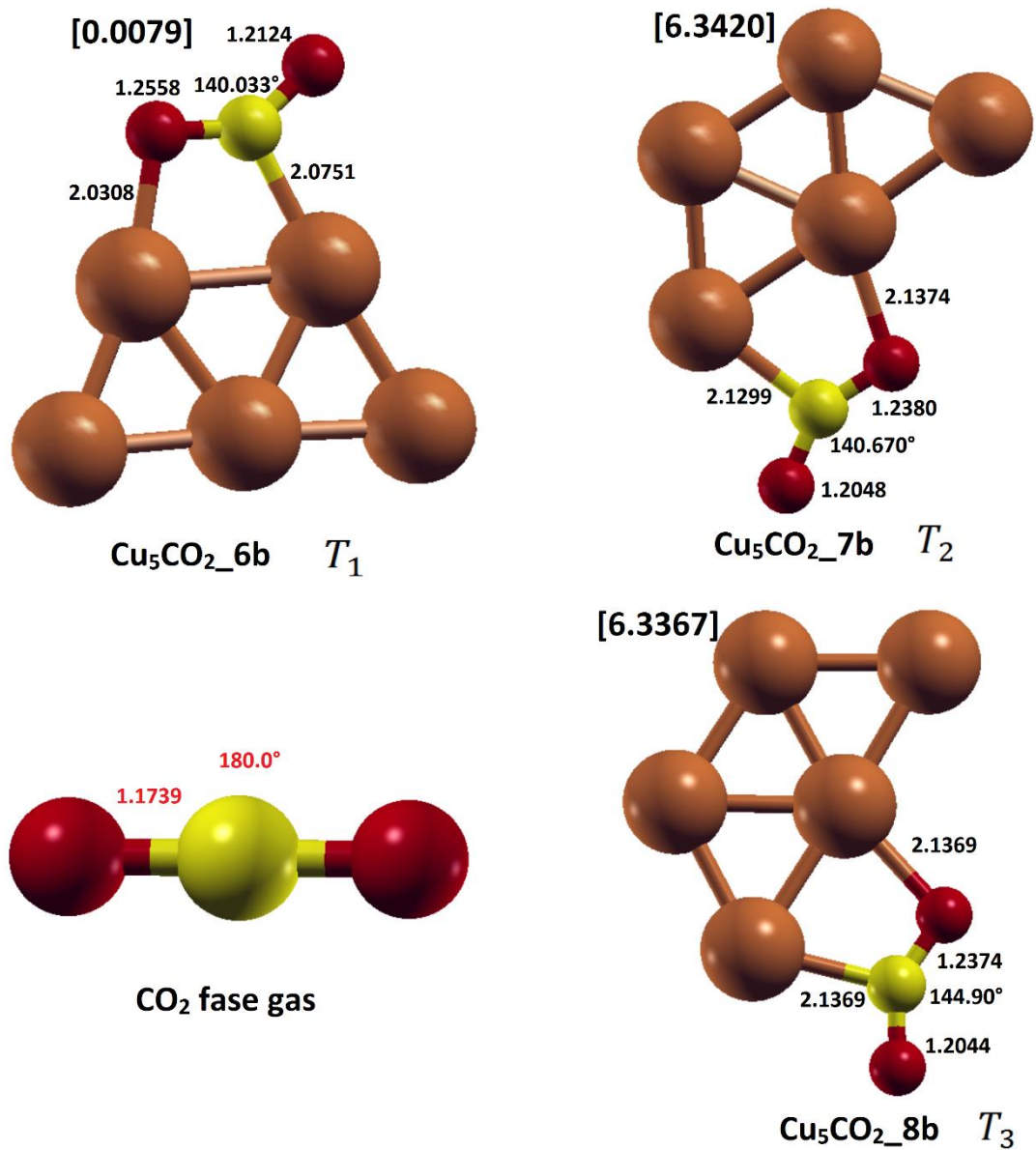
Los estudios DFT realizados en 2017 por Satish K. Iyemperumal y col. [41] detallan las geometrías finales del sistema  $\text{Cu}_N/\text{TiO}_2\text{CO}_2$ , modificando la superficie del  $\text{TiO}_2$  con clúster de cobre  $\text{Cu}_2$ ,  $\text{Cu}_3$  y  $\text{Cu}_4$ . Su reporte computacional muestra que el sistema  $\text{CO}_2\text{Cu}_3/\text{TiO}_2$ , se encuentran dos configuraciones con una geometría lineal y otra doblada de  $\text{CO}_2$ . Para la primera configuración los parámetros estructurales son similares a  $\text{Cu}_3\text{CO}_2_{10b}$  y una distorsión de ángulo  $\theta$  ligeramente mayor ( $2.9^\circ$  por encima), mientras que la energía de adsorción resulta ser -6.64 Kcal/cal más negativa. De igual forma la energía de adsorción resultan ser más negativa para la configuración doblada respecto a  $\text{Cu}_3\text{CO}_2_{1b}$ ,  $\text{Cu}_3\text{CO}_2_{5b}$ ,  $\text{Cu}_3\text{CO}_2_{7b}$ , así como las distancias de enlace se alargan de manera similar. El ángulo de enlace  $\theta$  reportado por nuestra investigación es menos distorsionado respecto al informado por Satish K. Iyemperumal y col. Estos investigadores reportan la configuración de  $\text{CO}_2$  lineal, similar a  $\text{Cu}_3\text{CO}_2_{10b}$ , interactuando directamente con el clúster de cobre a través del átomo de cobre del vértice superior, es muy estable. Por otra parte, en 2020 Ellaine Rose A Beronio y col.[53] estudiaron la adsorción de  $\text{CO}_2$  y otras moléculas orgánicas soportados por una superficie  $\text{Cu}(111)$ , modificando la estequiometría de la superficie utilizando clúster  $\text{Cu}_3$  y  $\text{Cu}_7$ , para el sistema  $\text{Cu}_3\text{Cu}(111)/\text{CO}_2$  la energía de adsorción (-3.2285 Kcal/mol) difiere en -1.3830 Kcal/mol respecto a la energía de adsorción de las configuraciones  $\text{Cu}_3\text{CO}_2_{1b}$ ,  $\text{Cu}_3\text{CO}_2_{5b}$  y  $\text{Cu}_3\text{CO}_2_{7b}$  aproximadamente obtenidas aquí y las distancias atómicas distorsionadas reportadas son muy similares a los datos de dichas configuraciones, respecto al sistema  $\text{Cu}_3\text{CO}_2$  convergente. Para la distancia de enlace C-Cu nuestros datos difieren en 1.3431 Å.



**Figura 13.** Sitios de adsorción de más baja energía de para Cu<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>\_1b (K<sub>1</sub>), Cu<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>\_3b (K<sub>2</sub>), Cu<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>\_7b (K<sub>3</sub>), Cu<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>\_9b (K<sub>4</sub>). Las energías de adsorción se muestran entre corchetes. Átomo de cobre, carbono y oxígeno en marrón, amarillo y rojo, respectivamente.

La **figura 15** muestra las configuraciones finales del cálculo de relajación, en conjunto con la **figura 13**, que convergen hacia los objetivos de este estudio, la quimisorción. Se hizo un barrido cuidadoso de todos los posibles sitios en los que se podría presentar la adsorción de  $\text{CO}_2$  sobre la estructura del isómero  $D_{2h}$  del clústers  $\text{Cu}_4$ . En concordancia con el sistema  $\text{Cu}_3/\text{CO}_2$ , para  $S_1, S_2$  y  $S_3$ , el sistema  $\text{Cu}_4/\text{CO}_2$  en los sitios  $K_1$  y  $K_2$  se presenta una interacción interesante entre los átomo de C y O de la molécula de  $\text{CO}_2$  doblada con los átomos de cobre cercanos, sugiriendo esta interacción a través de un puente lateral Cu-Cu. En nuestro estudio, la simulación computacional describe inicialmente, luego de acercar el  $\text{CO}_2$  de forma vertical al puente (ver **figura 15**), que en la configuración  $\text{Cu}_4\text{CO}_2\text{-1b}$  se forman dos enlaces entre un átomo de O con los dos átomos del puente Cu-Cu y el átomo de C forma un enlace con átomo de cobre del vértice superior. Así, la forma final optimizada registra estados intermedios de relación estructural que alteran las distancias manométricas de enlace al interior del clústers  $\text{Cu}_4$ . Sin embargo, la estructura de mínima energía posible de  $\text{Cu}_4\text{CO}_2\text{-1b}$  muestra que se forman dos fuertes enlaces covalentes alternos, el primero entre el átomo de Cu(1)-Cu del puente indicado por  $K_1$  con un átomo de O y el otro con el átomo de C que se enlaza con el átomo Cu-Cu(2) en el puente, que alteran la geometría en fase gas del dióxido de carbono. Para  $\text{Cu}_4\text{CO}_2\text{-3b}$ , inicialmente se registra que la interacción se presenta por el átomo de cobre del vértice lateral, la molécula de  $\text{CO}_2$  se acerca verticalmente formando tres enlaces entre los átomos de Cu cercanos con el átomo de O, dos de estos enlaces O-Cu están presentes en el mismo átomo del clúster. De acuerdo con la geometría final de  $\text{Cu}_4\text{CO}_2\text{-3b}$ , el enlace molecular C-Cu inicial, se alarga lo suficiente para romperse y unirse al átomo de cobre del vértice inferior. En el caso de las configuraciones  $\text{Cu}_4\text{CO}_2\text{-7b}$  y  $\text{Cu}_4\text{CO}_2\text{-9b}$ , la geometría del  $\text{CO}_2$  se extiende casi que linealmente hacia afuera mediante la formación de un enlace entre el átomo de O con un átomo de Cu del vértice lateral del clústers.

Es importante destacar que, en  $K_1$  y  $K_2$  de las configuraciones  $\text{Cu}_4\text{CO}_2\text{-1b}$  y  $\text{Cu}_4\text{CO}_2\text{-3b}$ , las distancias de enlace  $C - O_1$  y  $C - O_2$  se alargan en 0.027 y 0.055 Å en relación a la geometría inicial de la molécula de  $\text{CO}_2$  libre (1.1739 Å), respectivamente. Así, ambas estructurales de estas configuraciones mantienen una energía de adsorción (-0,6798 y -0,6795 Kcal/mol) extremadamente cercanas y que sumado a su ángulo de enlace  $\theta$  (146.673 y 146.805°) distorsionado, por principios de simetría, sugerimos que los sitios  $K_1$  y  $K_2$  corresponde a un mismo sitio de adsorción sobre el isómero  $D_{2h}$  más estable del clúster  $\text{Cu}_4$ . De manera similar los sitios  $K_3$  y  $K_4$  de las configuraciones  $\text{Cu}_4\text{CO}_2\text{-7b}$  y  $\text{Cu}_4\text{CO}_2\text{-9b}$  corresponden a un mismo sitio de adsorción, con energías de adsorción y ángulos de enlaces que resultan ser muy similares en sí, destacando que las estructurales de mínima energía son más estables que en las configuraciones previas. Para el sistema  $\text{Cu}_4/\text{CO}_2$  las distancias de enlace  $\text{Cu} - \text{O}_{\text{CO}_2}$  y  $\text{C} - \text{Cu}_{\text{clúst}}$  están de acuerdo con estudios teóricos de adsorción de  $\text{CO}_2$  por diferentes adsorbentes moleculares de clústers similares, medianos y sobre superficies ( $hkl$ ) de algunos materiales (ver **tabla 7**).



**Figura 14.** Sitios de adsorción de más baja energía de para Cu<sub>5</sub>CO<sub>2</sub>\_6b ( $T_1$ ), Cu<sub>5</sub>CO<sub>2</sub>\_7b ( $T_2$ ), Cu<sub>5</sub>CO<sub>2</sub>\_8b ( $T_3$ ) y se muestra la molécula de CO<sub>2</sub> libre. Las energías de adsorción se muestran entre corchetes. Átomo de cobre, carbono y oxígeno en marrón, amarillo y rojo, respectivamente.

Dentro de todos los pequeños clústeres de cobre  $Cu_N$  con geometría plana que hemos estudiado en este trabajo, el clúster  $Cu_5$  corresponde a nuestro sistema atómico más grande en estado neutro. El número de configuraciones que hemos seleccionado a modo de estudiar el sitio de adsorción de la molécula de  $CO_2$  sobre la estructura del isómero con simetría  $C_{2v}$  más estable, responde a una mayor posibilidad de interacción geométrica que favorezca formación de enlaces y transferencias de cargas viables de quimisorción y activación en el sistema molecular  $Cu_5/CO_2$ . Hemos dispuesto 15 configuraciones que a nuestro parecer representan el barrido completo de todos los modos posibles de adsorción de  $CO_2$  sobre el presente clúster atómico. En la **figura 15** se han detallado cada una de estas configuraciones usadas y en la **figura 14** se presenta una ampliación de las geometrías finales optimizadas en cada una de las configuraciones que muestran adsorción química, en complemento con la **tabla 7**, donde se presentan todos los parámetros estructurales más importantes calculados y la energía de adsorción correspondiente. De todas las colisiones de  $CO_2$ -Clúster que se proponen aquí, a partir de configuraciones iniciales diferentes, solo en tres de éstas se presenta una interacción característica de especies quimisorbidas sobre clústeres de metales de transición, donde la geometría de la molécula de dióxido de carbono se distorsiona, alargando asimétricamente los enlaces O-C y C-O y doblando el ángulo de enlace O-C-O. Aclaremos que para cada uno de los sistemas  $Cu_N/CO_2$  estudiados en esta tesis, no discutimos la fisisorción que se ha presentado a lo largo de la mayoría de configuraciones sometidas a los ciclos de relajación estructural. Sin embargo, el sistema  $Cu_5/CO_2$ , en  $Cu_5CO_2_{13b}$  y otros modos por ejemplo, poseen estados intermedios de relación en donde observamos que el  $CO_2$  se dobla mientras que la estructura del clúster se destruye y luego de presentarse la fisisorción, el  $CO_2$  alejado del clúster sostiene su linealidad y el sistema metálico se estabiliza quedando invariante ante la simetría inicial. Esto nos indica que la interacción  $CO_2$ -Clúster que estudiamos aquí, favorece la geometría plana de los pequeños clústeres de cobre, incluyendo las geometrías estructurales de las configuraciones con adsorción química propuestas.

Se puede notar, a lo largo de las diferentes sitios de adsorción en cada uno de los clústeres previos, que existe una misma tendencia a la formación de enlaces  $C - Cu_{clúst}$  y  $Cu - O_{CO_2}$  con los átomos de cobre cercanos que forman puentes Cu-Cu, de lo cual el clúster  $Cu_5$  no es la excepción. Además, sumado a lo que se ha dicho anteriormente, se descarta la formación de geometrías tridimensionales capaces de presentar quimisorción de la molécula de dióxido de carbono sobre los pequeños clústeres discutidos en la **sección 7.4**. A diferencia de su modo inicial (ver **figura 14**), la configuración  $Cu_5CO_2_{6b}$  optimizada, en el sitio  $T_1$ , dispone alejar el átomo de O del enlace C-O respecto al átomo de cobre en Cu-Cu(2) del puente superior, enlazándose el átomo de C en éste mismo átomo de cobre y formándose un enlace entre el átomo de O del enlace O-C con el átomo de cobre Cu(1)-Cu en este mismo puente superior. Para la configuración propuesta en  $Cu_5CO_2_{7b}$  se forman tres enlaces de los átomos de  $CO_2$  afines con los átomos de Cu en el modo inicial, se



enlazan los átomo del enlace O-C con el átomo de cobre en posición de vértice Cu(1)-Cu de uno los puentes inferiores, al igual que se extiende un enlace del átomo de O del enlace C-O con el átomo de cobre próximo del puente. Por otra parte, la configuración Cu<sub>5</sub>CO<sub>2</sub>\_8b a diferencia de Cu<sub>5</sub>CO<sub>2</sub>\_7b, la simulación computacional nos demuestra que los átomo que se enlazan a Cu-Cu(2) corresponde a los átomo del enlace C-O, mientras el O del enlace O-C se enlaza con el átomo de cobre cercano en dicho puente.

La geometría doblada del CO<sub>2</sub> en estás sitios  $T_n$  denotan la transformación de la molécula en nueva especie que, aunque no se disocia, se observa una disminución del ángulo de enlace O-C-O en los sitios  $T_1$  y  $T_2$  de 39.9 y 39.33°, respectivamente. En el caso de las configuraciones Cu<sub>5</sub>CO<sub>2</sub>\_7b y Cu<sub>5</sub>CO<sub>2</sub>\_8b, a pesar de que el ángulo de enlace  $\theta$  en Cu<sub>5</sub>CO<sub>2</sub>\_8b es 4.23° más amplio que en Cu<sub>5</sub>CO<sub>2</sub>\_7b, respecto geometría libre de CO<sub>2</sub>, basándonos en planos de simetría y teniendo en cuenta las diferencias mínima en sus parámetros estructurales y de *Eads* (ver **figura 14** y **tabla 7**), consideremos que ambas geometrías procedentes de diferentes modos de relajación electrónica, en los sitios  $T_2$  y  $T_3$ , son muy similares.

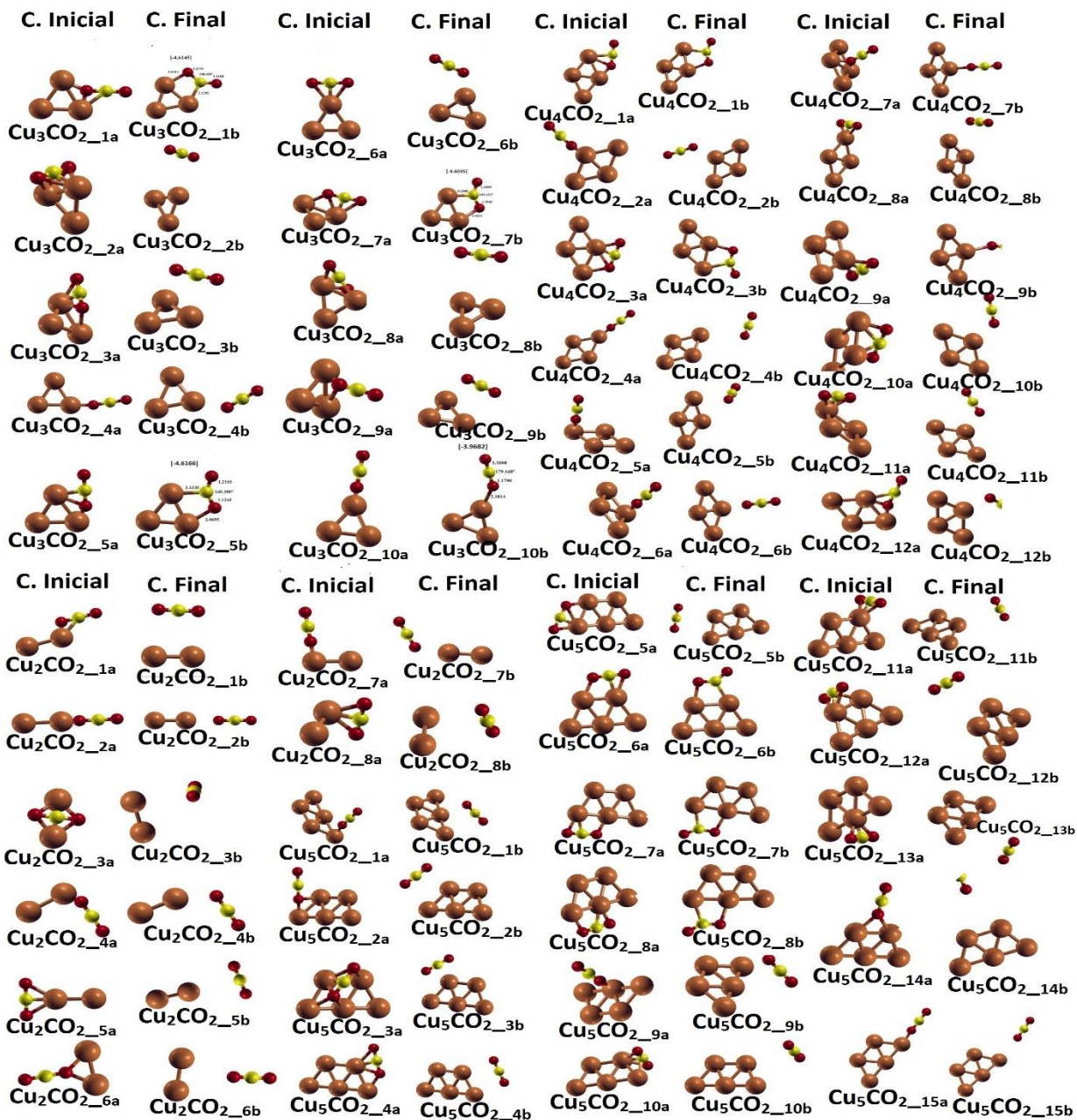
En la **sección 7.5** habíamos comentado que son poco los trabajos reportados sobre adsorción efectiva de CO<sub>2</sub> sobre pequeños clústers de cobre neutros o desnudos y al no existir estudios experimentales, hemos dispuesto datos de parámetro estructurales de reportes computacionales que guardan alguna relación con nuestra investigación teórica. Hemos hecho una revisión minuciosa de esta literatura para Cu<sub>5</sub>, y en comparación a otros trabajo previos de los últimos años, sugerimos que nuestros resultados reproducen de manera similar el alargamiento de las distancias de enlace O-C, C-O y formación enlaces  $C - Cu_{clúst}$  y  $O - Cu_{clúst}$  de los estudios que han reportado quimisorción y fisisorción en estudios dirigidos a la activación, adsorción, y en algunas casos, la disociación efectiva (ver **tabla 8**) de CO<sub>2</sub> sobre superficies (*hkl*) [54-55]. En cuanto a los reportes citados anteriormente, al igual que otros trabajos sobre interacción de pequeños y medianos clústeres Cu<sub>N</sub> en búsqueda de transformación catalítica de CO<sub>2</sub> [52,27], sin descartar las modificaciones de superficies (*hkl*) de Anatasa (TiO<sub>2</sub>) con clústeres de cobre [56, 41], la distorsión doblada del ángulo de enlace  $\theta(O-C-O)$  que informamos para el sistema Cu<sub>5</sub>/CO<sub>2</sub> es efectivo en la quimisorción y activación del dióxido de carbono en la búsqueda de especies CO<sub>2</sub><sup>- $\delta$</sup> .

Como se ha observado hasta este punto de nuestra discusión estructural, a excepción del clústers Cu<sub>2</sub>, los clústeres Cu<sub>3</sub>, Cu<sub>4</sub> y Cu<sub>5</sub> demuestran tener en sus geometrías sitios de adsorción  $S_n$ ,  $K_n$  y  $T_n$  con una alta densidad de electrones. Por esta razón, a continuación, incluimos una discusión de la viabilidad termodinámica de cada uno de estos sistemas en la adsorción y activación de CO<sub>2</sub>.

**Tabla 7.** Propiedades de adsorción de  $CO_2$  por clústeres de cobre ( $Cu_N N = 2 - 5$ ) en las diferentes configuraciones tipo ( $Cu_N/CO_2$ ) estudiadas en el presente trabajo.  $r(C - O)$  son las longitudes de enlace entre los átomos de C y O,  $r(Cu - O_{CO_2})$  son las longitudes de enlace entre los átomos de Cu y un átomo de oxígeno de la molécula de  $CO_2$ ,  $r(C - Cu_{clústers})$  son las longitudes de los enlaces entre los átomos de carbono y los átomos de cobre,  $\theta(O - C - O)$  son los ángulos de las moléculas de  $CO_2$  y  $E_{ads}$  son las energías de adsorción.

Conf.	$r(C - O)$			$r(Cu - O_{CO_2})$			$r(C - Cu_{clústers})(\text{Å})$			$\theta(O - C - O)(\text{dg})$		$E_{ads} (\text{kcal/mol})$	
	(Å)	ref	ref	(Å)	This Work	ref	(Å)	This Work	ref	This Work	ref	T. Wor	ref
Fase gas	1.1739	1.1739	----		----			180.000				----	
$Cu_2/CO_{2,1}$	1.1738	1.1741	----		----			179.293				----	
$Cu_2/CO_{2,2}$	1.1765	1.1698	----		----			180.000				----	
$Cu_2/CO_{2,3}$	1.1741	1.1741	----		----			179.370				----	
$Cu_2/CO_{2,4}$	1.1802	1.1687	----		----			179.673				----	
$Cu_2/CO_{2,5}$	1.1739	1.1739	----		----			179.771				----	
$Cu_2/CO_{2,6}$	1.1739	1.1735	----		----			179.882				----	
$Cu_2/CO_{2,7}$	1.1689	1.1800	----		----			179.883				----	
$Cu_2/CO_{2,8}$	1.1740	1.1740	----		----			179.158				----	
$Cu_3/CO_{2,1}$	1.2546	1.2100	----	2.0694	2.1292			140.101				-4.6145	
$Cu_3/CO_{2,2}$	1.1743	1.1743	----		----			179.252				----	
$Cu_3/CO_{2,3}$	1.1747	1.1732	----		----			179.630				----	
$Cu_3/CO_{2,4}$	1.1668	1.1799	----		----			179.111				----	
$Cu_3/CO_{2,5}$	1.2103	1.1243	----	2.0695	2.1230			140.388				-4.6166	
$Cu_3/CO_{2,6}$	1.1661	1.1818	----		----			178.785				----	
$Cu_3/CO_{2,7}$	1.2099	1.2545	----	2.0681	2.1284			140.293				-4.6035	
$Cu_3/CO_{2,8}$	1.1745	1.1745	----		----			178.767				----	
$Cu_3/CO_{2,9}$	1.1752	1.1732	----		----			179.583				----	
$Cu_3/CO_{2,10}$	1.1668	1.1790	----	2.1814	----			179.168				-3.9682	
$Cu_4/CO_{2,1}$	1.2010	1.2295	1.274 <sup>A</sup>	2.0938	2.2529			146.673	138.60 <sup>A</sup>			-0.6798	18,6102 <sup>A</sup>
$Cu_4/CO_{2,2}$	1.1670	1.1801	----		----			179.252				----	
$Cu_4/CO_{2,3}$	1.2293	1.2004	----	2.0980	2.2538			146.805				-0.6795	-8,7631 <sup>B</sup>
$Cu_4/CO_{2,4}$	1.1738	1.1744	----		----			179.896				----	
$Cu_4/CO_{2,5}$	1.1748	1.1739	----		----			179.251				----	
$Cu_4/CO_{2,6}$	1.1684	1.1787	----		----			179.533				----	
$Cu_4/CO_{2,7}$	1.1792	1.1677	----	2.2162	----			179.432				-4.2155	
$Cu_4/CO_{2,8}$	1.1742	1.1742	----		----			179.319				----	
$Cu_4/CO_{2,9}$	1.1792	1.1677	----	2.2159	----			179.552				-4.2128	
$Cu_4/CO_{2,10}$	1.1805	1.1670	----		----			179.195				----	
$Cu_4/CO_{2,11}$	1.1821	1.1668	----		----			178.615				----	
$Cu_4/CO_{2,12}$	1.1817	1.1668	----		----			178.715				----	
$Cu_5/CO_{2,1}$	1.1734	1.1747	----		----			179.362				----	
$Cu_5/CO_{2,2}$	1.1732	1.1748	----		----			179.460				----	
$Cu_5/CO_{2,3}$	1.1736	1.1742	----		----			179.740				----	
$Cu_5/CO_{2,4}$	1.1736	1.1744	----		----			179.724				----	
$Cu_5/CO_{2,5}$	1.1740	1.1741	----		----			179.620				----	
$Cu_5/CO_{2,6}$	1.2558	1.2124	----	2.0308	2.0751			140.033				0.0079	
$Cu_5/CO_{2,7}$	1.2380	1.2048	----	2.1374	2.1299			140.670				6.3420	
$Cu_5/CO_{2,8}$	1.2374	1.2044	----	2.1369	2.1369			144.900				6.3367	
$Cu_5/CO_{2,9}$	1.1736	1.1741	----		----			179.551				----	
$Cu_5/CO_{2,10}$	1.1740	1.1740	----		----			179.763				----	
$Cu_5/CO_{2,11}$	1.1740	1.1740	----		----			179.922				----	
$Cu_5/CO_{2,12}$	1.1743	1.1743	----		----			179.325				----	
$Cu_5/CO_{2,13}$	1.1741	1.1741	----		----			179.673				----	
$Cu_5/CO_{2,14}$	1.1735	1.1741	----		----			179.994				----	
$Cu_5/CO_{2,15}$	1.1747	1.1727	----		----			179.996				----	

Nota: Los datos con las etiquetas de “A” y “B” corresponden a las referencias [(56)], [(57)].



**Figura 15.** Configuraciones usadas en este estudio para los sistemas  $[Cu_2/CO_2]$ ,  $[Cu_3/CO_2]$ ,  $[Cu_4/CO_2]$ ,  $[Cu_5/CO_2]$ . Átomo de cobre, carbono y oxígeno en color marrón, amarillo y rojo respectivamente.

**Tabla 8.** Comparación teoría de la transformación de CO<sub>2</sub> quimisorbido por [Cu<sub>3</sub>/CO<sub>2</sub>], [Cu<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>], [Cu<sub>5</sub>/CO<sub>2</sub>] y otros trabajos con diferentes adsorbentes moleculares.

		$r(O-C)$	$r(C-O)$	$r(Cu-O_{CO_2})$	$r(C-Cu_{clust})$	$\theta(O-C-O)$	Eads
	Conf.	(Å)		(Å)	(Å)	(deg)	(Kcal/mol)
This Work	Fase gas	1.1739	1.1739	----	----	180.000	----
<b>GGA + U</b>	Cu <sub>3</sub> /CO <sub>2_1</sub>	1.2546	1.2100	2.0694	2.1292	140.101	-4.6145
	Cu <sub>3</sub> /CO <sub>2_5</sub>	1.2103	1.1243	2.0695	2.1230	140.388	-4.6166
	Cu <sub>3</sub> /CO <sub>2_7</sub>	1.2099	1.2545	2.0681	2.1284	140.293	-4.6035
	Cu <sub>3</sub> /CO <sub>2_10</sub>	1.1668	1.1790	2.1814	----	179.168	-3.9682
	Cu <sub>4</sub> /CO <sub>2_1</sub>	1.2010	1.2295	2.0938	2.2529	146.673	-0.6798
	Cu <sub>4</sub> /CO <sub>2_3</sub>	1.2293	1.2004	2.0980	2.2538	146.805	-0.6795
	Cu <sub>4</sub> /CO <sub>2_7</sub>	1.1792	1.1677	2.2162	----	179.432	-4.2155
	Cu <sub>4</sub> /CO <sub>2_9</sub>	1.1792	1.1677	2.2159	----	179.552	-4.2128
	Cu <sub>5</sub> /CO <sub>2_6</sub>	1.2558	1.2124	2.0308	2.0751	140.033	0.0079
	Cu <sub>5</sub> /CO <sub>2_7</sub>	1.2380	1.2048	2.1374	2.1299	140.670	6.3420
	Cu <sub>5</sub> /CO <sub>2_8</sub>	1.2374	1.2044	2.1369	2.1369	144.900	6.3367
<b>GGA+ U+ Spin+ vdW</b>	Cu <sub>3</sub> /CO <sub>2_1</sub>	1.2584	1.2115	2.0634	2.1390	139.344	-5.6354
	Cu <sub>4</sub> /CO <sub>2_1</sub>	1.2297	1.2002	2.0919	2.2616	146.706	-2.1790
	Cu <sub>4</sub> /CO <sub>2_7</sub>	1.1789	1.1687	2.2159	----	179.444	-5.3931
	Cu <sub>4</sub> /CO <sub>2_12</sub>	1.1817	1.1668	2.2379	----	178.715	-5.8441
	Cu <sub>5</sub> /CO <sub>2_6</sub>	1.2651	1.2134	2.0050	2.0743	138.065	-2.8200
	Cu <sub>5</sub> /CO <sub>2_7</sub>	1.2398	1.2040	2.1303	2.1505	144.565	5.0231
2020[(54)]	Cu(1 1 1)/CO <sub>2</sub> a	1.24	1.29	2.0700	2.0400	127.200	-13.605
	Cu(2 1 1)/CO <sub>2</sub> b	1.23	1.25	2.1200	2.0500	137.400	-7.6101
	Cu(1 1 0)/CO <sub>2</sub>	1.24	1.28	2.0200	2.0200	127.900	-14.297
	Cu(0 0 1)/CO <sub>2</sub>	1.23	1.28	2.0900	2.0300	130.300	-12.914
2020[(53)]	Cu <sub>3</sub> Cu(1 1 1)/CO <sub>2</sub>	----	1.18	----	3.47	----	-3.2285
	Cu <sub>7</sub> Cu(1 1 1)/CO <sub>2</sub>	----	1.18	----	3.87	----	-4.6122
2019[(58)]	Cu <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub>	1.2790	1.2190	1.954	1.980	134.820	-35.968
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Cu <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub>	1.2180	1.2050	2.184	2.087	157.330	-20.829
2019[(56)]	TiO <sub>2</sub> -Cu <sub>5</sub> /CO <sub>2</sub>	1.25	1.29	----	----	129.500	-14.759
2017[(41)]	TiO <sub>2</sub> -Cu <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	1.17(1.23)	1.18(1.30)	----	----	177.4(128.4)	-11.299(-19,371)
	TiO <sub>2</sub> -Cu <sub>3</sub> /CO <sub>2</sub>	1.17(1.23)	1.18(1.27)	----	----	176.3(128.7)	-10.608(-12,914)
	TiO <sub>2</sub> -Cu <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub>	1.18(1.27)	1.17(1.22)	----	----	178.0(133.0)	-8.7631(-7,379)
2017[(52)]	Cu <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	1.16	1.16	----	2.23	179.57	-3.9203
	Cu <sub>3</sub> /CO <sub>2</sub>	1.16	1.16	----	2.18	179.57	-3.9203
	Cu <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub>	1.16	1.16	----	2.20	179.57	-1.3836
	Cu <sub>5</sub> /CO <sub>2</sub>	1.16	1.16	----	2.16	179.57	-2.7673
	Cu <sub>6</sub> /CO <sub>2</sub>	1.16	1.16	----	2.37	179.57	-15.221
2013[(27)]	Cu <sub>7</sub> /CO <sub>2</sub>	1.24	1.29	----	----	----	17.33
	Cu <sub>13</sub> /CO <sub>2</sub>	1.99	1.99	----	----	----	52.47
	Cu <sub>19</sub> /CO <sub>2</sub>	1.31	1.31	----	----	----	23.02
2004[(55)]	Cu <sub>18</sub> (111)/CO <sub>2</sub> a	1.227	1.229	----	3.650	179.21	0.2437
	Cu <sub>18</sub> (111)/CO <sub>2</sub> b	1.226	1.231	----	3.475	179.48	1,0826
	Cu <sub>18</sub> (111)/CO <sub>2</sub> c	1.231	1.226	----	3.745	179.94	0.7026
	Cu <sub>18</sub> (111)/CO <sub>2</sub> d	1.228	1.228	----	3.770	179.58	0.3298
	Cu <sub>18</sub> (111)/CO <sub>2</sub> e	1.231	1.226	----	3.739	179.73	0.7600
	Cu <sub>18</sub> (111)/CO <sub>2</sub> f	1.231	1.226	----	3.740	179.75	0.6381
	Cu <sub>18</sub> (111)/CO <sub>2</sub> g	1.230	1.227	----	3.636	178.90	0.5329

Nota: los valores en paréntesis correspondes a la molécula de CO<sub>2</sub> Quimisorbido.

### 7.5.2 Discusión estructural: (GGA + U + Spín + vdW)

Como se mencionó anteriormente no hay trabajos experimentales o teóricos que hayan estudiado la adsorción de CO<sub>2</sub> por pequeños clústeres de cobre neutros, mostrando la efectiva formación de especies CO<sub>2</sub><sup>-δ</sup> dobladas. Así, hasta el momento se han estudiado este tipo de sistemas pero sin éxito en cuanto a quimisorción de CO<sub>2</sub>, por lo que solo se reporta fisisorción [(52)]. Motivados por lo anterior, hemos querido refinar nuestra investigación teórica, evitando subestimar las geometrías estables Cu<sub>N</sub>/CO<sub>2</sub> y las energías de adsorción, evaluando el efecto estructural y electrónico de las configuraciones estudiadas anteriormente, al incluir las correcciones de van der Waals y espín electrónico para el átomo de cobre, como ajuste de auto-interacción de la DFT en este tipo de sistemas e incorporando mayor validez científica a las geométricas moleculares reportadas.

Se tomaron las configuraciones más estables estudiadas mediante GGA + U y se incluyeron las nuevas correcciones de interacción spín + vdW, pues es claro que los clústeres Cu<sub>3</sub>, Cu<sub>4</sub> y Cu<sub>5</sub> en vacío, al colisionar la molécula de CO<sub>2</sub>, tienen sitios específicos en los que se presentará la adsorción. Los sitios y las energías de adsorción de CO<sub>2</sub> sobre los clústeres se muestran en la **figura 16** y en la **tabla 8**, además de los parámetros estructurales calculados.

Está bien establecido que en los estudio orientados a adsorción de moléculas orgánicas sobre clústeres de metales, la activación de CO<sub>2</sub> generalmente implica la formación de especies CO<sub>2</sub><sup>-δ</sup> dobladas, que es un precursor de la disociación y conversión catalítica de CO<sub>2</sub> en productos orgánicos. Consideramos el valor de energía de adsorción como criterio de fuerza y estabilidad molecular en la formación de enlace al interior de cada sistema Cu<sub>N</sub>-CO<sub>2</sub>. Para este estudio, consideramos que la adsorción es termodinámicamente favorable si el valor correspondiente de *E<sub>ads</sub>* se encuentra en el rango de energías de longitudes de onda (entre 38,05 y 71,48 Kcal/mol), de la luz visible en el espectro electromagnético, desarrollando el experimento en condiciones estándares de presión y temperaturas. Así la parte estrecha del espectro electromagnético, corresponde a las longitudes de onda cercanas al máximo de la curva de la radiación solar. En las interacciones con la materia, la luz visible actúa, sobre todo, para elevar los electrones a niveles más altos de energía y favorece para estos sistemas los procesos endotérmicos.

Este estudio proporciona pruebas sólidas de que una molécula de CO<sub>2</sub> es quimisorbida por los clústeres Cu<sub>3</sub>, Cu<sub>4</sub> y Cu<sub>5</sub>, observando que las configuraciones más estables (Cu<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>\_1b, Cu<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>\_1b, Cu<sub>5</sub>CO<sub>2</sub>\_6b y Cu<sub>5</sub>CO<sub>2</sub>\_7b) son aquellas donde el sistema opta por conservar la simetría inicial plana y alargar asimétricamente los enlaces O-C y C-O. Se puede apreciar, que la distancia de enlace que más se estira es aquella que involucra el átomo de O enlazado a un átomo de cobre cercanos. Este estiramiento asimétrico, entre 0,0263 y 0,0912 Å respecto al CO<sub>2</sub> libre (1,1719 Å), es tan amplio a escala manométrica que permite la flexión de la molécula de dióxido de carbono. El sistema Cu<sub>3</sub>/CO<sub>2</sub> muestran la configuración Cu<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>\_1b con el sitio de adsorción

$S_1$  de mayor estabilidad y viabilidad termodinámica a lo largo de este trabajo, con una energía de adsorción de -5.6354 Kcal/mol, con estiramiento de enlace O-C (1.2584 Å, 1.2115Å) respecto a la molécula de CO<sub>2</sub> libre. Sugerimos que la transferencia de carga de los orbitales del cobre al orbital p del CO<sub>2</sub> produce el estiramiento de las distancias de enlace C-O y O-C y flexión que disminuye el ángulo de enlace  $\theta(O-C-O)$  a 140.101°, que favorece la formación de especies  $CO_2^{-\delta}$  (ver sección 7.5.4).

Por otro lado, en el sistema  $Cu_4/CO_2$  encontramos que la configuración  $Cu_4CO_2_{1b}$  en el sitio  $K_1$ , a diferencia de  $Cu_3CO_2_{1b}$ , el ángulo de enlace  $\theta(O-C-O)$  difiere en 7.362°. Sugerimos aquí que el enlace C-O se estira (1.2295Å, 1.2010 Å), observando claramente la tendencia general que el mayor estiramiento de enlace se presenta en  $O - Cu_a$ , debido a una prometedora transferencia de carga que posiblemente se esté transfiriendo del orbital 4s de alta energía del átomo Cu al orbital p del CO<sub>2</sub> (ver sección 7.5.4). La adsorción es activa, termodinámicamente favorable con una energía de adsorción de -2.179 Kcal/mol. Sin embargo, también reportamos dos configuraciones,  $Cu_4CO_2_{7b}$  y  $Cu_4CO_2_{12b}$ , donde la geometría del CO<sub>2</sub> adsorbido solo presenta ligeros estiramientos en cuanto a distancias de enlace y mínima distorsión del ángulo  $\theta$ , con una considerable estabilidad molecular que se refleja en sus energía de adsorción, -5.3931 y -5.8441 Kcal/mol respectivamente, de manera que  $Cu_4CO_2_{12b}$  resultaría ser la configuración con la mayor energía de adsorción informada aquí, incluso por encima de  $Cu_3CO_2_{1b}$ , pero sin una prometedora aplicación en cuanto a los procesos catalíticos que requieran pre-cursosores  $CO_2^{-\delta}$ . En la siguiente sección se revisará con más detalle estas configuraciones.

Es importante destacar que el clúster  $Cu_5$  fue el único de todos los clústeres  $Cu_N$  estudiados aquí, que mostró dos sitios importantes de adsorción diferentes. Así, la configuración  $Cu_5CO_2_{6b}$  en el sitio  $T_1$ , representa la geometría estable que más estiramiento de enlace  $O - Cu_a$  se reporta (1.2651 Å, 1.2134Å) con una energía de adsorción de -2.82 Kcal/mol, cerca de -0.641 Kcal/mol más estable que la geometría  $Cu_4CO_2_{1b}$  y el ángulo de enlace  $\theta(O - C - O)$  más disminuido respecto a la fase gas de CO<sub>2</sub>, 138.065°. Por otro lado,  $Cu_5CO_2_{7b}$  en el sitio  $T_2$  representan la configuración con un valor de adsorción positivo, 5.0231 Kcal/mol, en los que la disminución del ángulo de enlace difiere en 5.221, 2.141 y 6.5° con respecto a  $Cu_3CO_2_{1b}$ ,  $Cu_4CO_2_{1b}$  y  $Cu_5CO_2_{6b}$ . Como se ha dicho anteriormente, para energías de adsorción donde el proceso sea endotérmico, mientras el sistema no exceder el umbral de energía en la luz visible del espectro electromagnético, la formación de especies  $CO_2^{-\delta}$  dobladas también es favorable termodinámicamente. Nosotros consideramos que en este rango estrecho de longitudes de onda (750-400 nm), la cantidad de radiación solar le suministre al sistema  $Cu_5/CO_2$  la energía necesaria para que la interacción ocurra y sea físicamente viable. Para que la molécula de CO<sub>2</sub> puede quimisorberse sobre cada uno de los clústeres de cobre estudiados en el presente trabajo, se necesita

que interactúe con sitios de alta densidad electrónica,  $S_1, K_1, T_1$  y  $T_2$ , es decir, que existan electrones en  $Cu_N$  capaces de generar enlaces fuertes y estables en el sistema Clúster- $CO_2$ .

Como se puede observar, al agregar las nuevas interacciones de Espín electrónico más las correcciones de Van der Waals, la molécula de  $CO_2$  se mantiene adsorbida sobre los mismos sitios de adsorción ( $S_1, K_1, T_1$  y  $T_2$ ) discutidos en la **sección 7.5**, de manera que su contribución favorece la mejora en la energía de adsorción de cada uno de los sistemas y la formación de especies  $CO_2^{-\delta}$  al disminuir el ángulo de enlace  $\theta$  considerablemente y detallar un mínimo estiramiento de los enlaces O-C, O-Cu y C-Cu respecto a las configuraciones sin estas interacciones de la **sección 7.5**.

### 7.5.3 Discusión electrónica: (GGA + U + Spín + vdW)

En química cuántica muchas veces se habla de los orbitales frontera HOMO (orbital molecular ocupado de más energía) y LUMO (orbital molecular no ocupado de más baja energía) para justificar la formación de enlaces y ciertas reacciones químicas. Así, en metales, semiconductores y aislantes orgánicos el HOMO corresponde a la banda de valencia y el LUMO a la banda de conducción. La diferencia de energía entre el HOMO y LUMO, es decir, la diferencia entre la banda de valencia y la banda de conducción, corresponde a la banda prohibida de energía, que en el caso de materiales metálicos tienden a coexistir en superposición estas bandas. En este tipo de sistema  $Cu_NCO_2$ , la separación energética entre la banda de conducción y la banda de valencia es inducida por la proximidad de los diferentes orbitales de la molécula de  $CO_2$  y los sistemas metálicos de Cu. Con el fin de corroborar la formación de especies  $CO_2^{-\delta}$  a lo largo de cada una de las configuraciones más estables que hemos reportado, se hizo la densidad de estados con espín arriba y espín abajo para cada configuración, involucrando los átomos del clúster metálico que intervienen en la formación de enlaces. Esta contribución simétrica en ambas orientaciones del espín, manifiesta que las configuraciones quimorbidas tienen carácter metálico y no presentan propiedades magnéticas. Además, quisimos enriquecer la discusión electrónica al realizar un análisis de población de Lowdin para detallar la transferencia de carga a través de todo el sistema  $Cu_NCO_2$ . El nivel de Fermi fue escogido arbitrariamente como el origen de la energía. La **tabla 9** compila la configuración electrónica de Lowdin basada en el cálculo de DFT al nivel GGA/U/S/dvW para el átomo de C y O en la molécula de  $CO_2$  libre y adsorbida, con las contribuciones de los átomos del clúster metálico presente. La configuración electrónica de Lowdin para C y O en la molécula de  $CO_2$  libre es [Núcleo] 2S (0.7403) 2P (2.4627) y [Núcleo] 2S (1.6639) 2P (4.6061) respectivamente.

Se puede ver que la banda de energía prohibida de  $Cu_NCO_2$  tiene un carácter metálico, similar a los clústeres  $Cu_N$ , lo que indica que es muy fácil que los electrones fluyan de la banda de valencia a la banda de conducción. Por tanto, destacamos que la adsorción de  $CO_2$  no distorsiona el patrón estructural del clúster  $Cu_N$  en términos generales, y tampoco modifica las propiedades electrónicas del  $Cu_N$  de manera significativa. La **figura 16**, muestra que las geometrías estructurales de los sistemas metálicos solo se modifican muy ligeramente en el sitio de adsorción luego de presentarse la adsorción de  $CO_2$ .

### 7.5.3.1 $Cu_3CO_2$

Para la configuración optimizada  **$Cu_3CO_2$ \_1b**, aunque no se hizo análisis de los orbitales naturales de enlace NBO para esta y las demás configuraciones, en aras de la claridad, se mencionan las cargas parciales solo para esos átomos en la **tabla 9** que están directamente involucrados en el proceso de adsorción, de manera que el análisis de población de Lowdin nos permite observar que existe una transferencia de carga del átomo  $Cu_a$  al átomo de O del enlace O- $Cu_a$ . En el sitio de adsorción, la carga del átomo de O del enlace O- $Cu_a$  ha aumentado a 6.3051C (antes de la adsorción era de 6.2701C) mientras que la carga en el átomo  $Cu_a$  ha disminuido a 10.8940C (de 10.9781C). De manera similar, el átomo C transfiere carga al átomo de  $Cu_b$ , haciendo que aumente su carga parcial positiva de 3.2020C a 3.4449C. Sugerimos que el clúster  $Cu_3$  transfiere carga al átomo de O y C, y que estos redistribuyen la carga de tal manera que justifica el estiramiento mayoritario del enlace O-C del  $CO_2$ . Las cargas parciales así evaluadas confirman la transferencia de carga del clúster  $Cu_3$  a la molécula de  $CO_2$  el sitio de alta densidad de electrones.

Las **figuras 17(c, d)** muestran la densidad de estados con contribución de espín arriba y espín abajo para la estructura  $Cu_3CO_2$ \_1b, donde se observa la contribución de los orbitales (d y 4s) del clúster metálico (átomos  $Cu_a$  y  $Cu_b$ ) y los orbitales (p y s) de los átomos de oxígeno y carbono del  $CO_2$ . Por el gráfico de DOS, se encuentra que al no existir band gap ( $E_{gab}$ ) da lugar a electrones de conducción libre, pues las bandas de conducción y valencias están superpuestas. La densidad de estados (átomo  $Cu_a$ ) de la estructura presenta la banda valencia con una contribución mayoritaria del orbital Cu(d), seguidamente de los orbitales O(p) y Cu(s) en la región comprendida entre -6 eV y -3,9 eV respectivamente. Nótese que en el intervalo de energías comprendidas entre -1 eV y 1 eV, existen un fuerte solapamiento de los orbitales O(p), Cu(p), Cu(d) y Cu(s) involucrados en la formación de especie  $CO_2^{-\delta}$  doblada, pues en una misma región de energía estas bandas tiene forma similar con respecto a la banda total. En regiones más altas de energía estos orbitales disminuyen su solapamiento y los orbitales Cu(s) y Cu(p) contribuyen mayoritariamente, debido a que tienen una forma diferente en la misma zona de energía.



### 7.5.3.2 $Cu_4CO_2_{1b}$

De manera similar, en la configuración  $Cu_4CO_2_{1b}$ , el análisis de población de Lowdin nos permite sugerir que existe una discreta transferencia de carga del átomo O del  $CO_2$  (ver tabla 9) al átomo  $Cu_a$  del enlace O- $Cu_a$ . En el sitio de adsorción de esta configuración, la carga del átomo de O del enlace O- $Cu_a$  ha disminuido a 6.2638C (antes de la adsorción era de 6.2701C) mientras que la carga en el átomo  $Cu_a$  ha aumentado a 11.0998C (de 11.0599C). De manera similar, el átomo C (aumenta su carga parcial positiva de 3.2020C a 3.3651C) transfiere carga al átomo de  $Cu_b$ , haciendo que aumente su carga parcial a 10.8943C a 10.9087C. Las cargas parciales evaluadas por el análisis Lowdin sugieren la donación de cargas entre el átomo de C y O de la molécula de  $CO_2$  al clúster metálico, de tal manera que justifica el estiramiento mayoritario del enlace O-C del  $CO_2$  el sitio de alta densidad de electrones.

En la **Figura 18(c-d)**, se presenta la densidad de estados para  $Cu_4CO_2_{1b}$ . En el gráfico de la densidad de estados se observa que los estados de la banda de valencia por debajo de -2.1 eV corresponden principalmente a orbitales Cu(d) y O(p) con una pequeña contribución de los orbitales C(p) y Cu(s). Sin embargo, cerca del nivel de Fermi, en el máximo de la banda de valencia, los orbitales que mayor contribución presentan son los orbitales Cu(p), O(p) y C(p).

En la región comprendida entre -1 eV y 0 eV, la banda de valencia muestra la fuerte hibridación de los orbitales Cu(d) del clúster metálico (respecto a  $Cu_a$ ; ver **figura 18-c**) con el orbital O(p) y C(p) de la molécula de  $CO_2$ , lo que nos hace sugerir la redistribución de la carga entre estos orbitales para la formación de enlace O -  $Cu_a$  y estiramientos mayoritarios O - C. Cerca del nivel de Fermi la banda de conducción está dominada principalmente por las bandas de los orbitales O(p), y C(p), con una contribución muy pequeña de la banda del orbital Cu(d), con un fuerte solapamiento., de manera que dichos orbitales serían los responsables de transiciones ópticas y conductividad eléctrica en el sistema.

También hemos querido ver la contribución del átomo  $Cu_b$  en el sistema (ver **figura 18-d**). Se logra observar que el carácter del enlace C -  $Cu_b$  es de naturaleza iónica, pues en el máximo de la banda de valencia los orbitales Cu(s) contribuyen mayoritariamente, seguido de O(p) y C(p).

### 7.5.3.3 $Cu_4CO_2_{7b}$ y $Cu_4CO_2_{12b}$

Reportamos estas configuraciones por su alta estabilidad, en comparación a los otros sistemas estudiados en esta tesis, incluso sin la aparente transformación de la molécula de  $CO_2$ . En análisis de población de Lowdin para  $Cu_4CO_2_{7b}$  muestra que la carga parcial positiva del átomo de carbono permanece intacta, mientras las cargas parciales del átomo de oxígeno del enlace O -  $Cu_b$ , disminuye a 6.1946C (ante de la adsorción 6.2701C). De manera similar, para  $Cu_4CO_2_{12b}$ , este análisis informa que la carga parcial positiva del átomo de carbono se mantiene, mientras que

la carga del átomo de oxígeno involucrado disminuye a 6.2035C. Como se puede en la **tabla 9**, en ambos casos el átomo del clúster de cobre involucrado en el enlace, recibe carga del átomo de O de la molécula de CO<sub>2</sub>.

La **figura 18(e-f)** muestra la densidad de estados para estas dos estructuras moleculares, con las contribuciones de espín arriba y espín abajo, para cada uno de los orbitales más importantes de cada sistema. El gráfico DOS informa que la naturaleza metálica del sistema corresponde exclusivamente al orbital Cu(d) del clúster metálico, en ambas configuraciones. Además, no existe hibridación en la superposición de la banda de conducción y la banda de valencia, mostrando que en el estado fundamental los orbitales O(p) coexiste, junto a los orbitales Cu(d), a regiones profunda por debajo de -5 eV. Por tanto, sugerimos que el enlace *O – Cu* carece de viabilidad física respecto a la formación de especies  $CO_2^{-\delta}$  dobladas, pues al no existir hibridación entre los orbitales de los átomo involucrados del enlace, dicho enlace no es realmente estable. Por otra parte, para ambas configuraciones relajadas bajo el nivel de teoría utilizado, quizá la simetría favorezca la fisisorción para ambos sistemas.

#### 7.5.3.4 $Cu_5CO_{2\_6b}$

Para  $Cu_5CO_{2\_6b}$  el análisis de población de Lowdin para cada uno de los átomos involucrados de la **tabla 9**, nos permite sugerir que el átomo C transfiere carga (la transferencia más fuerte de todas las configuraciones quimisorbidas) al clúster metálico  $Cu_5$ , a través del átomo Cu\_b. Aquí la carga parcial positiva del átomo C aumenta drásticamente a 3.4567C, por lo que el átomo Cu\_b se somete a la transferencia de carga y aumenta considerablemente su carga parcial de 10.9909C a 11.0269C. Además, se puede observar que la molécula de CO<sub>2</sub> adquiere carga a través del átomo de O de extremo *O – C* (en el enlace *O – Cu\_a* el átomo Cu\_a disminuye su carga de 10.9899C a 10.9325C), aumentando la su carga parcial a 6.2928C (antes de la adsorción 6.2701C). Las cargas parciales evaluadas por el análisis Lowdin sugieren la donación y la retro-donación de cargas entre el átomo de Cu del clúster y la molécula de CO<sub>2</sub>, siendo más dominante la donación de Cu a CO<sub>2</sub>.

Las **figuras 19(a,b,c,d)**, para la densidad de estados de esta configuración, muestra que la banda de valencia y la banda de conducción están superpuestas, lo que favorece la promoción de electrones por todo el sistema, además de que esta configuración presenta una hibridación de cada uno de sus orbitales extendido desde el Core hasta el máximo de la banda de valencia que se puede registrar debajo del nivel de fermi. El gráfico DOS, en cuanto a la contribución orbital de Cu\_a, manifiesta que la proximidad de las bandas de los orbitales Cu(d) y O(p) que se observan debajo de -2 eV, en el estado fundamental de energía, mejora considerablemente puesto que en el nivel de fermi coexisten los orbitales Cu(p), O(p) y C(p) con hibridación. La contribución similar del átomo

Cu\_b al sistema, con un mejor solapamiento del Cu(d), posiblemente es debido a la donación y retro-donación entre los diferentes orbitales de los átomos partícipes de los enlaces formados.

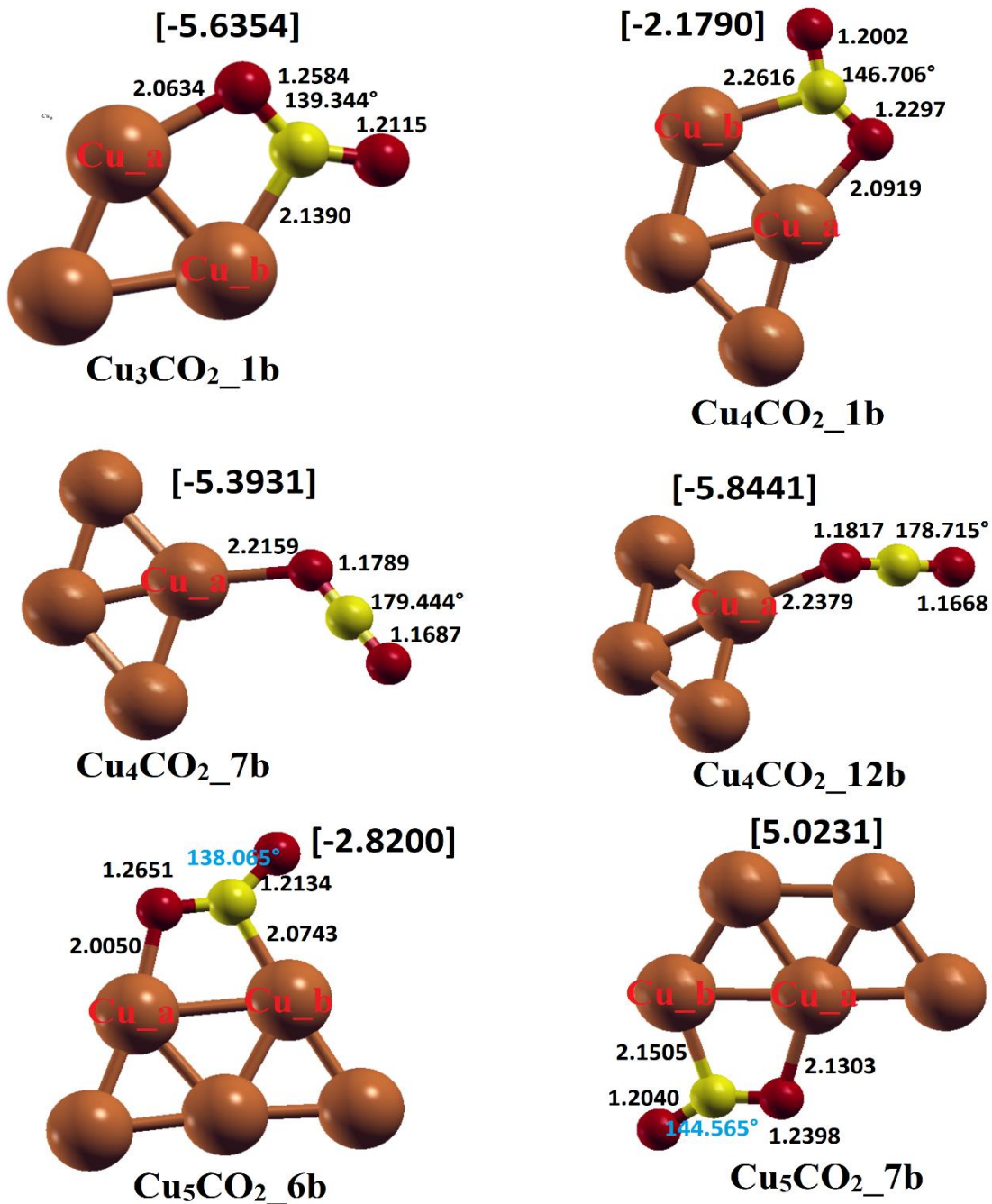
### 7.5.3.5 $Cu_5CO_2_{7b}$

De manera similar que en  $Cu_5CO_2_{6b}$ , para  $Cu_5CO_2_{7b}$  el análisis de población de Lowdin para cada uno de los átomos involucrados de la **tabla 9**, nos permite sugerir que el átomo C transfiere carga al clúster metálico  $Cu_5$ , a través del átomo Cu\_b. Aquí la carga parcial positiva del átomo C aumenta a 3.3981C, por lo que el átomo Cu\_b se somete a la transferencia de carga y aumenta considerablemente su carga parcial de 10.8446C a 10.9220C. Además, se puede observar que la molécula de  $CO_2$  adquiere carga a través del átomo de O de extremo  $O - C$  (en el enlace  $O - Cu_a$  el átomo Cu\_a disminuye su carga de 11.2135C a 11.1339C), aumentando la su carga parcial a 6.2842C (antes de la adsorción 6.2701C).

La densidad de estados (átomo Cu\_a y átomo Cu\_b) también registra que no existe  $E_{gap}$ , por lo que los electrones pueden circular con una gran facilidad a lo largo de todo el sistema  $Cu_NCO_2$ . El gráfico DOS del clúster de Cu puro muestra un carácter d significativo en el orbital ocupado cerca del nivel de Fermi (véanse las figuras 20a, 20b, 20c, 20d). Tras la adsorción de  $CO_2$ , los electrones de los átomos de Cu se comparten con el átomo oxígeno y carbono, pues cerca del nivel de fermi los orbitales Cu(p), Cu(s), O(p) y C(p) hibridan. En la gráfica de DOS para el clúster de cobre quimisorbido con  $CO_2$ , la banda d se desplaza hacia una energía más profunda.

Tabla 9. Análisis de población de Lowdin del sistema de cobre adsorbido con CO<sub>2</sub>

Clúster	$Cu_N (q^{total}_i)$	Átomo	$q^{total}$	Configuración electrónica Lowdin CO <sub>2</sub>	$Cu_N (q^{total}_f)$
CO <sub>2</sub>		C	<b>3.2020</b>	[Core] 2S (0.7403) 2P (2.4627)	
		O	<b>6.2701</b>	[Core] 2S (1.6639) 2P (4.6061)	
		O	<b>6.2701</b>	[Core] 2S (1.6640) 2P (4.6061)	
Cu <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> _1b	Cu_b (10.9769)	C	3.4449	[Core] 2S (0.8702) 2P (2.5747)	Cu_b (10.9636)
	Cu_a (10.9781)	O	6.3051	[Core] 2S (1.6388) 2P (4.6662)	Cu_a (10.8940)
	Cu_c (10.9775)	O	6.2637	[Core] 2S (1.6707) 2P (4.593)	Cu_c (10.8780)
Cu <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> _1b	Cu_b (10.8943)	C	3.3651	[Core] 2S (0.8174) 2P (2.5477)	Cu_b (10.9087)
	Cu_a (11.0599)	O	6.2638	[Core] 2S (1.6323) 2P (4.6315)	Cu_a (11.0998)
		O	6.2449	[Core] 2S (1.6617) 2P (4.5832)	
Cu <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> _7b	Cu_b	C	3.2006	[Core] 2S (0.7465) 2P (2.4551)	Cu_b (10.9065)
	Cu_a (11.0599)	O	6.1946	[Core] 2S (1.5979) 2P (4.5967)	Cu_a (11.1607)
		O	6.2223	[Core] 2S (1.6578) 2P (4.5645)	
Cu <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> _12b	Cu_b	C	3.20	[Core] 2S (0.7481) 2P (2.4519)	
	Cu_a (11.0599)	O	6.2035	[Core] 2S (1.6078) 2P (4.5957)	Cu_a (11.1657)
		O	6.2156	[Core] 2S (1.6556) 2P (4.56)	
Cu <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> _6b	Cu_b (10.9909)	C	3.4567	[Core] 2S (0.8814) 2P (2.5752)	Cu_b (11.0269)
	Cu_a (10.9899)	O	6.2928	[Core] 2S (1.6319) 2P (4.661)	Cu_a (10.9325)
		O	6.2545	[Core] 2S (1.67) 2P (4.5845)	
Cu <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> _7b	Cu_b(10.8446)	C	3.3981	[Core] 2S (0.8427) 2P (2.5554)	Cu_b (10.9220)
	Cu_a (11.2135)	O	6.2742	[Core] 2S (1.6375) 2P (4.6367)	Cu_b (11.1339)
		O	6.2496	[Core] 2S (1.6661) 2P (4.5835)	



**Figura 16.** Sitios de adsorción de más baja energía de para Cu<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>\_1b, Cu<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>\_1b, Cu<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>\_7b, Cu<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>\_12b, Cu<sub>5</sub>CO<sub>2</sub>\_6b, Cu<sub>5</sub>CO<sub>2</sub>\_7b. Las energías de adsorción se muestran entre corchetes. Átomo de cobre, carbono y oxígeno en marrón, amarillo y rojo, respectivamente.

### 7.5.4 Graficas de densidad de estados: (GGA + U + Spín + vdW) para $Cu_N$ y $Cu_N/CO_2$

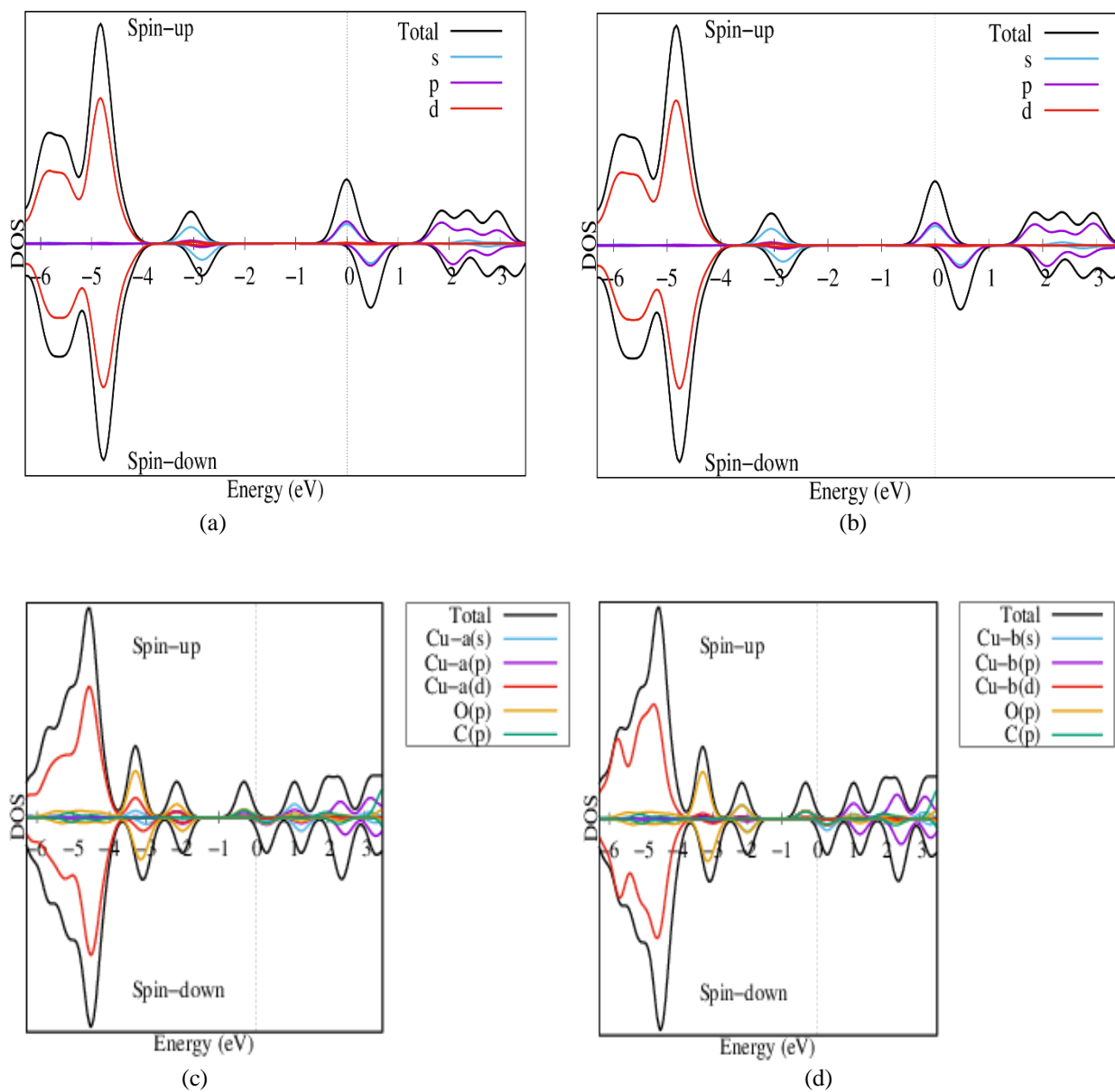
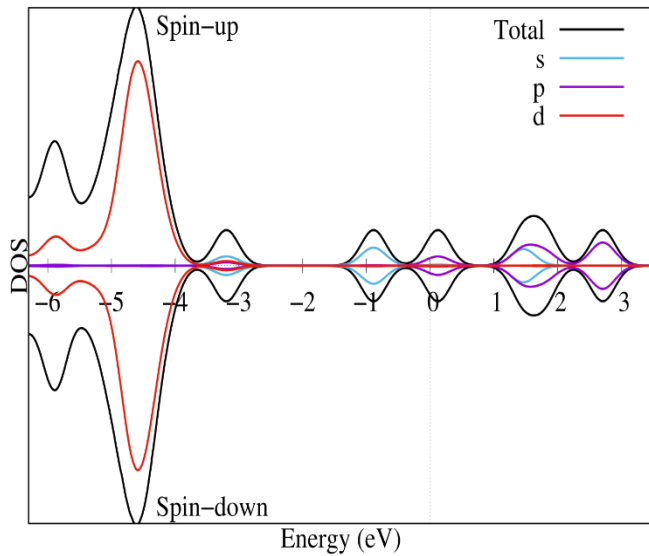
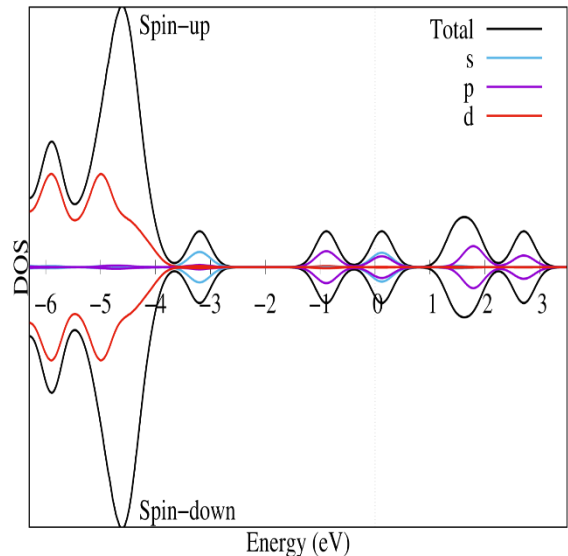


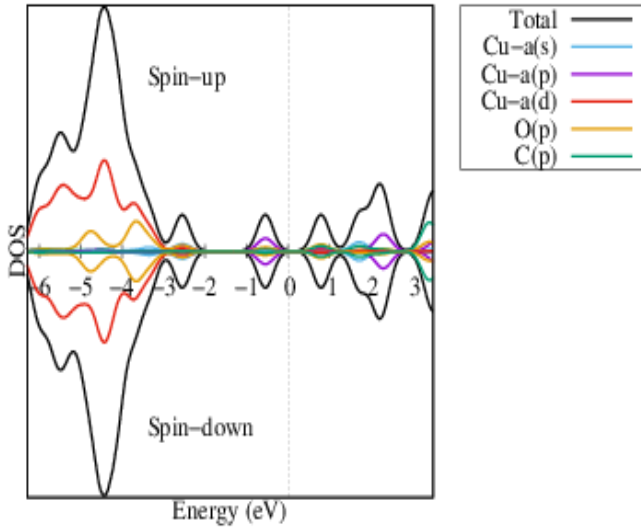
Figura 17. Densidad de estados para (a)  $Cu_a$  y (b)  $Cu_b$  en el clúster  $Cu_3$ , (c)  $Cu_3/CO_2_1-Cu_a$ , (d)  $Cu_3/CO_2_1-Cu_b$



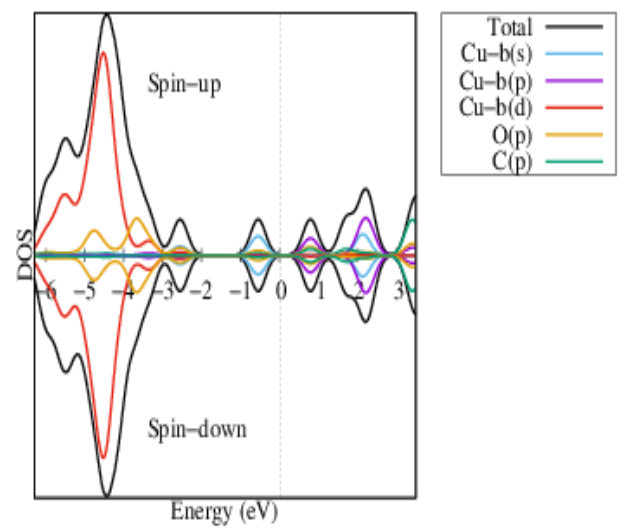
(a)



(b)

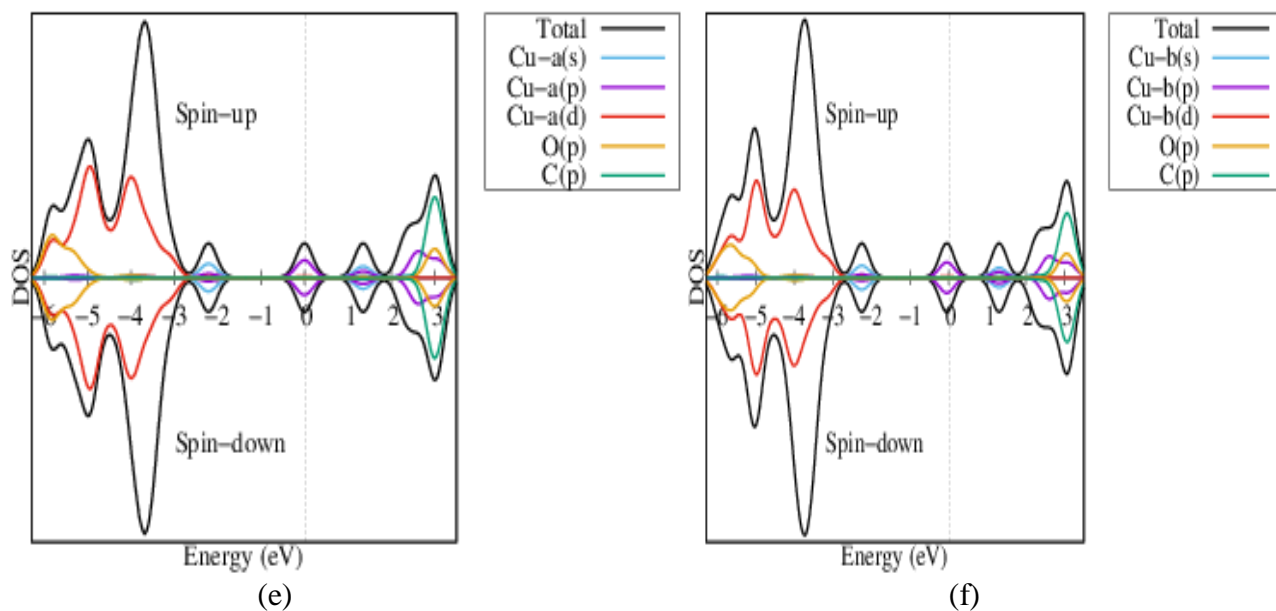


(c)



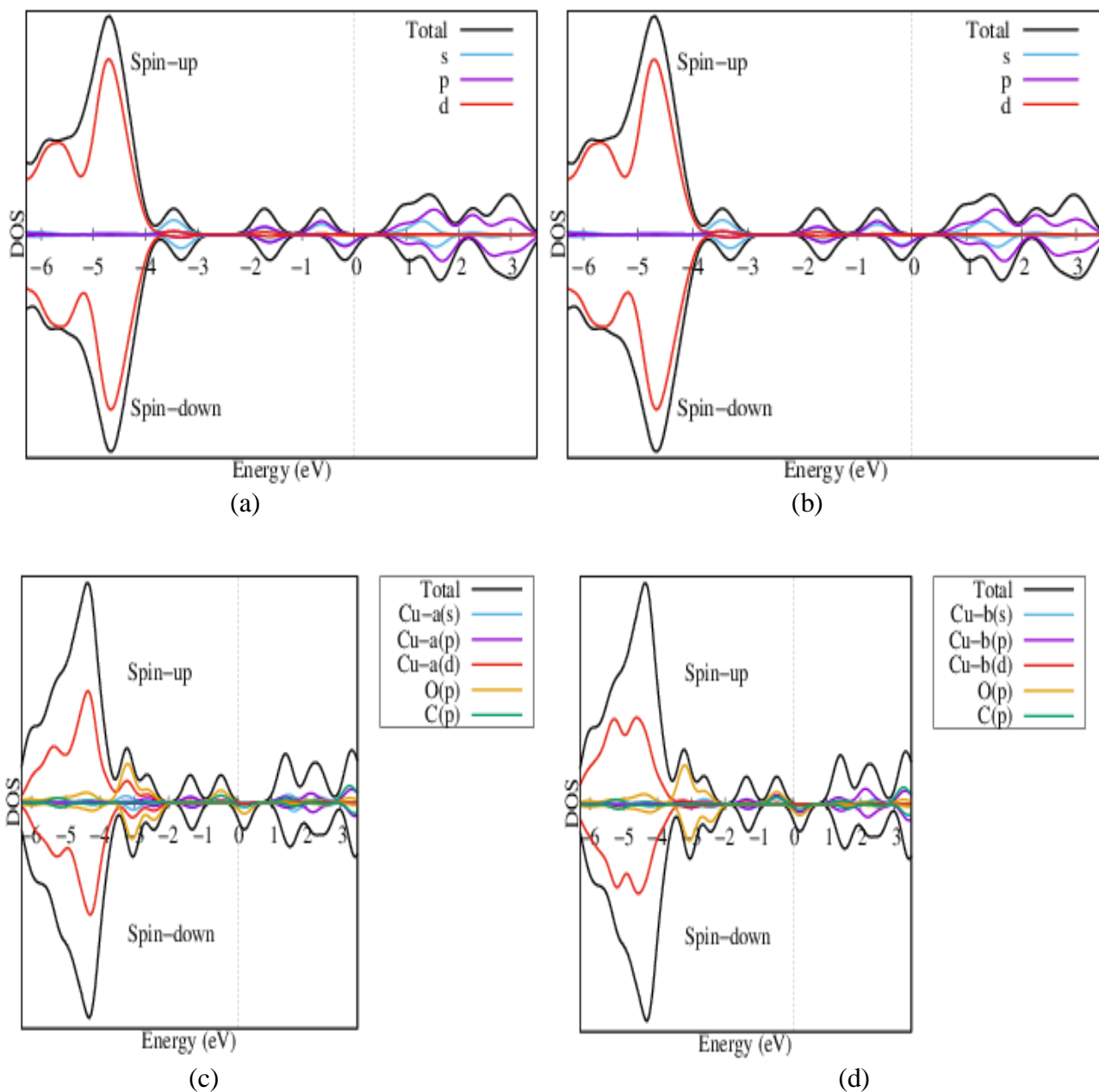
(d)

Continua...

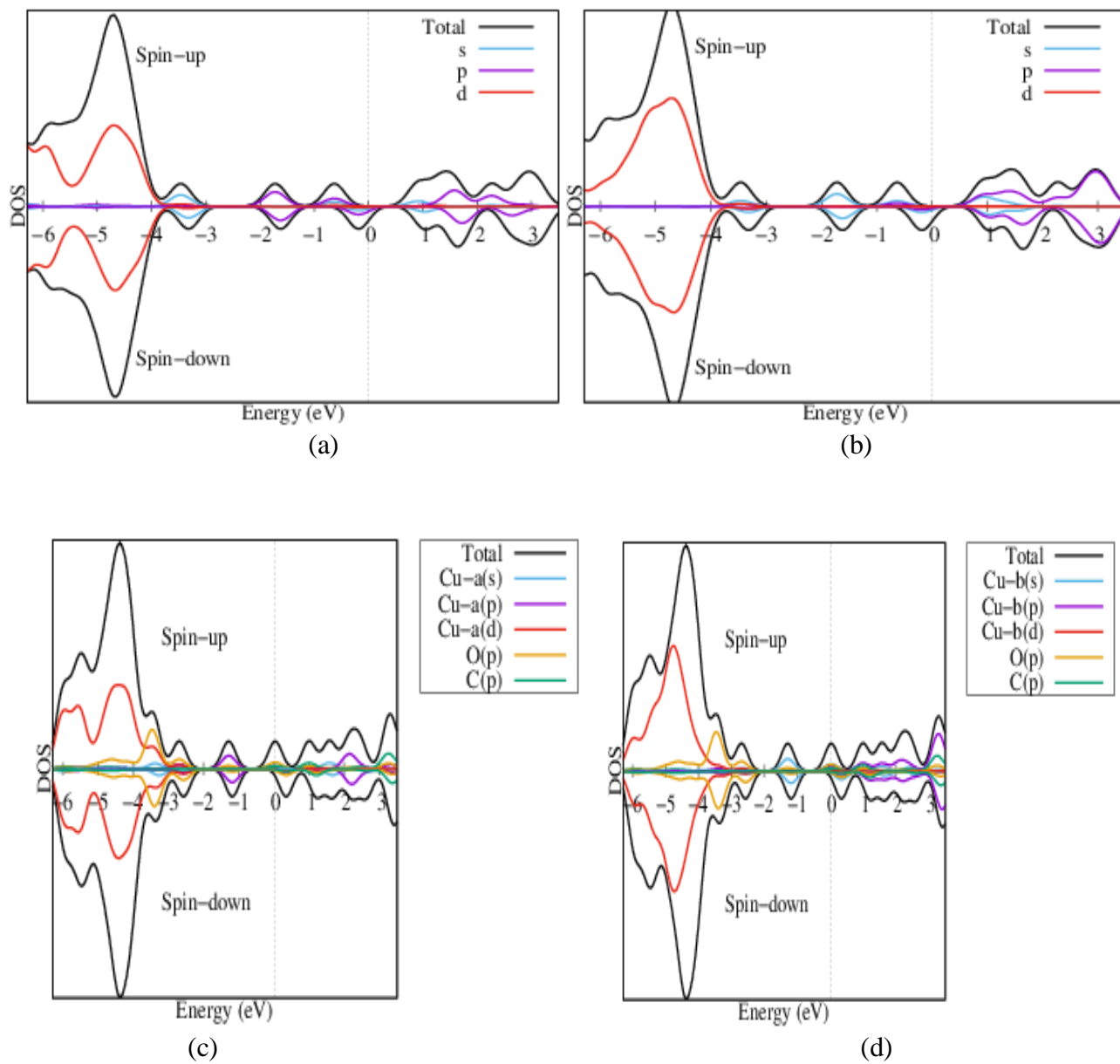


**Figura 18.** Densidad de estados para  $Cu_4$  en los átomos con etiquetas (a) Cu<sub>a</sub> y (b) Cu<sub>b</sub> de las configuraciones (c)  $Cu_4/CO_2_1$ -(Cu<sub>a</sub>), (d)  $Cu_4/CO_2_1$ -(Cu<sub>b</sub>), (e)  $Cu_4/CO_2_7$ -(Cu<sub>a</sub>), (f)  $Cu_4/CO_2_{12}$ -Cu<sub>a</sub>





**Figura 19.** Densidad de estados para  $Cu_5$  en los átomos con etiquetas (a)  $Cu_a$  y (b)  $Cu_b$  de la configuración (c)  $Cu_5/CO_2-6-(Cu_a)$  y (d)  $Cu_5/CO_2-6-(Cu_b)$ .



**Figura 20.** Densidad de estados para  $Cu_5$  en los átomos con etiquetas (a)  $Cu_a$  y (b)  $Cu_b$  de la configuración (c)  $Cu_5/CO_2_7-(Cu_a)$  y (d)  $Cu_5/CO_2_7-(Cu_b)$ .

## 8. CONCLUSIONES

Se realizó un estudio teórico sobre la adsorción de  $\text{CO}_2$  por pequeños clústeres de isómero de cobre  $\text{Cu}_N$  ( $N=2-5$ ) en el marco de primeros principios DFT. La adsorción de la molécula de  $\text{CO}_2$  en los pequeños clústeres de  $\text{Cu}_N$  no se informa en la literatura según nuestro conocimiento. Las interacciones químicas del sistema  $\text{Cu}_N\text{-CO}_2$  son importantes para comprender los mecanismos de oxidación, activación, adsorción y disociación de  $\text{CO}_2$  catalizados por cobre. El análisis de propiedades, tanto estructurales como electrónicas como geometrías optimizadas, nivel de energía HOMO – LUMO, energía de adsorción ( $E_{ads}$ ), análisis de población de cargas Lowdin y DOS de los clústeres  $\text{Cu}_N$  y  $\text{Cu}_N\text{CO}_2$  en su estado fundamental se presenta de manera integral. Nuestros cálculos indican una activación significativa de  $\text{CO}_2$ , con C – O extendiéndose hasta 1.20-1.26 Å en  $\text{CO}_2$  adsorbido sobre clústeres de  $\text{Cu}_N$  con respecto a la longitud de enlace de C – O de 1.17 Å en molécula de  $\text{CO}_2$  gaseoso. También se afirma que el proceso de adsorción es quimisorción, con una longitud de enlace Cu-C y Cu-O en el rango de 2.07-2.26 Å y 2.0-2.15 Å respectivamente. La transferencia de carga de los clústeres de  $\text{Cu}_N$  a la molécula de  $\text{CO}_2$  fue confirmada por el análisis de carga Lowdin. Se encuentra que la molécula de  $\text{CO}_2$  adquiere una carga significativa al ser adsorbida en el clúster de Cu, lo que lleva a la formación de la especie  $\text{CO}_2^{-\delta}$  doblada. Por el gráfico DOS inferimos que al aumentar el tamaño del clúster  $\text{Cu}_N$ , aumenta su reactividad frente a la adsorción  $\text{CO}_2$ , posiblemente a que la brecha energética entre el core y el máximo de la banda de valencia disminuye, permitiendo que exista una mayor promoción de electrones a niveles más altos de energía y aumento de sitios en la estructura del sistema metálico con mayor riqueza de electrones para formar enlaces covalentes con la molécula de  $\text{CO}_2$ . Tras presentarme la adsorción de  $\text{CO}_2$ , los electrones de la banda del orbital Cu(d) se comparten con las bandas de los orbitales O(p) y C(p) cerca del nivel de Fermi, de manera que esta hibridación de orbitales es más fuerte al aumentar el tamaño del clúster. Siguiendo los objetivos de este estudio, encontramos que la

adsorción es termodinámicamente favorable para los sitios, en los clústeres  $Cu_N$  (3-5), donde la molécula de  $CO_2$  se dobla al ser quimisorbido en puentes Cu-Cu. En estos sitios la formación de enlaces favorece la geometría plana del sistema  $Cu_N/CO_2$ . En comparación con los clústeres de  $Cu_N$  expuestos, la estabilidad relativa de los clústeres de cobre bajo la adsorción de  $CO_2$  no se ve afectada en gran medida, exhibiendo solo pequeñas modificaciones en la estructura del clúster metálico. Sugerimos que las configuraciones  $Cu_3CO_2$ \_1b,  $Cu_4CO_2$ \_1b,  $Cu_5CO_2$ \_6b y  $Cu_5CO_2$ \_7b corresponderían a la formación de especies  $CO_2^{-\delta}$  dobladas, confirmando que la molécula de  $CO_2$ , a través del análisis de población de Lowdin, también presenta activación. Dentro de rango de estiramiento O-C en cada uno de los sistemas con interacciones química (0,0263 y 0,0912 Å), el sistema  $Cu_3/CO_2$  en  $Cu_3CO_2$ \_1b se propone como el más estable con el menor estiramiento asimétrico y una energía de adsorción de -5.6354 Kcal/mol. El sistema que más alarga la distancia de enlace O-C, que interactúa con el átomo de cobre más cercano al átomo de O, corresponde al sistema  $Cu_5/CO_2$  en  $Cu_5CO_2$ \_6b con una energía de adsorción de -2.82 Kcal/mol. Aunque una de las configuraciones que presenta quimisorción de  $CO_2$  del sistema  $Cu_5/CO_2$  corresponden a un proceso endotérmico, sugerimos considerar su viabilidad física como aceptable, pues las energías están por debajo del umbral energético del rango de longitudes de onda de la luz visible. No se encontró evidencia de que existiera disociación de  $CO_2$ . Sugerimos que la información estructural y electrónica que hemos obtenido de nuestros cálculos pueden actuar como principio rector para planificar las reacciones químicas de conversión de  $CO_2$  a combustible de importancia industrial como el metanol utilizando Clústeres de Cu como catalizador.

## REFERENCIAS

1. Chen L, Zhang Q, Zhang Y, Li W, Han B, Zhou C, et al. A first principles study of water dissociation on small copper clusters. *Phys Chem Chem Phys PCCP*. 7 de septiembre de 2010;12:9845-51.
2. Guvelioglu GH, Ma P, He X, Forrey RC, Cheng H. First principles studies on the growth of small Cu clusters and the dissociative chemisorption of H<sub>2</sub>. *Phys Rev B*. 28 de abril de 2006;73(15):155436.
3. Calaminici P, Köster AM, Russo N, Salahub DR. A density functional study of small copper clusters: Cu<sub>n</sub> (n ≤ 5). *J Chem Phys*. 1 de diciembre de 1996;105(21):9546-56.
4. Zhang S, Zhao L. A merged copper(I/II) cluster isolated from Glaser coupling. *Nat Commun*. diciembre de 2019;10(1):4848.
5. Li C-G, Shen Z-G, Hu Y-F, Tang Y-N, Chen W-G, Ren B-Z. Insights into the structures and electronic properties of Cu<sub>n</sub>+1  $\mu$  and Cu<sub>n</sub>S  $\mu$  (n = 1–12;  $\mu$  = 0,  $\pm$ 1) clusters. *Sci Rep*. diciembre de 2017;7(1):1345.
6. Poater A, Duran M, Jaque P, Toro-Labbé A, Solà M. Molecular Structure and Bonding of Copper Cluster Monocarbonyls Cu<sub>n</sub> CO (n = 1–9). *J Phys Chem B*. abril de 2006;110(13):6526-36.
7. Lushchikova OV, Huitema DMM, López-Tarifa P, Visscher L, Jamshidi Z, Bakker JM. Structures of Cu<sub>n</sub><sup>+</sup> (n = 3-10) Clusters Obtained by Infrared Action Spectroscopy. *J Phys Chem Lett*. 2 de mayo de 2019;10(9):2151-5.
8. Padilla-Campos L. The interaction of atomic oxygen with small copper clusters: a theoretical approach. *J Chil Chem Soc*. diciembre de 2005;50(4):745-52.
9. Florez E, Tiznado W, Mondragón F, Fuentealba P. Theoretical Study of the Interaction of Molecular Oxygen with Copper Clusters. *J Phys Chem A*. 1 de septiembre de 2005;109(34):7815-21.

10. Balbuena PB, Derosa PA, Seminario JM. Density Functional Theory Study of Copper Clusters. *J Phys Chem B*. abril de 1999;103(15):2830-40.
11. Koblova E, Ustinov AY, Shcheka O. Theoretical Study of Copper (II) Oxide Clusters and their Interaction with CO. *Appl Mech Mater*. diciembre de 2014;709:358-63.
12. Bartlett RJ. Adventures in DFT by a wavefunction theorist. *J Chem Phys*. 28 de octubre de 2019;151(16):160901.
13. Pokluda J, Černý M, Šob M, Umeno Y. Ab initio calculations of mechanical properties: Methods and applications. *Prog Mater Sci*. agosto de 2015;73:127-58.
14. Tyler N, Ramírez C, Acevedo-Bohórquez J, Bocarejo-Suescún JP. Caracterización de la contaminación atmosférica en Colombia. abril de 2013;
15. Theoretical study of the adsorption of carbon monoxide on small copper clusters. *J Mol Struct THEOCHEM*. 28 de febrero de 2008;851(1-3):15-21.
16. Wang L, Chen W, Zhang D, Du Y, Amal R, Qiao S, et al. Surface strategies for catalytic CO<sub>2</sub> reduction: from two-dimensional materials to nanoclusters to single atoms. *Chem Soc Rev*. 28 de octubre de 2019;48(21):5310-49.
17. Kwak K, Lee D. Electrochemistry of Atomically Precise Metal Nanoclusters. *Acc Chem Res*. 15 de enero de 2019;52(1):12-22.
18. Qian M, Reber AC, Ugrinov A, Chaki NK, Mandal S, Saavedra HM, et al. Cluster-assembled materials: Toward nanomaterials with precise control over properties. *ACS Nano*. 26 de enero de 2010;4(1):235-40.
19. Morse MD. Clusters of transition-metal atoms. *Chem Rev*. 1 de diciembre de 1986;86(6):1049-109.
20. Knight WD, De Heer WA, Saunders WA, Clemenger K, Chou MY, Cohen ML. Alkali metal clusters and the jellium model. *Chem Phys Lett*. 13 de febrero de 1987;134(1):1-5.
21. Electric-Dipole Polarizabilities of Atoms, Molecules, and Clusters [Internet]. [citado 23 de noviembre de 2019]. Disponible en: <https://www.worldscientific.com/worldscibooks/10.1142/2962>
22. Kreibig U, Vollmer M. Optical Properties of Metal Clusters [Internet]. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag; 1995 [citado 23 de noviembre de 2019]. (Springer Series in Materials Science). Disponible en: <https://www.springer.com/gp/book/9783540578369>

23. Singh A, Majumder C, Sen P. Do Ag<sub>n</sub> (up to n = 8) clusters retain their identity on graphite? Insights from first-principles calculations including dispersion interactions. *J Chem Phys.* 24 de abril de 2014;140(16):164705.
24. Knight WD, Clemenger K, de Heer WA, Saunders WA, Chou MY, Cohen ML. Electronic Shell Structure and Abundances of Sodium Clusters. *Phys Rev Lett.* 11 de junio de 1984;52(24):2141-3.
25. Büyükkata M, Belchior JC. Structural and energetic analysis of copper clusters: MD study of Cu<sub>n</sub> (n = 2-45). *J Braz Chem Soc.* 2008;19(5):884-93.
26. Jaque P, Toro-Labbé A. Characterization of copper clusters through the use of density functional theory reactivity descriptors. *J Chem Phys.* 15 de agosto de 2002;117(7):3208-18.
27. Gautam S, Dharamvir K, Goel N. CO<sub>2</sub> adsorption and activation over medium sized Cu<sub>n</sub> (n = 7, 13 and 19) clusters: A density functional study. *Comput Theor Chem.* 1 de abril de 2013;1009:8–16.
28. Kohanoff J. *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods* [Internet]. Cambridge Core. 2006 [citado 8 de diciembre de 2019]. Disponible en: [/core/books/electronic-structure-calculations-for-solids-and-molecules/0C0AF2B01A380912FC13816A9A0C350F](https://core/books/electronic-structure-calculations-for-solids-and-molecules/0C0AF2B01A380912FC13816A9A0C350F)
29. Thomas LH. The calculation of atomic fields. *Math Proc Camb Philos Soc.* enero de 1927;23(5):542-8.
30. *Phys. Rev.* 136, B864 (1964) - Inhomogeneous Electron Gas [Internet]. [citado 8 de diciembre de 2019]. Disponible en: <https://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRev.136.B864>
31. Takao, Tsuneda. *Density Functional Theory in Quantum Chemistry* [Internet]. [citado 8 de diciembre de 2019]. Disponible en: <https://www.springer.com/gp/book/9784431548249>
32. Scandolo S, Giannozzi P, Cavazzoni C, de Gironcoli S, Pasquarello A, Baroni S. First-principles codes for computational crystallography in the Quantum-ESPRESSO package. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials.* 2004;
33. Perdew JP, Zunger A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys Rev B.* 15 de mayo de 1981;23:32.
34. Moreira I de PR, Rivero P, Illas F. Electronic structure of HgBa<sub>2</sub>Ca<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>2n+2</sub> (n = 1, 2, 3) superconductor parent compounds from periodic hybrid density functional theory. *J Chem Phys.* 18 de febrero de 2011;134(7):074709.

35. Eschrig H, Koepernik K, Chaplygin I. Density functional application to strongly correlated electron systems. *J Solid State Chem.* 2003;14.
36. Rivero P, Loschen C. Performance of plane-wave-based LDA+U and GGA+U approaches to describe magnetic coupling in molecular systems. *J Comput Chem.* 30(14):11.
37. Anisimov VI, Korotin MA, Mylnikova AS, Kozhevnikov AV, Korotin DM, Lorenzana J. Computation of stripes in cuprates within the LDA+ U method. *Phys Rev B.* 2004;4.
38. Laasonen K, Pasquarello A, Car R, Lee C, Vanderbilt D. Car-Parrinello molecular dynamics with Vanderbilt ultrasoft pseudopotentials. *Phys Rev B.* 15 de abril de 1993;47(16):10142-53.
39. Hsu W-D, Ichihashi M, Kondow T, Sinnott SB. Ab Initio Molecular Dynamics Study of Methanol Adsorption on Copper Clusters. *J Phys Chem A.* enero de 2007;111(3):441-9.
40. Jaque P, Toro-Labbé A. Characterization of copper clusters through the use of density functional theory reactivity descriptors. *J Chem Phys.* 15 de agosto de 2002;117(7):3208-18.
41. Satish Kumar Iyemperumal, N. Aaron Deskins. Activation of CO<sub>2</sub> by Supported Cu Clusters. *Phys Chem Chem Phys.* 2017;18(1):21-46.
42. Li S, Alemany MMG, Chelikowsky JR. Real space pseudopotential calculations for copper clusters. *J Chem Phys.* 21 de julio de 2006;125(3):034311.
43. Padilla-Campos L. Theoretical investigation of the adsorption of oxygen on small copper clusters. *J Mol Struct THEOCHEM.* agosto de 2007;815(1-3):63-9.
44. Böyükata M, Belchior JC. Structural and energetic analysis of copper clusters: MD study of Cu<sub>n</sub> (n = 2-45). *J Braz Chem Soc.* 2008;19(5):884-93.
45. Ahmed AA. Structural and electronic properties of the adsorption of nitric oxide molecule on copper clusters CuN(N = 1-7): A DFT study. *Chem Phys Lett.* agosto de 2020;753:137543.
46. Lopez N, Nørskov JK. Catalytic CO Oxidation by a Gold Nanoparticle: A Density Functional Study. *J Am Chem Soc.* septiembre de 2002;124(38):11262-3.
47. Grönbeck H, Walter M, Häkkinen H. Theoretical Characterization of Cyclic Thiolated Gold Clusters. *J Am Chem Soc.* agosto de 2006;128(31):10268-75.
48. Majumder C, Kulshreshtha SK. Structural and electronic properties of Au<sub>n</sub> (n = 2 – 10) clusters and their interactions with single S atoms: *Ab initio* molecular dynamics simulations. *Phys Rev B.* 25 de abril de 2006;73(15):155427.



49. Sakaki S, Dedieu A. Coordination Mode and Bonding Nature of Carbon Dioxide in  $d8$   $[\text{Co}(\text{alcn})_2(\text{CO}_2)]^-$  ( $\text{alcn}=\text{HNCHCHCHO}^-$ ). An ab Initio MO Study. :7.
50. Ocampo-Restrepo VK, Zibordi-Besse L, Da Silva JLF. Ab initio investigation of the atomistic descriptors in the activation of small molecules on 3d transition-metal 13-atom clusters: The example of  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , and  $\text{CO}_2$ . *J Chem Phys*. 7 de diciembre de 2019;151(21):214301.
51. Au CT, Chen MD. A density functional study of  $\text{CO}_2$  adsorption on the (100) face of  $\text{Cu}(9,4,1)$  cluster model. *Chem Phys Lett*. octubre de 1997;278(4-6):238-44.
52. Shanmugam R, Thamaraichelvan A, Ganesan TK, Viswanathan B. Computational evaluation of sub-nanometer cluster activity of singly exposed copper atom with various coordinative environment in catalytic  $\text{CO}_2$  transformation. *Appl Surf Sci*. febrero de 2017;396:444-54.
53. Beronio ERA, Hipolito ANP, Ocon JD, Nakanishi H, Kasai H, Padama AAB. Cluster size effects on the adsorption of  $\text{CO}$ ,  $\text{O}$ , and  $\text{CO}_2$ , and the dissociation of  $\text{CO}_2$  on two-dimensional  $\text{Cu}_x$  ( $x = 1, 3, \text{ and } 7$ ) clusters supported on  $\text{Cu}(111)$  surface: a density functional theory study. *J Phys Condens Matter*. 23 de septiembre de 2020;32(40):405201.
54. Jafarzadeh A, Bal KM, Bogaerts A, Neyts EC. Activation of  $\text{CO}_2$  on Copper Surfaces: The Synergy Between Electric Field, Surface Morphology and Excess Electrons [Internet]. 2020 feb [citado 20 de septiembre de 2020]. Disponible en: [https://chemrxiv.org/articles/Activation\\_of\\_CO2\\_on\\_Copper\\_Surfaces\\_The\\_Synergy\\_Between\\_Electric\\_Field\\_Surface\\_Morphology\\_and\\_Excess\\_Electrons/11806872/1](https://chemrxiv.org/articles/Activation_of_CO2_on_Copper_Surfaces_The_Synergy_Between_Electric_Field_Surface_Morphology_and_Excess_Electrons/11806872/1)
55. Wang G-C, Jiang L, Morikawa Y, Nakamura J, Cai Z-S, Pan Y-M, et al. Cluster and periodic DFT calculations of adsorption and activation of  $\text{CO}_2$  on the  $\text{Cu}(hkl)$  surfaces. *Surf Sci*. octubre de 2004;570(3):205-17.
56. Jafarzadeh A, Bal KM, Bogaerts A, Neyts EC.  $\text{CO}_2$  Activation on  $\text{TiO}_2$ -Supported  $\text{Cu}_5$  and  $\text{Ni}_5$  Nanoclusters: Effect of Plasma-Induced Surface Charging. *J Phys Chem C*. 21 de marzo de 2019;123(11):6516-25.
57. Radziuk D, Möhwald H.  $\text{CO}_2$  adsorption on gas-phase  $\text{Cu}_4\text{-xPt}_x$  ( $x = 0 - 4$ ) clusters: a DFT study. *Phys Chem Chem Phys*. 2016;18(1):21-46.
58. Liu C, He H, Zapol P, Curtiss LA. Computational studies of electrochemical  $\text{CO}_2$  reduction on subnanometer transition metal clusters. *Phys Chem Chem Phys*. 2014;16(48):26584-99.
59. Thu Ha NT, Minh Hue VT, Trinh BC, Ha NN, Cam LM. Study on the Adsorption and Activation Behaviours of Carbon Dioxide over Copper Cluster ( $\text{Cu}_4$ ) and Alumina-Supported Copper Catalyst ( $\text{Cu}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) by means of Density Functional Theory. *J Chem*. 30 de diciembre de 2019;2019:1-10.

