



# Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Posgrado en Ciencias Químicas

T E S I S

**“Cálculo de la energía de adsorción de H<sub>2</sub>S sobre un  
catalizador de cobalto soportado en SBA-15”**

Para obtener el título de  
Maestro en Ciencias Químicas

Presenta:  
Axel Eduardo Flores Reyes

---

Director de tesis  
Dr. Julio Manuel Hernández Pérez

Asesor de tesis  
Dr. Juan Manuel Solano Altamirano

Puebla, Pue.

Diciembre de 2025

# Índice

<b>1. Introducción</b>	<b>5</b>
<b>2. Objetivos</b>	<b>7</b>
2.1. Objetivo general . . . . .	7
2.2. Objetivos particulares . . . . .	7
<b>3. Antecedentes</b>	<b>8</b>
<b>4. Marco teórico</b>	<b>14</b>
4.1. Teoría de funcionales de la densidad . . . . .	15
4.1.1. Funcionales de intercambio y correlación . . . . .	18
4.2. Ondas planas . . . . .	22
4.3. Pseudopotenciales . . . . .	23
4.4. Puntos K . . . . .	24
4.5. Limitaciones de la teoría de funcionales de la densidad . . . . .	24
4.5.1. Corrección de Hubbard . . . . .	25
4.5.2. Corrección de Grimme . . . . .	26
4.6. Métodos semiempíricos . . . . .	27
4.6.1. GFN1-xTB . . . . .	27
4.7. Descriptores químicos . . . . .	28
4.7.1. Función de localización electrónica . . . . .	29
4.7.2. Diferencia de densidad de carga . . . . .	30
4.8. Índice de interacciones no covalentes . . . . .	30
<b>5. Metodología</b>	<b>32</b>
5.1. Obtención de la estructura de Co-SBA-15 . . . . .	32
5.1.1. Metodología 1 . . . . .	33
5.1.2. Metodología 2 . . . . .	33
5.2. Cálculo de la energía de adsorción . . . . .	34

<b>6. Resultados</b>	<b>35</b>
6.1. Estructura de Co-SBA-15 . . . . .	35
6.2. Energía de adsorción . . . . .	42

## Índice de figuras

1.	Vista frontal y lateral de SBA-15 . . . . .	11
2.	Metodología general para la resolución de las ecuaciones de Kohn-Sham . . . . .	21
3.	Estructuras obtenidas para a) metodología 1 y b) metodología 2 . . . . .	35
4.	Cambios locales por dopaje con cobalto . . . . .	36
5.	Densidad de estados para a) SBA-15 y b) Co-SBA-15 . . . . .	38
6.	Orbitales moleculares a) HOMO b) LUMO. arriba: SBA-15, abajo: Co-SBA-15 . . .	39
7.	Función de localización electrónica para a) SBA-15 b) Co-SBA-15 . . . . .	40
8.	$\rho_{diff_{est}}$ entre Co-SBA-15 y SBA-15. Las regiones amarillas indican una ganancia de carga y las azules una pérdida. . . . .	41
9.	Estructuras optimizadas. Arriba: distancia inicial de 1 Å. Abajo: distancia inicial de 2 Å para a) SBA-15 y b) SBA-15 . . . . .	43
10.	Geometría del fragmento formado por la adsorción de $H_2S$ en Co-SBA-15 . . . . .	44
11.	Diferencia de densidad de carga ( $\rho_{diff_{ads}}$ ) para a) SBA-15 y b) Co-SBA-15. . . . .	45
12.	Sitios de adsorción. Arriba: estructuras de los sitios seleccionados. Abajo: análisis NCI para a) SBA-15 y b) Co-SBA-15. . . . .	47

## Índice de tablas

1.	Algunos catalizadores reportados . . . . .	9
2.	Energías de adsorción y distancias para los sistemas de estudio. . . . .	42
3.	Energías de adsorción y distancias para el sitio 2 a diferentes distancias iniciales . .	43

# Agradecimientos

Quiero agradecer profundamente al director de este trabajo, el Dr. Julio, por recibirme en su grupo de investigación, por su paciencia, apoyo, y por creer en mí para realizar este trabajo.

Al co-director de este trabajo, el Dr. Manuel, por sus acertados comentarios, por compartir su conocimiento y por su paciencia.

Al comité tutorial por el seguimiento dado, gracias Dra. Mariana por acceder a formar parte de este trabajo y compartir los datos de sus experimentos. Gracias al Dr. Miguel Angel por las reuniones tan fructíferas y por enseñarme tantas cosas del estado sólido.

A los sinodales de este trabajo; Gracias a la Dra. Angela Camacho y a la Dra. Dolores García por las correcciones y el tiempo invertido en revisar este trabajo.

A mis padres, Amanda y Salvador, por todo el apoyo y esfuerzo que han invertido en mí, y por siempre fomentar una cultura científica en mí.

A mi hermano Julio por enseñarme lo interesante que puede ser la química.

A Claudia, mi compañera de vida. Gracias por todo el amor, comprensión y presencia. Eres una inspiración para mí.

A mi amigo Rodrigo, por siempre estar presente y ayudarme a encontrar nuevas oportunidades.

# 1. Introducción

La situación ambiental actual demanda el uso de energías limpias y la reducción de gases contaminantes. El sulfuro de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{S}$ ) es un gas tóxico y perjudicial para la salud y el medio ambiente, y su manejo adecuado representa un desafío tecnológico y ecológico. Tradicionalmente, el proceso Claus se ha implementado para transformar  $\text{H}_2\text{S}$  en azufre y agua; sin embargo, una de sus principales desventajas es la generación de dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) como subproducto, un gas contaminante precursor de la lluvia ácida. Más allá de su toxicidad,  $\text{H}_2\text{S}$  posee un valor potencial como materia prima para la producción de hidrógeno, debido a la relativa debilidad del enlace S–H. Esta propiedad química convierte al  $\text{H}_2\text{S}$  en un candidato atractivo para la obtención de un combustible limpio a partir de un gas contaminante, contribuyendo así a la transición hacia energías sostenibles [1]. En este contexto, el desarrollo de catalizadores eficientes, estables a altas temperaturas (800–1000°C) y económicamente viables, resulta fundamental para optimizar la conversión de  $\text{H}_2\text{S}$  en hidrógeno [2].

Entre los catalizadores estudiados, los metales de transición soportados en óxidos metálicos han mostrado un desempeño notable. Sin embargo, la implementación práctica a gran escala se ve limitada por la complejidad de los métodos de síntesis y el costo de los metales utilizados. Para superar estas limitaciones, Aguilar-García et al. [3] desarrollaron un catalizador con cobalto soportado en sílice mesoporosa (SBA-15), logrando resultados favorables y competitivos en la producción de hidrógeno. Estos sistemas presentan ventajas tanto en términos de estabilidad térmica como de actividad catalítica, constituyendo una alternativa prometedora para la obtención de  $\text{H}_2$  a partir de  $\text{H}_2\text{S}$ .

En este trabajo, se estudian de manera comparativa las propiedades termodinámicas del catalizador Co-SBA-15 frente al material prístino SBA-15, enfocándose en la adsorción de  $\text{H}_2\text{S}$ . El análisis detallado de la interacción gas–superficie permite entender los mecanismos de transferencia de carga e interacción química en las primeras etapas del proceso catalítico, sentando las bases para el diseño de procesos catalíticos más eficientes y para el desarrollo de nuevos materiales optimizados. La entalpía de adsorción se calculó utilizando métodos *ab initio*, proporcionando una caracterización precisa que puede contribuir a la futura implementación de estos catalizadores a

escala industrial y a la generación de hidrógeno limpio de manera sostenible.

## **2. Objetivos**

### **2.1. Objetivo general**

Calcular la energía de adsorción de  $\text{H}_2\text{S}$  en SBA-15 y Co-SBA-15, y entender el efecto del cobalto en la adsorción de  $\text{H}_2\text{S}$

### **2.2. Objetivos particulares**

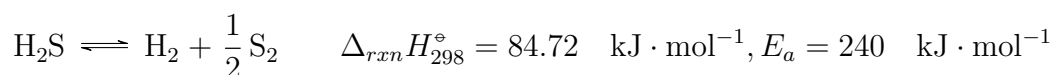
- Modelar y validar la estructura de Co-SBA-15.
- Calcular la energía de adsorción de  $\text{H}_2\text{S}$  en SBA-15 y Co-SBA-15.
- Analizar el efecto del cobalto en la interacción entre  $\text{H}_2\text{S}$  y el catalizador.

### 3. Antecedentes

El sulfuro de hidrógeno es un compuesto clave desde el punto de vista ambiental y energético. Es un gas tóxico, inflamable y corrosivo, se encuentra principalmente en zonas geotérmicas, sedimentos marinos y yacimientos de petróleo y gas [4]. Durante los procesos de refinación de petróleo y gas, el H<sub>2</sub>S genera problemas de corrosión en las instalaciones y es un agente envenenante para los catalizadores utilizados en dichos procesos [5]. Por otra parte, provoca daños a la salud; a bajas concentraciones (0.5 ppb) afecta el sistema respiratorio, y con un tiempo elevado de exposición puede causar la muerte. Además, al reaccionar con el oxígeno forma dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>), un precursor de la lluvia ácida. Por estas razones, su control y remoción es de suma importancia, a nivel industrial; el proceso Claus transforma el H<sub>2</sub>S en agua y azufre, reduciendo el impacto del H<sub>2</sub>S. [6].

El proceso Claus [7] es un proceso de oxidación parcial de H<sub>2</sub>S donde los productos de reacción son agua y azufre sólido. A pesar de que este proceso presenta conversiones elevadas (mayores al 95 %), tiene desventajas, como es el elevado costo energético y la existencia de SO<sub>2</sub> como subproducto de la reacción.

Aunque el proceso Claus esté implementado a gran escala y cumple con la función de reducir la presencia de H<sub>2</sub>S, la situación ambiental actual requiere de tecnologías eficientes que no generen residuos, así como de fuentes de energía limpia. En este sentido, el H<sub>2</sub>S cobra especial importancia, pues de todos los compuestos que involucran enlaces con hidrógeno, el H<sub>2</sub>S es el que tiene la menor entalpía de formación ( $\Delta_f H_{298}^\circ = -20.16 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) por lo que se requiere relativamente poca energía para la ruptura de la molécula. Esto lo convierte en una materia prima atractiva para la producción de hidrógeno y le da una ventaja sobre otros compuestos hidrogenados como el agua ( $\Delta_f H_{298}^\circ = -241.83 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Así, el H<sub>2</sub>S toma un papel clave, y de ser un gas contaminante se convertiría en la materia prima de un combustible limpio, el H<sub>2</sub>. La transformación de H<sub>2</sub>S a H<sub>2</sub> en fase gas se da de acuerdo a la reacción



(1)

La reacción es endotérmica y está fuertemente limitada por el equilibrio termodinámico. La conversión al equilibrio a 1000 K es del 7%. Por las limitaciones termodinámicas de la reacción, se ha optado por llevarla a cabo utilizando catalizadores sólidos. Se han estudiado una gran cantidad de catalizadores, a continuación, se mencionan algunos resultados. En un inicio, se investigaron diversos sulfuros de metales de transición como molibdeno (Mo), hierro (Fe), níquel (Ni), tungsteno (W), cobalto (Co) y vanadio (V). Para estos sistemas, el sulfuro de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ) presenta la mayor conversión; 46.2% a 900K, con una energía de activación ( $E_a$ ) de  $118 \text{ kJ mol}^{-1}$  [8].

A pesar de las conversiones favorables, el  $\text{MoS}_2$  presenta algunas desventajas, principalmente el método de síntesis y la desactivación del catalizador. Debido a esto, se ha evaluado añadirle otros materiales y también se han propuesto nuevos catalizadores, como óxidos metálicos, perovskitas, entre otros. En la Tabla 1 se presenta un resumen de algunos materiales.

Catalizador	Conversión a $\text{H}_2$ (800 °C)	$E_a$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	Ref
$\text{MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	36	21	[9]
$\text{MoS}_2\text{-CoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	67	18	[9]
NiZnAl	15	62	[10]
20 %Co/ $\text{CeO}_2$	28	N.R	[11]
20 %Ni/ $\text{CeO}_2$	25	N.R.	[11]
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{O}_3$	20	N.R	[12]
<b>Co-SBA-15</b>	<b>38.10</b>	<b>51.3</b>	[3]
<b>Ni-SBA-15</b>	<b>36.5</b>	<b>66.6</b>	[3]

Tabla 1: Algunos catalizadores reportados

Dentro de los catalizadores presentados en la Tabla 1, toma relevancia el trabajo de Aguilar-García *et al.* que sintetizaron los catalizadores Co-SBA-15 y Ni-SBA-15. Estos catalizadores consisten en una fase amorfa de dióxido de silicio (SBA-15) en donde se incorporó cobalto y níquel

con el método EISA (**E**vaporated **I**nduced **S**elf **A**ssembly), un método amigable con el medio ambiente. Por los resultados favorables para estos catalizadores, el siguiente paso es una comprensión más profunda de estos sistemas, para ello, utilizaremos métodos de la química cuántica. En este trabajo, se utilizarán métodos de estructura electrónica basados en la teoría de funcionales de la densidad (DFT) para estudiar la adsorción de H<sub>2</sub>S.

Hablar sobre catálisis heterogénea nos remite al fenómeno de la adsorción, al ser el primer paso para que la reacción ocurra, es de suma importancia comprender y caracterizar esta etapa. Una forma de comprender este proceso es mediante la energía de adsorción ( $E_{ads}$ ), un parámetro que nos indica la afinidad del reactivo con la superficie del catalizador. La  $E_{ads}$  puede estimarse mediante métodos *ab initio*, utilizando la teoría de funcionales de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés).

Se han realizado diversos estudios *ab initio* donde se investiga la adsorción de H<sub>2</sub>S en distintos materiales. Por ejemplo, Salmankhani *et al.* [13] estudiaron la adsorción de H<sub>2</sub>S en grafeno para evaluar su capacidad como adsorbente. Salih *et al.* [14] evaluaron la capacidad de nanocapas de grafeno como sensores de gas para la detección de H<sub>2</sub>S; Abufager *et al.* [15] estudiaron la degradación de H<sub>2</sub>S en Cu (111) y Au (111) para la disociación a  $2H_{ads} + S_{ads}$ . La magnitud de las energías de adsorción reportadas para estos sistemas se encuentran en el rango de 0.1 a 0.6 eV (9.6 a 57.9 kJmol<sup>-1</sup>).

La adsorción es una interacción química entre el adsorbente y el adsorbato, en general, la energía asociada a cualquier interacción ( $E_{int}$ ) entre 2 especies A y B se calcula como

$$E_{int} = E_{A+B} - (E_A + E_B) \quad (2)$$

Donde  $E_{A+B}$  es la energía del complejo y  $E_A$  y  $E_B$  son las energías de las especies por separado. Aplicando esta idea al fenómeno de la adsorción, se debe calcular la energía de las especies involucradas (A= Adsorbato y B=Adsorbente) así como la combinación de estos ( $E_{A+B}$ ). A partir de esto, surge la necesidad de contar con la estructura del SBA-15, pero por las características amorfas del material no es posible obtener un arreglo molecular a partir de datos experimentales, sin embargo, sí existen estructuras reportadas a partir de estudios teóricos. La estructura utilizada

en este trabajo fue tomada del trabajo de Ugliengo *et al.* [16] obtenida mediante dinámica molecular. Para la obtención de la estructura, se partió de la  $\beta$ -cristobalita (una fase cristalina del  $\text{SiO}_2$ ) y se calentó a 3000 K para perder la naturaleza cristalina de la estructura. Posteriormente la estructura se enfría hasta la temperatura ambiente (298 K). La Figura 1 muestra la estructura de SBA-15 junto con los parámetros de red, está compuesta por 60 átomos de silicio, 134 átomos de oxígeno, y 28 átomos de hidrógeno. Se dejó un espacio vacío en la dirección z, cuya razón es evitar la interacción entre imágenes periódicas, lo que permite estudiar fenómenos de superficie.

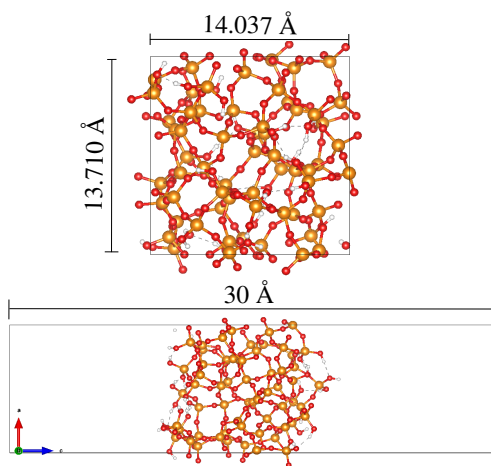


Figura 1: Vista frontal y lateral de SBA-15

Además del cálculo de la energía de adsorción  $E_{ads}$ , que es un parámetro para caracterizar el fenómeno de la adsorción, se utilizaron diversos descriptores químicos, como la función de localización electrónica (ELF), índice de interacciones no covalentes (NCI) y análisis basados en la diferencia de densidad de carga (CDD). A continuación se describe brevemente qué representa cada descriptor químico.

La ELF [17] proporciona una representación espacial de las regiones donde los electrones están localizados. Esta función toma valores entre 0 y 1: valores cercanos a 1 indican una alta localización electrónica (como en enlaces covalentes o pares solitarios). El análisis de la ELF permite visualizar la naturaleza del enlace entre átomos y diferenciar entre distintos tipos de interacciones químicas. En el contexto de dopaje o adsorción, este análisis puede revelar si hay formación de nuevos enlaces covalentes o redistribución de la densidad electrónica. Este descriptor se ha utilizado en diversos trabajos teóricos, por ejemplo para el estudio de sitios de protonación en polimorfos del

dióxido de silicio (cuarzo, coesita, y stishovita) [18]. Otro análisis utilizado en este trabajo es el de los cambios en la densidad de carga, el cual permite visualizar la redistribución electrónica que ocurre tras una modificación en el sistema, como el dopaje o la adsorción. Este análisis revela qué átomos ganan o ceden densidad electrónica durante dichos procesos. Por ejemplo, en el caso del dopaje de un material, permite identificar regiones donde se ha acumulado o perdido carga, evidenciando el impacto del átomo dopante sobre el entorno electrónico. En estudios de adsorción, este tipo de análisis brinda información sobre la interacción entre el adsorbato y el adsorbente, facilitando la interpretación del tipo de enlace y si existe transferencia de carga. Este análisis se ha aplicado en diversos estudios de dopaje y adsorción, por ejemplo, el efecto del dopaje de MoS<sub>2</sub> con lantánidos se analizó mediante la CDD [19], la adsorción de CO y O<sub>2</sub> en fullerenos [20] y en MoS<sub>2</sub> dopado con cobre [21] y también se ha estudiado la adsorción de gases sulfurados (H<sub>2</sub>S, COS, CH<sub>3</sub>CH) en óxido de hierro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [22]. Otro descriptor químico utilizado para elucidar la naturaleza de las interacciones químicas es el NCI (*Non-Covalent Interaction Index*). En primer lugar, las interacciones no covalentes son interacciones débiles pero fundamentales en los procesos de reconocimiento molecular y adsorción, ya que dominan las fuerzas entre especies químicas. Dentro de estas interacciones se encuentran los puentes de hidrógeno, las interacciones dipolo-dipolo, la repulsión estérica y las fuerzas de dispersión de London.

Para caracterizarlas y evaluar su presencia en un sistema, se utiliza el índice de interacciones no covalentes (NCI), que se basa en el análisis del gradiente de densidad reducida. Esta metodología permite identificar y clasificar zonas del sistema en donde ocurren interacciones débiles, a partir del comportamiento de la densidad electrónica y su gradiente [23].

Se ha establecido una convención de colores en los gráficos de NCI: el color verde representa interacciones débiles (como dispersión o puentes de hidrógeno), el color azul indica interacciones atractivas fuertes (como enlaces covalentes), y el color rojo señala regiones de repulsión o traslape. El NCI se ha utilizado para el estudio de la adsorción de fármacos anti-arritmias en nanoestructuras de dióxido de silicio dopado con oro y plata para evaluar la interacción de los materiales [24]. Otro trabajo en donde se ha utilizado este descriptor químico es en el estudio de materiales para el almacenamiento de hidrógeno, para entender cómo estas interacciones contribuían a la estabilidad

del material [25].

## 4. Marco teórico

Los cálculos realizados en esta tesis se basan en los formalismos de la mecánica cuántica. A continuación, se presentan los principales conceptos utilizados a lo largo de la tesis.

Partamos de la ecuación de Schrödinger

$$H\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i) \quad (3)$$

En donde  $H$  es el Hamiltoniano del sistema, un operador que al actuar sobre la función de onda  $\Psi_i(\vec{r})$ , da como resultado la energía del sistema  $E_i$ .  $\vec{r}$  es un vector que describe a las coordenadas  $x, y$  y  $z$ . El hamiltoniano es la suma de 2 términos, la energía cinética (primer término) y la energía potencial (segundo término):

$$H = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\vec{r}) \quad (4)$$

La ecuación de Schrödinger es una ecuación diferencial de segundo orden y de valores propios, al resolverla se obtiene la expresión para la función de onda y los valores de la energía. En teoría sólo se requiere conocer la expresión del Hamiltoniano, que dependerá del sistema de estudio, para así conocer la función de onda ( $\Psi_i$ ) y la energía  $E_i$ . En general, el hamiltoniano para una sistema químico tiene la expresión:

$$H = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2}\sum_{j=1}^N \nabla_j^2 + \sum_{j=1}^M \sum_{j>i} \frac{Z_j Z_i}{|\vec{R}_j - \vec{R}_i|} + \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^N \frac{Z}{|\vec{r}_j - \vec{R}_i|} + \sum_{j=1}^N \sum_{j>k} \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_k|} \quad (5)$$

En donde los 2 primeros términos corresponden a la energía cinética del sistema, el subíndice  $i$  corresponde a los núcleos y  $j$  a los electrones. El tercer término corresponde a la energía potencial ocasionada por la interacción núcleo-núcleo, el cuarto término a la interacción núcleo-electrón y el quinto a la interacción electrón-electrón.  $R_i$  corresponde a la posición del  $i$ -ésimo núcleo mientras que  $r_j$  describe la posición del  $j$ -ésimo electrón. Aquí hay 2 puntos importantes, en primer lugar, por la diferencia de masa entre el núcleo y los electrones (3 órdenes de magnitud), es válido suponer que el movimiento de los nucleos es mínimo respecto al movimiento de los electrones, por lo que podemos suponerlos fijos, esto permite eliminar el primer término de la ecuación 3. A esta

aproximación se le conoce como la aproximación de Born-Oppenheimer [26].

Por otra parte, el último término de la ecuación 4 (repulsión electrón-electrón) hace que la ecuación sea imposible de resolver de manera analítica. Ante esto, se han propuesto diversos métodos para obtener la energía y la función de onda, como el método de Hartree-Fock [27], que trata la repulsión electrón-electrón de forma promediada.

A pesar del éxito de estos métodos en la obtención de  $\Psi$ , estos son computacionalmente inviables porque la función de onda depende de  $3N$  variables, o  $4N$  si se toma en cuenta el espín, con  $N$  siendo el número de electrones, por lo que solo es factible su uso en sistemas con un bajo número de electrones. Si bien uno de los postulados de la mecánica cuántica es que la función de onda contiene toda la información del sistema (de ahí la importancia de obtenerla), por sí sola no tiene una interpretación física. Siguiendo la interpretación de Copenhague, el cuadrado de la función de onda sí tiene interpretación, y es la densidad de probabilidad. Así, la densidad electrónica se define como

$$\rho(\vec{r}) = \int \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i) \Psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i) d\vec{r}_2, \dots, d\vec{r}_i \quad (6)$$

Nótese que, a diferencia de la función de onda,  $\rho(\vec{r})$  sólo depende de 3 variables, independientemente del tamaño del sistema.

## 4.1. Teoría de funcionales de la densidad

El primer teorema de Hohenberg y Kohn demuestra una relación uno a uno entre la densidad  $\rho$  y el potencial  $V$  [28]. En los métodos de la función de onda, a partir del potencial se define el Hamiltoniano, con el Hamiltoniano se resuelve la ecuación de Schrödinger y así se obtiene la función de onda, y con la función de onda se calcula densidad electrónica.

$$V \rightarrow H \rightarrow \Psi \rightarrow \rho \quad (7)$$

El primer teorema de Hohenberg y Kohn demuestra que la densidad electrónica es única para cada potencial  $V$ .

$$\rho \rightarrow V \quad (8)$$

La importancia de este teorema radica en que la densidad electrónica es única para cada potencial  $V$ . Así, conociendo la densidad electrónica es posible conocer otras propiedades de interés. El primer teorema de Hohenberg y Kohn establece una relación entre la densidad electrónica y la energía

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \int V(\vec{r})\rho_0(\vec{r})d\vec{r} \quad (9)$$

En donde

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (10)$$

$F[\rho]$  se le conoce como el funcional universal porque no depende del potencial externo, solo de la energía cinética  $T[\rho]$  y el potencial electrón-electrón  $V_{ee}[\rho]$ . Una vez que se ha demostrado que es posible calcular propiedades a partir de la densidad, necesitamos una metodología para llevarlo a cabo. El segundo teorema de Hohenberg y Kohn provee este procedimiento. Este teorema establece que se puede encontrar la energía total del sistema empleando el método variacional mediante

$$E[\rho] > E_0[\rho_0] \quad (11)$$

Los teoremas de Hohenberg y Kohn garantizan que, conociendo la densidad electrónica del sistema, es posible calcular todas las propiedades del sistema, sin la necesidad de conocer la función de onda.

Con este propósito, Kohn y Sham [29] propusieron un método práctico para encontrar  $\rho(\vec{r})$  y así, la energía. En este formalismo, se introduce un sistema auxiliar ficticio en el cual los electrones no interactúan entre sí y experimentan un mismo potencial externo que es elegido de manera que la densidad sea igual a la densidad electrónica exacta del sistema de estudio. Considerando el sistema de referencia, definimos a la energía cinética como

$$\Delta T = T[\rho] - T_s[\rho] \quad (12)$$

Donde  $\Delta T$  es la diferencia entre la energía cinética del sistema real y del sistema auxiliar. En forma

análoga, definimos la energía potencial de la interacción electrón-electrón como :

$$\Delta V_{ee} = V_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (13)$$

Escribiendo la ecuación 9 con las definiciones anteriores

$$E[\rho] = \Delta T + T_s[\rho] + \Delta V_{ee} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \int V(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (14)$$

Definimos al funcional de intercambio y correlación como

$$E_{XC} = \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho] \quad (15)$$

Por lo que la expresión para la energía es

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \int V(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + E_{XC} \quad (16)$$

En la ecuación 16, el primer término corresponde a la energía cinética del sistema no interactuante, el segundo término corresponde a la energía potencial de interacción electrostática considerando una distribución de carga ( $V_H$ ), el tercer término a la interacción núcleo-electrón ( $V_{ext}$ ). El último término es la energía de intercambio y correlación, en este término se considera la contribución de la energía cinética a la energía de correlación, la energía de intercambio (que se origina del requerimiento de anti simetría) y la contribución a la energía de correlación originada por las interacciones electrón-electrón que no pueden ser descritas a partir de la interacción electrostática clásica de Coulomb. Tomando la ecuación 16, se utiliza el método variacional para obtener la energía del estado base en función de la densidad electrónica. Aplicando el método de multiplicadores de Lagrange, se llega a las ecuaciones de Kohn-Sham

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS} \right) \phi_i = E_i \phi_i \quad (17)$$

Con  $\phi_i$  siendo los orbitales de Kohn-Sham, por lo que la densidad electrónica se calcula como

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N |\phi(\vec{r})|^2 \quad (18)$$

En la ecuación 17,  $V_{KS}$  es el potencial de Kohn-Sham, definido como

$$V_{KS} = V_{ext} + V_H + V_{XC} \quad (19)$$

Con el potencial de intercambio y correlación  $V_{XC}$  siendo la derivada funcional de  $E_{XC}$  respecto a la densidad

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho} \quad (20)$$

Si bien se ha construido una metodología para encontrar la energía en función de la densidad electrónica, tenemos 2 problemas importantes. En primer lugar, nótese que todos los términos de  $V_{KS}$  dependen de  $\rho$ , que es la variable a encontrar resolviendo las ecuaciones de Kohn-Sham. Por esta razón, las ecuaciones de Kohn Sham se resuelve de una forma autoconsistente.

El otro problema está relacionado con el potencial de intercambio y correlación, para  $V_{ext}$  y  $V_H$  conocemos la expresión de estos potenciales, sin embargo, es desconocida la expresión para  $V_{XC}$  porque no se conoce la expresión del funcional  $E_{XC}$ . Es por ello que se han desarrollado varias aproximaciones para  $E_{XC}$  y así encontrar la energía del estado fundamental. En la siguiente sección se presentan las aproximaciones más utilizadas para el funcional  $E_{XC}$ .

#### 4.1.1. Funcionales de intercambio y correlación

##### Aproximación de la densidad local (LDA)

En la aproximación de la densidad local, Hohenberg y Kohn demostraron que, si la densidad electrónica varía de forma extremadamente lenta con la posición, la energía de intercambio y correlación se puede expresar como

$$E_{XC}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}^{unif}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (21)$$

donde  $e_{XC}^{unif}[\rho(\vec{r})]$  es la energía de intercambio y correlación por electrón de un gas homogéneo de electrones con densidad  $\rho(\vec{r})$ . Dentro de esta aproximación,  $E_{XC}$  se expresa como la suma de intercambio y correlación

$$\epsilon_{XC} = \epsilon_X[\rho(\vec{r})] + \epsilon_C[\rho(\vec{r})] \quad (22)$$

La parte de intercambio  $\epsilon_X[\rho(\vec{r})]$  representa la energía de intercambio de un gas homogéneo de electrones, originalmente descrita por Bloch y Dirac [30].

$$\epsilon_X[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left( \frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (23)$$

La parte de correlación  $\epsilon_C[\rho(\vec{r})]$  ha sido calculada numéricamente y los resultados han sido parametrizados por Vosko, Wilk y Nussar en la función  $\epsilon_C^{VWN}$ . Actualmente existe una variedad de funcionales LDA y dentro de los más comunes tenemos el Perdew-Zunger (PZ81) [31], Perdew-Wang [32], y Vosko-Wilk-Nusair (VWN) [33].

Cabe mencionar que la aproximación LDA en principio solo es válida para sistemas cuyas densidades varían suavemente ya que la no uniformidad de la densidad electrónica no es tomada en cuenta. Sin embargo, esta aproximación funciona adecuadamente para muchos sistemas físicos reales, lo que la hace una opción adecuada al momento de implementarla en cálculos específicos. Sin embargo, hay sistemas en los que esta aproximación falla, por lo que un siguiente nivel de aproximación debe de tomarse en cuenta.

### Aproximación del gradiente generalizado (GGA)

Con la finalidad de mejorar la aproximación LDA, la cual está basada en el modelo de un gas uniforme de electrones, se considera la variación de la densidad electrónica con la posición mediante el gradiente de la densidad electrónica en cada punto en el espacio, para así considerar el carácter no ideal de la densidad electrónica, en otras palabras, un gas de electrones no homogéneo.

$$E_{XC}^{GGA} = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] F_{XC}(\rho, \Delta\rho) d\vec{r} \quad (24)$$

$\epsilon_{XC}$  es la energía de intercambio y correlación del gas homogéneo de electrones y  $F_{XC}$  es un factor adimensional extra que incluye los efectos de la inhomogeneidad electrónica mediante el gradiente. Este funcional se conoce como *Generalized Gradient Approximation* (GGA). Los GGA más utilizados son los funcionales de Becke (B88) [34] y Perdew-Burke-Enzerhof (PBE) [35]. Típicamente GGA es más preciso respecto a LDA, aunque esta no es una regla general, hay casos en los que el uso de LDA da mejores resultados que GGA y vice-versa. Dentro de sus ventajas, la aproximación de gradiente generalizado es eficiente en costo computacional con respecto a funcionales de tipo meta-GGA o híbridos además de ser numéricamente precisa y fiable, por lo que en este trabajo de tesis la aproximación de gradiente generalizado en el esquema de Perdew-Burke-Enzerhof [35] es utilizado en todos nuestros cálculos. La energía de intercambio y correlación  $\epsilon_{XC}$  de la parametrización PBE se descompone en dos partes como en LDA, en un término de intercambio  $\epsilon_X$  y otro de correlación  $\epsilon_C$ . La forma de la energía de intercambio en el esquema PBE [106] está dada por la siguiente ecuación

$$\epsilon_X = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_X[\rho(\vec{r})] F_X(s) d\vec{r} \quad (25)$$

donde  $\epsilon_X[\rho(\vec{r})]$  es la energía de intercambio del gas homogéneo de electrones (ecuación 22) y  $F_X[s]$  es un factor de mejora, para PBE está dado por

$$F_X[s] = 1 + k - \frac{k}{1 + \frac{us^2}{k}} \quad (26)$$

con:

$$k = 0.804 \quad (27)$$

$$u = 0.21951 \quad (28)$$

$$s = \frac{|\nabla\rho|}{2k_f\rho} \quad (29)$$

es una densidad de gradiente adimensional que mide qué tan rápido y cuánto varía la densidad en la escala de una longitud de onda de Fermi. Este valor de  $s$  nos permite escoger el valor de  $F_X$ , por ejemplo para  $F_X[0] = 1$  lo que remite al caso LDA.

La energía de correlación está descrita como

$$\epsilon_C = \int \rho(\vec{r}) \left[ \epsilon_C^{unif} + H(\rho, \Delta\rho) \right] d\vec{r} \quad (30)$$

El éxito de la propuesta de KS proviene del hecho que el término  $E_{XC}$  contiene toda la complejidad de un sistema de partículas interactuantes que al final resulta ser solamente un término aditivo a la energía total. La dificultad radica en que no se conoce la expresión de este término y se han propuesto aproximaciones. Como se mencionó anteriormente, el potencial de KS,  $V_{KS}$ , depende de  $\rho$  que es la incógnita de nuestra ecuación, por lo que para la resolución de las ecuaciones de Kohn-Sham se emplea un método autoconsistente. En la Figura 2 se presenta el esquema general para la resolución de las ecuaciones KS.

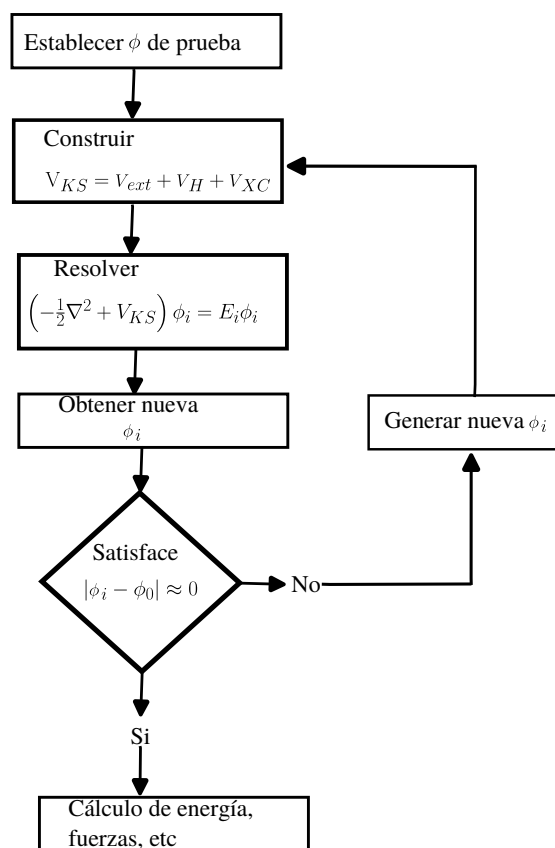


Figura 2: Metodología general para la resolución de las ecuaciones de Kohn-Sham

## 4.2. Ondas planas

Como se muestra en la Figura 2, el punto de partida para la resolución de las ecuaciones de KS es una densidad electrónica de prueba. Hasta este momento, se ha hecho uso del término sistemas químicos que se refiere a átomos, moléculas, y sólidos, sin embargo, para este trabajo de tesis nos centraremos en sólidos.

La principal característica de los sólidos es que son un arreglo infinito y periódico de átomos. Aunque en principio, por esta característica resultaría imposible estudiar la estructura electrónica de sólidos, podemos aprovechar la periodicidad del sistema. Aplicando el teorema de Bloch [36], el orbital monoeléctrico de Kohn-Sham  $\phi_i$  se escribe como

$$\phi = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}u(\vec{r}) \quad (31)$$

Donde  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$  es una función ondulatoria y  $u(\vec{r})$  es una función periódica dentro de la red cristalina,  $\vec{k}$  es un vector de onda dentro de la primera zona de Brillouin, la cual es el equivalente a la celda unitaria en el espacio recíproco [37]. La función  $u(\vec{r})$  es la suma de un conjunto infinito y discreto de ondas planas

$$u(\vec{r}) = \sum_G c_{\vec{k}+\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (32)$$

Por lo que, para sistemas periódicos, los orbitales monoeléctricos de Kohn-Sham se escriben como

$$\phi_i^{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_G c_{\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (33)$$

Como se mencionó anteriormente, los vectores  $\vec{k}$  son vectores en la primera zona de Brillouin mientras que los vectores  $\vec{G}$  corresponden al resto de la red cristalina. Con la aplicación del teorema de Bloch se trata el problema de calcular un número infinito de orbitales mono-eletrónicos, con solo calcular los orbitales mono-eletrónicos de los electrones contenidos en la celda unitaria. Por cuestiones prácticas, el tamaño de la base debe truncarse en algún punto con el fin de tener un número finito de ondas planas. Esto se puede realizar definiendo una energía de corte de la energía

cinética definida como

$$\frac{1}{2}(\vec{k} + \vec{G})^2 < E_{cut} \quad (34)$$

El truncamiento de la base genera un error en la energía total, para reducir este error de forma sistemática se debe aumentar la energía de corte hasta que la energía total calculada converja dentro de un criterio de tolerancia establecido. La ventaja del uso de ondas planas es su practicidad para representar las funciones de onda de KS en sólidos cristalinos, así como su fácil implementación cuya precisión en un cálculo será determinado en principio por un único parámetro que es la energía de corte  $E_{cut}$ .

### 4.3. Pseudopotenciales

Si bien las ondas planas son una base atractiva y fácil de implementar, su principal problema es la descripción de los electrones en la región cercana al núcleo, puesto que la función de onda presentará un comportamiento oscilante y numerosos nodos. La descripción de esta región requiere un enorme número de ondas planas, y por consiguiente un valor sumamente elevado de  $E_{cut}$ . A pesar de que la implementación de una base de ondas planas en la teoría permite resolver las ecuaciones de KS de manera sencilla, el usar tamaños de base grandes vuelve inviable un cálculo debido al alto coste computacional, además de innecesario puesto que los electrones cercanos al núcleo no participan de manera importante en las propiedades de los materiales.

La solución es sustituir dentro de una región cercana al núcleo las funciones de onda  $\Psi_{ae}$  y el potencial atómico  $V_{ae}$  que considera todos los electrones, por pseudofunciones  $\Psi_{ps}$  y un pseudopotencial  $V_{ps}$  que considera únicamente a los electrones de valencia, mientras que mantiene congelado a los electrones cercanos al núcleo. El parámetro importante que separa entre electrones cercanos al núcleo y los electrones de valencia es el radio de corte  $r_c$ . Para valores de  $r > r_c$  se debe cumplir que  $\Psi_{ae} = \Psi_{ps}$  y  $V_{ps} = V_{ae}$  mientras que en  $r < r_c$  las funciones  $\Psi_{ps}$  y  $V_{ps}$  deben ser lo suficientemente suaves para que la expansión en ondas planas no contenga muchos términos. Dentro de los pseudopotenciales más comunes usados en cálculos de primeros principios están aquellos que conservan la norma, introducidos por Hamann et al [38]. Por otro lado, tenemos los pseudopotenciales ultrasuaves, propuestos por Vanderbilt [39] en donde se relaja la condición de la conservación

de la norma, generando así pseudopotenciales que presentan la menor cantidad de nodos en las pseudofunciones de onda para  $r < r_c$ , facilitando la expansión en una cantidad menor de funciones base.

#### 4.4. Puntos K

Muchos de los cálculos de un cristal o sistema periódico involucran la integración de las funciones periódicas de un vector de onda de Bloch sobre toda la primera zona de Brillouin. Ya que en esta zona la densidad de puntos  $k$  es proporcional al volumen del sólido, donde el número grande de electrones implica un número infinito de puntos  $k$  que será evaluado para cada punto de ese conjunto infinito. Para optimizar los cálculos, es útil calcular estas funciones en un conjunto de puntos cuidadosamente seleccionados en la zona de Brillouin. Para abordar esta problemática se han desarrollado varios métodos para muestrear el espacio recíproco. El método propuesto por H. J. Monkhorst y J. D. Pack [40] resulta ser uno de los más eficientes para generar el conjunto de puntos especiales en la zona de Brillouin. Ya que consiste en generar conjuntos de puntos igualmente espaciados, que permiten muestrear de mejor forma el espacio recíproco. Una característica importante de este método es que en el mallado de puntos  $K$  en el espacio recíproco toma en cuenta que, hasta una cierta distancia, los vecinos del punto en cuestión son equivalentes a dicho punto. Esta consideración reduce el número de puntos necesarios para la generación del mallado de puntos  $K$ .

#### 4.5. Limitaciones de la teoría de funcionales de la densidad

DFT se ha establecido como uno de los enfoques más populares y robustos en la química computacional, con un balance entre la precisión numérica y el costo computacional. Sin embargo, existen diversas limitaciones intrínsecas que surgen de la existencia del funcional de intercambio y correlación (DFT). Una de las principales limitaciones es la poca capacidad de las aproximaciones más usadas (LDA, GGA, etc.) de describir sistemas con electrones localizados, como es el caso de los sistemas del bloque  $d$  y  $f$  de la tabla periódica. Esto lleva a la predicción incorrecta de propiedades electrónicas, magnéticas, y estructurales. Otra limitación es la pobre descripción de

interacciones de largo alcance (Van der Waals) que juegan un rol importante en interacciones entre moléculas y sólidos.

Para superar estas deficiencias en los modelos, se han propuesto diversos esquemas. Para el fenómeno de los sistemas con electrones localizados, la corrección de Hubbard  $U$  surge como una forma práctica de tomar en cuenta la fuerte repulsión coulombica en electrones localizados. Por otro lado, la corrección de Grimme introduce un término adicional que captura las interacciones de largo alcance, carente en los funcionales convencionales. A continuación, se presenta una descripción de ambos enfoques.

#### 4.5.1. Corrección de Hubbard

Una de las limitaciones más conocidas de la teoría de funcionales de la densidad (DFT) es su dificultad para describir sistemas que contienen electrones fuertemente localizados, como óxidos con metales de transición o compuestos con orbitales  $d$  y  $f$ . Los funcionales estándar, como LDA o GGA, tienden a deslocalizar estos electrones, lo que provoca predicciones poco realistas de sus propiedades.

Uno de las formas de solventar este problema es mediante la corrección de Hubbard (DFT+ $U$ ). En este enfoque se añade un término extra a la energía autoconsistente que actúa como una repulsión adicional entre electrones que ocupan los mismos orbitales localizados.

La energía total se expresa como:

$$E_{\text{DFT}+U} = E_{\text{DFT}} + E_U \quad (35)$$

donde  $E_{\text{DFT}}$  es la energía de DFT calculada con un funcional estándar y  $E_U$  es la corrección de Hubbard. Una de las formulaciones más utilizadas es la propuesta por Dudarev [41], en ella el término adicional se escribe como:

$$E_U = \frac{U_{\text{eff}}}{2} \sum_{m,\sigma} (n_{m\sigma} - n_{m\sigma}^2) \quad (36)$$

donde  $n_{m\sigma}$  representa la ocupación del orbital  $m$  con espín  $\sigma$ , y  $U_{\text{eff}} = U - J$  es el parámetro efectivo

que combina la repulsión coulombiana local ( $U$ ) y el intercambio de Hund ( $J$ ). Esta expresión asegura que las configuraciones con ocupación entera (0 o 1) son energéticamente favorecidas frente a las fraccionarias, lo que mejora la descripción de electrones localizados.

En la práctica, el valor de  $U_{\text{eff}}$  puede determinarse de manera empírica, ajustándolo a datos experimentales, o calcularse con métodos de primeros principios.

El uso de DFT+ $U$  ha demostrado ser particularmente útil en materiales con metales de transición, óxidos y sistemas con orbitales  $f$ . En el contexto de materiales dopados, como Co-SBA-15, la corrección de Hubbard resulta esencial para describir adecuadamente los orbitales  $d$  del cobalto, ya que éstos tienen un papel determinante en la redistribución de carga, en la formación de estados electrónicos nuevos y en las interacciones químicas con moléculas adsorbidas. Gracias a ello, es posible obtener una visión más precisa de cómo el dopaje modifica las propiedades electrónicas y catalíticas del material.

#### 4.5.2. Corrección de Grimme

Otra de las limitaciones de DFT es la pobre capacidad de describir interacciones de largo alcance (fuerzas de Van der Waals). Estas interacciones se originan de fluctuaciones correlacionadas de la densidad electrónica y se dan en forma ubicua, en zonas específicas del sistema. Debido a esto, en sistemas cuya interacción es dominada por fuerzas débiles, DFT tiende a subestimar los valores de energía de interacción, distancias de equilibrio, etc. Ante esto, se han evaluado diversas correcciones para describir correctamente estas interacciones. Dentro de estas correcciones una de las más utilizadas es la corrección de Grimme. Esta es una corrección empírica llamada usualmente "DFT-D" [42], en donde al valor de la energía de DFT se le añade un término de dispersión.

$$E_{\text{total}} = E_{\text{DFT}} + E_{\text{disp}} \quad (37)$$

donde  $E_{\text{DFT}}$  es la energía obtenida mediante DFT, y  $E_{\text{disp}}$  es un término empírico utilizado para tomar en cuentas las interacciones no covalentes. Usualmente,  $E_{\text{disp}}$  se expresa como un potencial por pares:

$$E_{\text{disp}} = -s_6 \sum_{i < j} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{\text{damp}}(R_{ij}) \quad (38)$$

donde  $C_6^{ij}$  es el coeficiente de dispersión para el par atómico  $(i, j)$ ,  $R_{ij}$  es la distancia interatómica,  $s_6$  es un factor de escala, y  $f_{\text{damp}}(R_{ij})$  es una función de amortiguamiento que evita tomar en cuenta las interacciones por pares de corto alcance que ya han sido descritas por DFT.

El esquema DFT-D es de bajo costo computacional; esta característica lo hace compatible para el estudio de sistemas muy grandes, como proteínas y sólidos. Además, al incluir un término de dispersión, resulta confiable para la estimación de geometrías, energías de interacción, parámetros de red, etc. Su combinación con funcionales estándar es un enfoque práctico para tomar en cuenta las interacciones de dispersión.

## 4.6. Métodos semiempíricos

### 4.6.1. GFN1-xTB

En algunos cálculos realizados en esta tesis, el método **GFN1-xTB method** [43] (Geometries, Frequencies, and Noncovalent interactions—tight-binding) es utilizado por ser confiable y de bajo costo computacional para la evaluación de muchas combinaciones en un sistema. Este método pertenece a la familia DFTB *density functional tight-binding* (DFTB) cuya finalidad es representar las interacciones orbitales a un bajo costo computacional. A continuación, se presenta un panorama general del método GFN1-xTB.

En unidades atómicas, la energía GFN1-xTB se expresa como una suma de 4 contribuciones.

$$E_{\text{GFN1-xTB}} = E_{\text{el}} + E_{\text{rep}} + E_{\text{disp}} + E_{\text{XB}} \quad (39)$$

donde  $E_{\text{el}}$  es la energía electrónica autoconsistente,  $E_{\text{rep}}$  es un término de repulsión por pares,  $E_{\text{disp}}$  toma en cuenta las interacciones de dispersión y  $E_{\text{XB}}$  es un término empírico que toma en cuenta las interacciones entre halógenos. Esta descomposición permite la aplicación del método en toda la tabla periódica, además de un tratamiento preciso de las interacciones no covalentes.

El término de la energía electrónica  $E_{\text{el}}$  se construye de un hamiltoniano "tight binding" de

orden 0  $\hat{H}^0$  más correcciones de segundo y tercer orden en las fluctuaciones de densidad de carga:

$$E_{\text{el}} = \sum_i n_i \langle \psi_i | \hat{H}^0 | \psi_i \rangle + E_{\text{SCC}}^{(2)} + E_{\text{diag}}^{(3)} - T_e S_e \quad (40)$$

donde  $\psi_i$  son orbitales moleculares con número de ocupación  $n_i$ , y  $T_e S_e$  es una contribución a la entropía electrónica, para permitir ocupaciones fraccionadas.

La interacción coulombica entre capas es descrita por la ecuación generalizada de Mataga–Nishimoto–Ohno [44]:

$$\gamma_{AB}^{ll'}(R_{AB}) = \frac{1}{R_{AB} + \frac{1}{k_g}(\eta_A + \eta_B)^{-1}}, \quad (41)$$

donde  $R_{AB}$  es la distancia interatómica,  $k_g$  es un factor de escala global,  $\eta_A$  and  $\eta_B$  son parámetros de dureza atómica, y  $\kappa_{Al}$ ,  $\kappa_{Bl'}$  aumentan la contribución de las capas en función del momento angular.

Los orbitales se expresan como una combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO):

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (42)$$

donde  $\phi_{\mu}$  son orbitales atómicos tipo Slater (AOs) aproximados mediante expresiones Gaussianas.

## 4.7. Descriptores químicos

Para un análisis más preciso y enfocado de la densidad electrónica, se han propuesto descriptores químicos. Estos descriptores permiten la visualización e interpretación de cómo se distribuye  $\rho$  y se redistribuye cuando existe alguna perturbación del sistema. Estos descriptores no solo son una herramienta cualitativa sino también proveen información cuantitativa que contribuye al análisis realizado. Tres descriptores químicos particularmente útiles en el contexto de la adsorción son la diferencia de densidad de carga (CDD, por sus ingles en inglés), la función de localización electrónica (ELF, por sus siglas en inglés), y el índice de interacciones no covalentes (NCI). La CDD permite visualizar cambios en la densidad electrónica cuando existen modificaciones en el sistema, como la interacción entre 2 moléculas. Por ejemplo, en el dopaje de un material, la CDD

permite evaluar el efecto del átomo dopante en la estructura electrónica [45].

Por otro lado, la ELF nos da una medida del grado de localización de los electrones en el espacio, siendo una herramienta muy útil para identificar enlaces covalentes, pares libres, o electrones deslocalizados [17].

El índice de interacciones no covalentes revela información sobre las interacciones débiles que pueden dar origen o contribuir a comportamientos que no podrían entenderse sin ellas [23]. Los descriptores químicos, específicamente la CDD y la ELF son herramientas complementarias que permiten acoplar los resultados numéricos obtenidos mediante DFT con una interpretación física de los fenómenos que ocurren en los sistemas.

#### 4.7.1. Función de localización electrónica

La función de localización electrónica es una herramienta cuantitativa que proporciona la probabilidad de encontrar un electrón en el espacio [17]. Se define como una función adimensional con valores permitidos entre 0 y 1:

$$\text{ELF}(\vec{r}) = \frac{1}{1 + \chi^2(\vec{r})} \quad (43)$$

donde  $\chi(\vec{r})$  es un índice adimensional calibrado respecto al gas homogéneo de electrones.

$$\chi(\vec{r}) = \frac{D(\vec{r})}{D_h(\vec{r})} \quad (44)$$

$D(\vec{r})$  es el promedio esférico de la densidad de pares:

$$D(\vec{r}) = \tau(\vec{r}) - \frac{1}{4} \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|^2}{\rho(\vec{r})} \quad (45)$$

$\tau(\vec{r})$  es la densidad de energía cinética y  $\rho(\vec{r})$  la densidad electrónica.  $D_h(\vec{r})$  es el valor correspondiente para el gas homogéneo de electrones con la misma densidad, actuando como un valor de referencia. En regiones donde la ELF se aproxima a 1 indica electrones altamente localizados, como en pares libres o enlaces covalentes, mientras que valores cercanos a 0.5 corresponden al gas homogéneo de electrones. Así, ELF provee un mapa de la localización de electrones.

### 4.7.2. Diferencia de densidad de carga

Los análisis basados en la diferencia de densidad de carga son ampliamente usados en el estudio de fenómenos como la adsorción, pues permiten visualizar la redistribución de carga y brinda información de los fenómenos que ocurren en la interacción.

La expresión general para la diferencia de densidad de carga es:

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho_{\text{total}}(\vec{r}) - \sum_i \rho_i(\vec{r}) \quad (46)$$

donde  $\rho_{\text{total}}(\vec{r})$  es la densidad electrónica del sistema, y  $\rho_i(\vec{r})$  son las densidades electrónicas de los fragmentos aislados con la misma geometría que tienen en el sistema.

Para el estudio del dopaje de un material, la CDD se calcula como:

$$\Delta\rho_{\text{dopaje}}(\vec{r}) = \rho_{\text{Material dopado}}(\vec{r}) - \rho_{\text{Material sin dopar}}(\vec{r}) - \rho_{\text{Dopante}}(\vec{r}) \quad (47)$$

donde  $\rho_{\text{Material dopado}}(\vec{r})$  es la densidad del material dopado,  $\rho_{\text{Material sin dopar}}(\vec{r})$  es la densidad del material sin dopar y  $\rho_{\text{Dopante}}(\vec{r})$  es la densidad de los átomos dopantes. Valores positivos indican regiones de acumulación de electrones y valores negativos muestran disminución de electrones en átomos cercanos.

Para el estudio de interacciones químicas, como la adsorción, la CDD se calcula como:

$$\Delta\rho_{\text{interacción}}(\vec{r}) = \rho_{\text{adsorbato+adsorbente}}(\vec{r}) - \rho_{\text{adsorbente}}(\vec{r}) - \rho_{\text{adsorbato}}(\vec{r}) \quad (48)$$

con  $\rho_{\text{adsorbato+adsorbente}}(\vec{r})$  es la densidad del sistema combinado,  $\rho_{\text{adsorbente}}(\vec{r})$  y  $\rho_{\text{adsorbato}}(\vec{r})$  son las densidades de los fragmentos aislados con la geometría adquirida al interactuar. Esto permite la visualización de la transferencia de carga, y polarización provocados por la interacción.

## 4.8. Índice de interacciones no covalentes

El estudio de las interacciones no covalentes permite comprender con mayor detalle la naturaleza de la unión entre una moléculas o sólidos. Estas interacciones, aunque más débiles que los enlaces

covalentes, juegan un rol importante en la adsorción, estabilización y activación de las especies adsorbidas. Su análisis proporciona una visión complementaria a la obtenida por la densidad de carga, permitiendo identificar regiones de atracción o repulsión electrónica que determinan el comportamiento químico de los sistemas. Se analizan utilizando el gradiente de densidad reducido (RDG, por sus siglas en inglés), que brinda un método para identificar y caracterizar interacciones débiles, como fuerzas de Van der Waals, puentes de hidrógeno, y repulsión estérica. El RDG se define como:

$$s(\vec{r}) = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{\rho(\vec{r})^{4/3}} \quad (49)$$

donde  $\rho(\vec{r})$  es la densidad electrónica en el punto  $\vec{r}$  y  $\nabla\rho(\vec{r})$  es su gradiente. El RDG captura el grado de inhomogeneidad electrónica, y valores bajos de  $s(\vec{r})$  en regiones de baja densidad electrónica son indicadores de interacciones no covalentes. Para distinguir entre interacciones atractivas y repulsivas, el RDG se analiza junto con el signo de los eigenvalores de la matriz hessiana, específicamente el segundo eigenvalor,  $\lambda_2$  [46]

- $\lambda_2 < 0$  indica interacciones atractivas, como puentes de hidrógeno o interacciones de Van der Waals.
- $\lambda_2 > 0$  indica interacciones repulsivas, como repulsión estérica.

La visualización usualmente se lleva a cabo graficando isosuperficies de RDG y coloreando las regiones en función del valor de  $\lambda_2$ . Por convención, las regiones azules indican interacciones fuertemente atractivas, las regiones verdes indican interacciones no covalentes, y las regiones rojas indican repulsión estérica.

## 5. Metodología

En esta sección se describe cómo se llevó a cabo el proyecto. El primer paso es tener la estructura de los materiales para poder calcular la energía del sistema compuesto (adsorbente + adsorbato) con una optimización geométrica. Posteriormente se calcula la energía de cada miembro por separado con la geometría adquirida, mediante un cálculo de punto simple.

Para nuestro sistema de estudio, la energía de adsorción  $E_{ads}$  se calcula como:

$$E_{ads} = E_{cat+H_2S} - (E_{cat} + E_{H_2S}) \quad (50)$$

En donde  $E_{cat}$  corresponde a la energía del material (SBA-15 o Co-SBA-15),  $E_{cat+H_2S}$  es la energía del catalizador con el  $H_2S$  adsorbido, finalmente  $E_{H_2S}$  es la energía del  $H_2S$  con la geometría adsorbida, que seguramente será diferente a la de su estado basal. A continuación, se explica brevemente cómo se obtuvo cada término de la ecuación. Para  $E_{cat}$  fue necesario obtener la estructura del catalizador Co-SBA-15, y para  $E_{cat+H_2S}$  es necesario conocer los sitios de adsorción susceptibles de los materiales.

### 5.1. Obtención de la estructura de Co-SBA-15

En esta sección se describe cómo se obtuvo la energía de los sistemas de estudio (SBA-15 y Co-SBA-15). El cálculo de la energía de SBA-15 es relativamente sencillo puesto que la estructura ya está reportada. Sin embargo, el cálculo de Co-SBA-15 representa una mayor dificultad.

Los resultados reportados por Aguilar García *et al.* indican una relación de 1:10 entre cobalto y silicio y una sustitución entre Co y Si. La estructura de SBA-15 tiene 60 átomos de silicio, por lo que se reemplazaron por 6 átomos de cobalto para cumplir con la relación reportada. Esta sustitución no es trivial, puesto que el número de combinaciones para sustituir 6 átomos de cobalto en 60 de silicio es mayor a 50 millones, se debe evaluar la energía de cada combinación, además de considerar que la geometría del sistema será distorsionada por la presencia de cobalto, el criterio para elegir la estructura más factible es el valor de la energía, en donde la estructura más probable será aquella que presente la menor energía. Como la evaluación de todas las combinaciones no

es viable, se propusieron dos procedimientos para obtener la estructura de Co-SBA-15. Como en ambas metodologías es necesario realizar un gran número de optimizaciones geométricas se utilizó un nivel bajo de teoría, con el método semiempírico GFN1-xTB para reducir los tiempos de cómputo.

### 5.1.1. Metodología 1

En este procedimiento, se asume que los átomos de cobalto están en la parte superficial del catalizador, por lo que se tomaron únicamente los 15 átomos de silicio más externos y con ellos se realizaron las combinaciones con 6 átomos de cobalto. Así, sólo se evaluaron 5005 combinaciones.

### 5.1.2. Metodología 2

A diferencia del procedimiento 1, en esta metodología se consideraron todos los átomos de silicio de la estructura sin dopar. Comenzamos sustituyendo un átomo de silicio por cobalto, evaluando la energía de las 60 posiciones posibles. De estas 60 combinaciones, se seleccionó la de menor energía para obtener la estructura con un átomo de cobalto. Este procedimiento se siguió para 2, 3, 4, 5 y hasta 6 átomos de cobalto, realizando un total de 345 optimizaciones geométricas.

Una vez que sabemos qué átomos de silicio sustituir por cobalto, las estructuras resultantes fueron re-optimizadas a un nivel alto de teoría, utilizando DFT con un conjunto base de ondas planas, el software utilizado fue Quantum ESPRESSO [47]. La energía de corte fue de 55 Ry, y por las características amorfas de las estructuras, se utilizó un punto K ( $\Gamma$ ) [48]. La energía de intercambio y correlación es descrita con el funcional PBE [49], para la descripción de la interacción núcleo-electrón se utilizaron pseudopotenciales ultrasuaves. El umbral de convergencia fue de  $1 \times 10^{-3}$  Ry. Por las limitaciones de DFT a la descripción de sistemas con orbitales  $d$ , se utilizó la corrección de Hubbard. Puesto que la adición de cobalto modifica el entorno químico del sistema, se evaluaron dos descriptores químicos y la densidad de estados de la estructura dopada. Con la estructura de Co-SBA-15, podemos calcular la energía de adsorción.

## 5.2. Cálculo de la energía de adsorción

Como se mencionó anteriormente, la posición del  $H_2S$  sobre el catalizador es de especial importancia. En diversos trabajos teóricos que estudian adsorción sobre sistemas dopados, se sitúa la molécula a adsorber sobre el heteroátomo [50]. Por lo que para Co-SBA-15, se situó el  $H_2S$  a una distancia de 2 Å un átomo de cobalto en la superficie. Para comparar con la estructura prístina, se tomó la misma posición para SBA-15. Esta idea resulta problemática para nuestros sistemas de estudio, especialmente para Co-SBA-15. En primer lugar, se tienen 6 átomos de cobalto en el sistema, y también se ha reportado que el dopaje de un material modifica las propiedades de los átomos adyacentes al heteroátomo. Además, por las características amorfas de los sistemas, los átomos no pueden considerarse equivalentes y es posible que la energía que se obtenga varíe en función de la posición del adsorbato. Con este propósito, para ambos sistema (SBA-15 y Co-SBA-15) se evaluó la posición del  $H_2S$  en los 52 átomos superficiales, exceptuando átomos de hidrógeno. Al igual que la estructura con cobalto, se utilizó el método GFN1-xTB, realizando 52 cálculos de punto simple por cada sistema. Una vez que se encontró el sitio más favorable energéticamente, se calculó la energía a un nivel alto de teoría. Para Co-SBA-15, se utilizó la corrección de Grimme, DFT-D3, con el fin de considerar el efecto de las interacciones no covalentes [42].

El resultado del cálculo de  $E_{cat+H_2S}$ , además de la energía del sistema, es la geometría que adquirió el sistema al ocurrir la adsorción. Con esta geometría, se calcula la energía de ambos fragmentos  $E_{SBA-15}$ ,  $E_{Co-SBA-15}$  y  $E_{H_2S}$ . Otro resultado del cálculo es la densidad electrónica, ya sea del sistema compuesto o de sus fragmentos, lo que permite calcular los decriptores químicos mencionados, como CDD, ELF, y NCI. La visualización de las estructuras y mapas de CDD y ELF se realizó con VESTA [51]. El cálculo y visualización de las interacciones no covalentes se realizó con el software *critic2* [52].

## 6. Resultados

### 6.1. Estructura de Co-SBA-15

En la Figura 3 se presentan las estructuras obtenidas con cada metodología. Los valores de energía indican que la estructura del procedimiento 2 es más estable. Además, durante la optimización con GFN1-xTB, las fuerzas de esta estructura pudieron relajarse hasta  $0.2 \text{ eV}/\text{\AA}$ , mientras que para la otra estructura, el valor mínimo fue de  $2 \text{ eV}/\text{\AA}$ , por lo que la estructura obtenida por la metodología 2 se considera más estable. Por lo tanto, esta es la estructura que se utilizó para los cálculos y análisis posteriores.

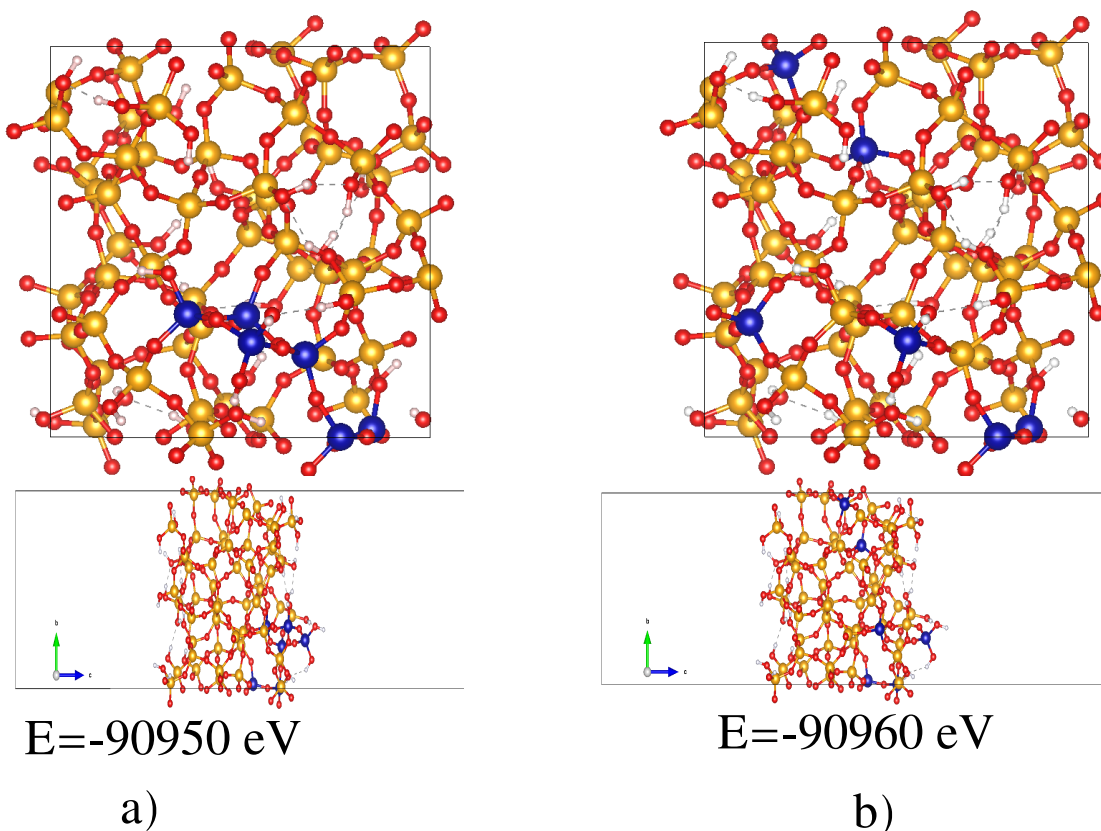


Figura 3: Estructuras obtenidas para a) metodología 1 y b) metodología 2

La estructura obtenida cumple con los resultados experimentales reportados por Aguilar-García *et al.*, con la presencia de enlaces Si-O-Co-O, y Si<sub>3</sub>-O-Co-O-H. En la Figura 4b se observan estos enlaces en la estructura, además de un enlace Co-O-Co. A continuación, se muestra la geometría de las zonas en donde fue añadido el cobalto.

En la parte superficial (Figura 4; arriba) para la estructura prístina, el enlace Si-O es de 1.628 Å y el enlace O-H es de 0.917 Å, con un ángulo de 112.58°. En este caso, el cobalto provoca una mayor distancia O-Co (1.743 Å) y provoca una reducción en el ángulo Co-O-H. La geometría de Si-O-Si y Co-O-Co (Figura 4; en medio) no muestra cambios considerables salvo un ligera reducción de 7° para el ángulo. En caso del enlace Si-O-(Si/Co)-O (Figura 4; abajo) originalmente, la estructura presentaba una longitud para el enlace Si-O de 1.628 Å. Con la adición del cobalto, se rompe la simetría en los enlaces, además de una significativa reducción en el ángulo.

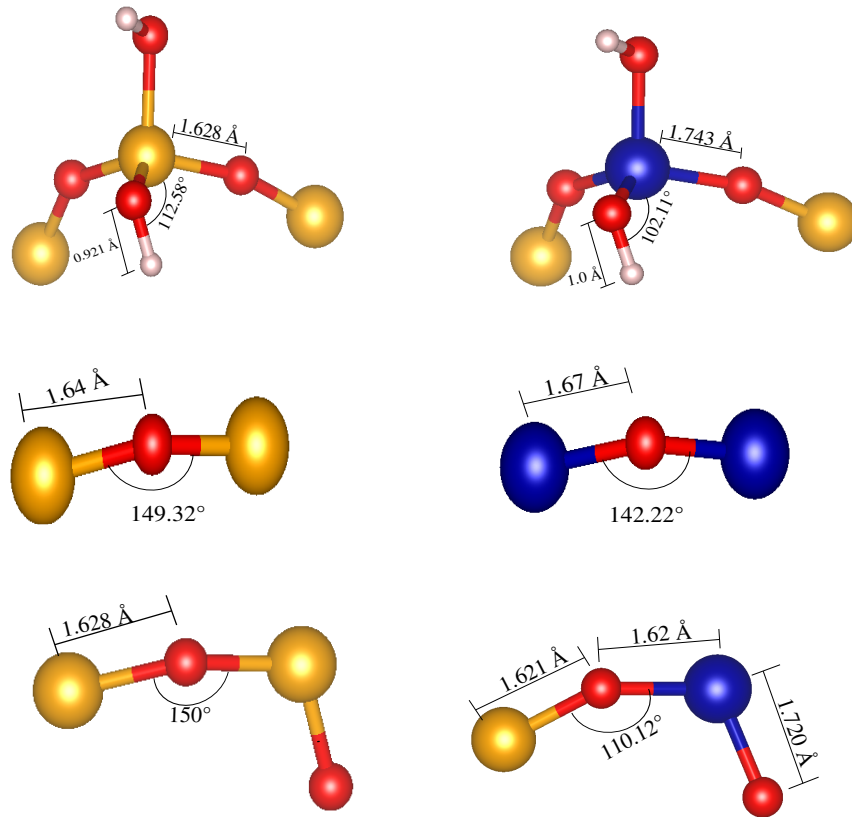


Figura 4: Cambios locales por dopaje con cobalto

Los cambios en la geometría se asocian al cambio del estado de oxidación por la adición del cobalto. El silicio está como  $\text{Si}^{4+}$ , mientras que los estados que puede tomar el cobalto son  $\text{Co}^{2+}$  o  $\text{Co}^{3+}$ , por lo que el dopaje con cobalto genera una deficiencia de electrones, y debilita los enlaces con los átomos de oxígeno adyacentes [53]. Como se observa en la Figura 4, la zona con menores cambios en la geometría fue el enlace Co-O-Co, esto puede deberse a que al haber 2 átomos de cobalto cercanos, el déficit de electrones provocado por un heteroátomo es compensado por el otro

heteroátomo, puesto que el cobalto puede reducirse de  $\text{Co}^{3+}$  a  $\text{Co}^{2+}$ , por lo que esta zona no sufrió cambios considerables en la geometría. Esto no ocurre en las otras zonas porque el silicio solo tiene una valencia ( $\text{Si}^{4+}$ ), por lo que no puede reducirse.

La adición de cobalto no sólo provoca cambios en la geometría de la estructura, sino que también afecta la estructura electrónica. Para evaluar los cambios en la estructura electrónica, se calculó la densidad de estados y se evaluaron dos descriptores químicos, la función de localización electrónica (ELF), la diferencia de densidad de carga (CDD) para evaluar el efecto del dopaje con cobalto en SBA-15, y las consecuencias que esto tiene en las propiedades electrónicas.

La densidad de estados de ambos sistemas se muestra en la Figura 5. Se observa que la energía de brecha prohibida (*band gap*) es de 5.6 eV para SBA-15, que coincide con resultados experimentales [54]. La banda de valencia está dominada por los orbitales *p* del oxígeno y la banda de conducción corresponde a los orbitales *p* desocupados del silicio. Para el Co-SBA-15, como se mencionó anteriormente, la adición de cobalto genera nuevos estados electrónicos cerca de la banda de valencia, favorecidos principalmente por los orbitales *d*. Estos nuevos estados electrónicos no sólo corresponden a los orbitales *d* sino también a los orbitales *p* del oxígeno, lo que sugiere una hibridación entre el orbital  $3d$  del cobalto y el  $2p$  del oxígeno. Los nuevos estados electrónicos asociados al cobalto presentan una ligera asimetría en los estados de espín, que puede asociarse a un comportamiento magnético. La adición de cobalto favorece considerablemente la movilidad de los electrones para saltar a estados desocupados, lo que podría explicar la elevada actividad de este catalizador.

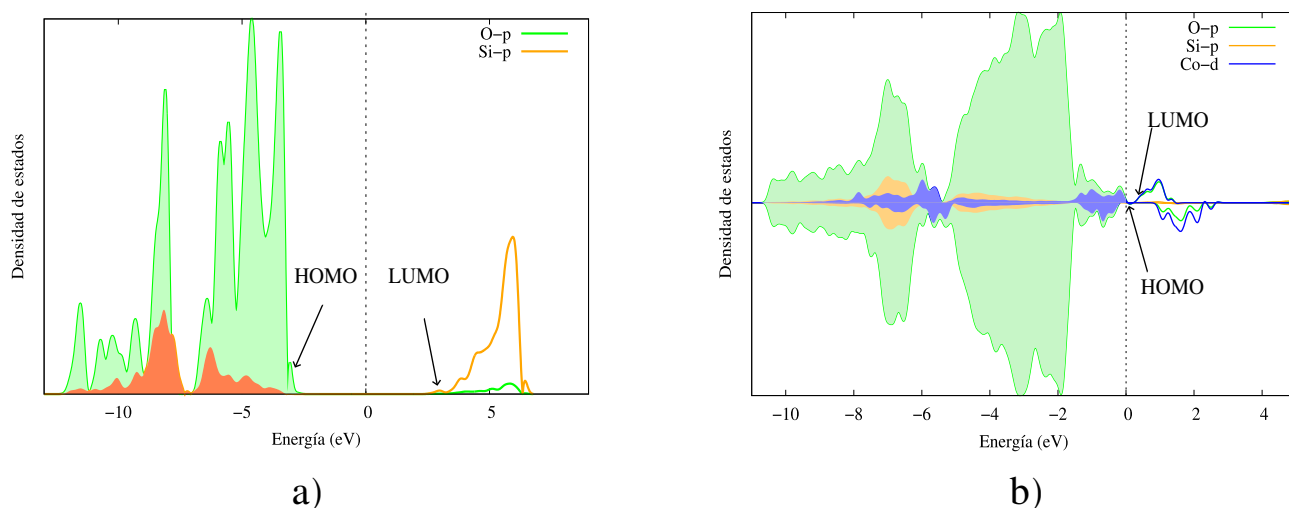


Figura 5: Densidad de estados para a) SBA-15 y b) Co-SBA-15

Siguiendo con el análisis de la estructura electrónica, se muestran los resultados para los orbitales moleculares frontera, ELF, y CDD. La Figura 6 muestra los orbitales frontera (HOMO y LUMO) para ambos materiales, en general se observa que para SBA-15, los orbitales HOMO y LUMO se encuentran distribuidos sobre todo el material, con el orbital LUMO localizado en los átomos de oxígeno y parcialmente localizado en la vecindad de los átomos de silicio. Con la adición de cobalto, existe un cambio en los orbitales moleculares donde ahora sí se encuentran localizados en las regiones en donde fue incorporado el cobalto, específicamente localizado en él. En forma análoga esto coincide con los resultados de la densidad de estados, donde vemos que la banda de valencia (equivalente al HOMO) está compuesta principalmente por los orbitales  $p$  del oxígeno y la banda de conducción está dominada por los orbitales  $p$  no ocupados del silicio y oxígeno. Mientras que para Co-SBA-15, los orbitales  $d$  del cobalto presenta una contribución significativa en ambas bandas, además de presentar una hibridación entre los orbitales  $d$  del cobalto y  $p$  del oxígeno, esto puede verse en la Figura 6b, en donde parte del orbital LUMO está localizado sobre los átomos de cobalto.

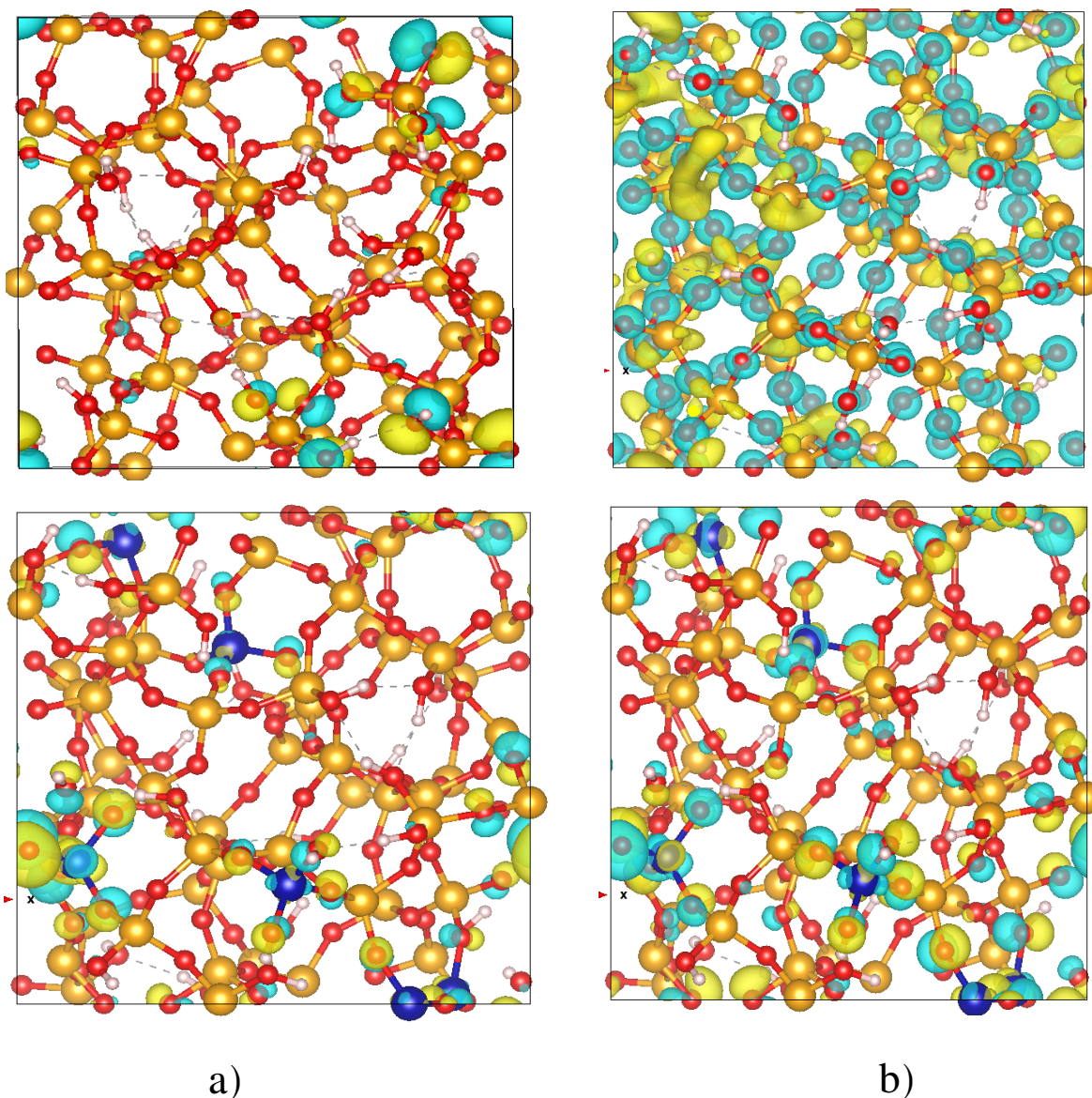


Figura 6: Orbitales moleculares a) HOMO b) LUMO. arriba: SBA-15, abajo: Co-SBA-15

La Figura 7 muestra la ELF para SBA-15 y Co-SBA-15, se observa que para SBA-15 los electrones están distribuidos sobre los átomos de oxígeno del material, y para la parte superficial, también existen electrones localizados sobre el hidrógeno de los silanoles. Con el dopaje con cobalto, los electrones se localizan principalmente sobre los átomos dopantes y los oxígenos adyacentes a ellos, provocando un déficit de electrones en los átomos de oxígeno lejanos a los átomos de cobalto. Estos resultados indican un enlace covalente entre los átomos de cobalto y oxígeno. Podemos observar que la ELF sobre los silanoles es más intensa en el sistema sin dopar, lo que sugiere que el cobalto debilita este enlace al retirar densidad electrónica del oxígeno. Esto provoca una carga

mayor sobre el átomo de hidrógeno, que lo hace más propenso al silanol a una desprotonación', lo que contribuiría a una mayor carga sobre los átomos de oxígeno, dando como resultado una mayor reactividad de la superficie.

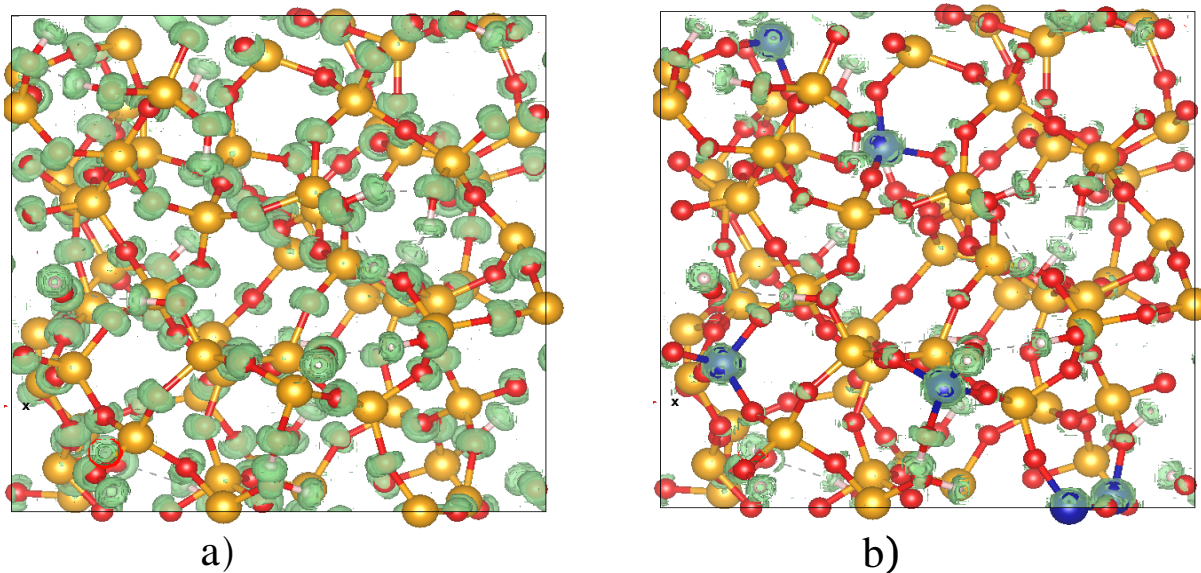


Figura 7: Función de localización electrónica para a) SBA-15 b) Co-SBA-15

Para profundizar esta idea y evaluar con mayor detalle el efecto del dopaje con cobalto, se calculó la diferencia de carga entre Co-SBA-15 y SBA-15 ( $\rho_{\text{diff}_{\text{est}}}$ ).

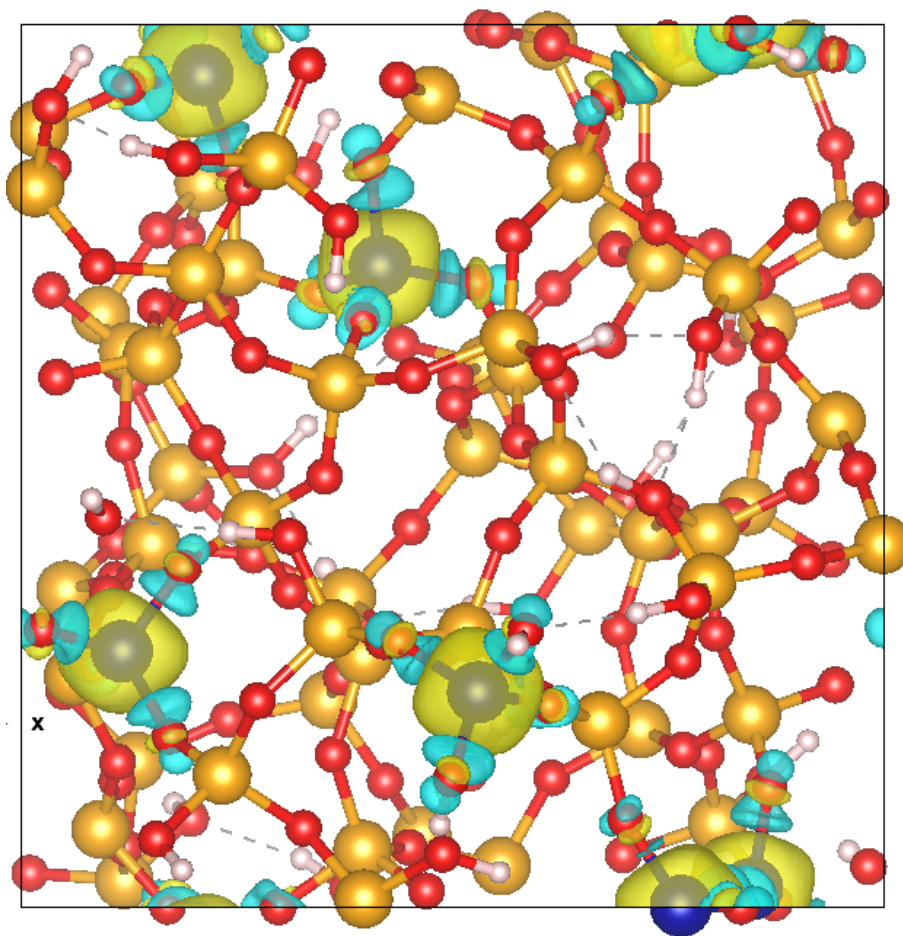


Figura 8:  $\rho_{diff_{est}}$  entre Co-SBA-15 y SBA-15. Las regiones amarillas indican una ganancia de carga y las azules una pérdida.

La Figura 8 muestra las diferencias en la densidad de carga con el dopaje con cobalto. Los átomos de cobalto retiran densidad electrónica de los átomos adyacentes, provocando una ganancia de carga en los heteroátomos y una pérdida en los oxígenos adyacentes, por lo que los hidrógenos superficiales ganan densidad electrónica, perdiendo estabilidad, lo que los hace susceptibles a ser desprotonados [53]. Esto explica la localización de los orbitales moleculares en los átomos de oxígeno adyacentes, puesto que la incorporación de cobalto los hace más susceptibles a aceptar electrones. Estos resultados sugieren que los sitios más favorables para la adsorción son átomos de oxígeno cualesquiera para SBA-15, y para Co-SBA-15, átomos de oxígeno adyacentes al cobalto. Con base en este análisis, se evaluó un nuevo sitio de adsorción adicional al mencionado anteriormente, que consiste en un átomo de oxígeno unido al cobalto en la parte más externa de la estructura, con la finalidad de minimizar el impedimento estérico.

## 6.2. Energía de adsorción

Como se mencionó anteriormente, la dificultad de esta etapa radica en que no existen sitios de adsorción claros en la estructura. Para realizar una exploración "válida", se evaluaron 2 sitios de adsorción diferentes. El primero consiste en un átomo de cobalto, en el que para compararlo con SBA-15, se utilizó un átomo de silicio en la misma posición, a este sitio se le denominó sitio 1. Ahora, tomando el análisis realizado previamente, seleccionamos un átomo de oxígeno superficial, enlazado al cobalto, como sitio 2. La distancia inicial entre la superficie y el adsorbato fue de 2 Å. Los átomos de la estructura a una distancia menor o igual a 5 Å al sitio de interés se dejaron relajar mientras que los restantes se mantuvieron fijos.

Sistema	Sitio 1			Sitio 2		
	$E_{ads}$ (eV)	$E_{ads}$ (kJ/mol)	Distancia (Å)	$E_{ads}$ (eV)	$E_{ads}$ (kJ/mol)	Distancia (Å)
SBA-15	-0.063	-6.08	3.72	-0.058	-5.60	3.15
Co-SBA-15	-0.158	-15.25	3.55	-0.227	-21.92	2.25

Tabla 2: Energías de adsorción y distancias para los sistemas de estudio.

A partir de la tabla 2, podemos identificar 2 tendencias importantes. En primer lugar, vemos que el cobalto tiene un efecto favorable en la adsorción del  $H_2S$ , al presentar valores de  $E_{ads}$  significativamente mayores para ambos sitios. Por otro lado, es claro que los átomos metálicos no representan un sitio favorable para la adsorción, al presentar valores relativamente menores a los átomos de oxígeno. En el caso de Co-SBA-15, es notorio el aumento en la energía de interacción, presentando valores y distancias que entran en la clasificación de quimisorción. Para explorar a mayor profundidad este sitio, se calculó nuevamente la  $E_{ads}$  pero en esta ocasión variando la distancia inicial del adsorbato a la superficie, 2 Å y 1 Å, con la finalidad de evitar la presencia de mínimos locales. Los resultados de este análisis se encuentran en la Tabla 3.

Sistema	2 Å			1 Å		
	$E_{ads}$ (eV)	$E_{ads}$ (kJ/mol)	Distancia (Å)	$E_{ads}$ (eV)	$E_{ads}$ (kJ/mol)	Distancia (Å)
SBA-15	-0.058	-5.60	3.15	-0.29	-27.98	3.15
Co-SBA-15	-0.227	-21.92	2.25	-4.28	-412.98	2.25

Tabla 3: Energías de adsorción y distancias para el sitio 2 a diferentes distancias iniciales

A partir de los resultados de la Tabla 2 se observa que a una distancia inicial de 2 Å los valores de energía y distancia obtenidos se encuentran en el rango de la fisisorción, indicando una interacción débil para ambos sistemas. Sin embargo, con la distancia inicial de 1 Å, la energía de adsorción se mantiene en el mismo rango para SBA-15, mientras que para Co-SBA-15 aumenta considerablemente, encontrándose en el rango de la quimisorción. La Figura 5 muestra la geometría de mínima energía después de la adsorción para una distancia inicial de 2 Å (arriba) y 1 Å abajo.

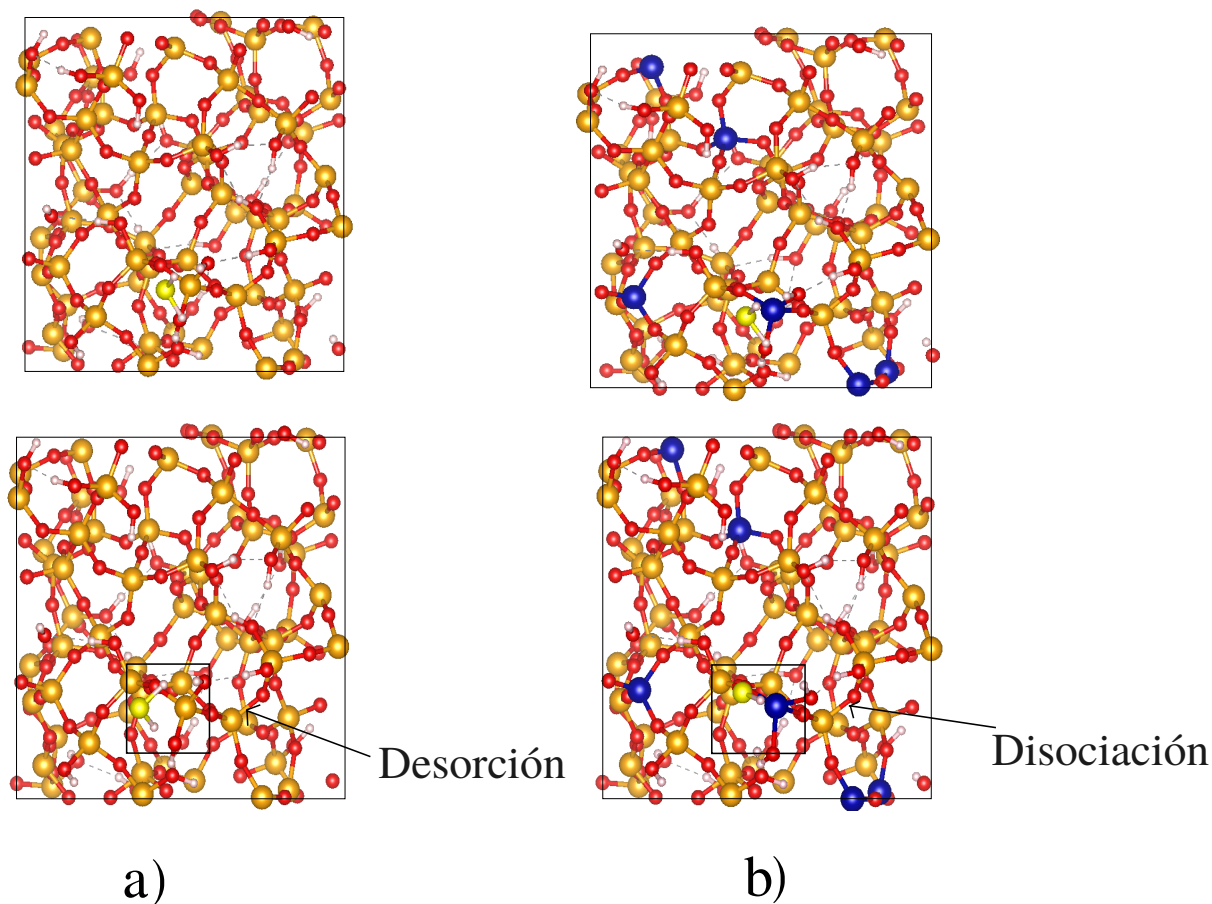


Figura 9: Estructuras optimizadas. Arriba: distancia inicial de 1 Å. Abajo: distancia inicial de 2 Å para a) SBA-15 y b) SBA-15

Como puede observarse en la Figura 9, para el sistema SBA-15, la distancia inicial no tiene un efecto considerable en la geometría final, ya que en ambos casos los valores de energía y distancia indican una fisorción. Un comportamiento similar ocurre para Co-SBA-15 cuando la molécula de  $H_2S$  se coloca a una distancia inicial de 2 Å, donde incluso el valor de  $E_{ads}$  muestra una interacción más débil que para SBA-15. Sin embargo, a una distancia de 1 Å, la molécula se disocia en  $HS^-$  y  $H^+$ , con el fragmento  $HS^-$  uniéndose al átomo de cobalto y el protón enlazándose al oxígeno adyacente, lo que corresponde a una ruptura heterolítica de la molécula de  $H_2S$ . Este fenómeno se asocia con un proceso de quimisorción, ya que la distancia de equilibrio resultante (2.25 Å) y la energía de adsorción indican una interacción más fuerte y localizada.

Un aspecto relevante es la posible formación de una molécula de agua durante el proceso de optimización en el sistema dopado. La Figura 10 (ampliación) muestra una región donde se observa la formación de un enlace O–H adicional, con una longitud de 0.99 Å y un ángulo de  $105.62^\circ$ , valores muy cercanos a los de la molécula de agua (0.95 Å y  $104.5^\circ$ ). Este resultado sugiere que, tras la disociación heterolítica del  $H_2S$ , el protón liberado puede reaccionar con un oxígeno superficial coordinado al cobalto, dando lugar a la formación de  $H_2O$ .

Este mecanismo puede explicarse considerando la capacidad del cobalto para actuar como un sitio ácido de Lewis, atrayendo densidad electrónica del oxígeno y facilitando procesos de transferencia de protones [55].

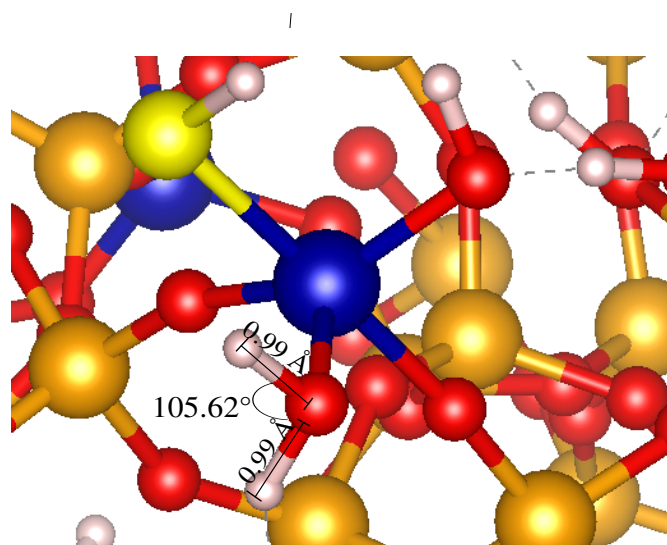


Figura 10: Geometría del fragmento formado por la adsorción de  $H_2S$  en Co-SBA-15

Las diferencias en la interacción de ambos sistemas pueden analizarse a partir de la diferencia de densidad de carga ( $\rho_{\text{diff}_{\text{ads}}}$ ), mostrada en la Figura 11. En los análisis posteriores, se consideraron los sistemas optimizados correspondientes a una distancia inicial de 1 Å, puesto que fueron los que mostraron mayor interacción química.

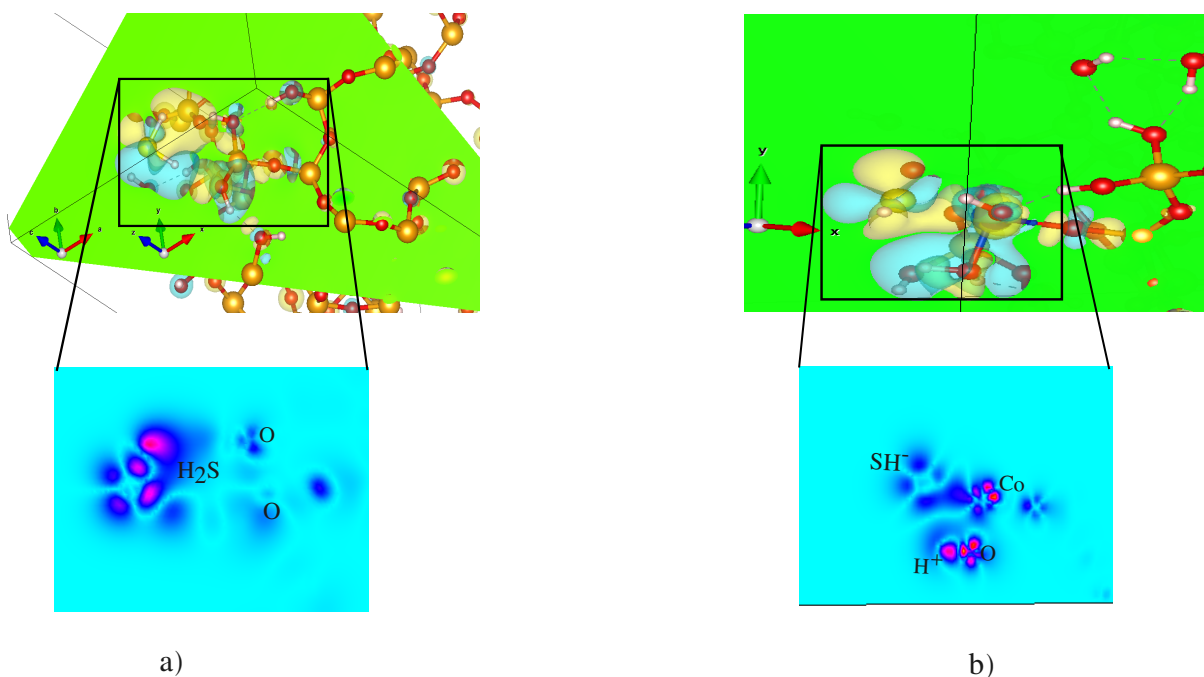


Figura 11: Diferencia de densidad de carga ( $\rho_{\text{diff}_{\text{ads}}}$ ) para a) SBA-15 y b) Co-SBA-15.

La Figura 11 muestra los mapas de  $\rho_{\text{diff}_{\text{ads}}}$  para ambos sistemas, así como un corte transversal sobre la isosuperficie, con el fin de resaltar las regiones con mayores variaciones de carga. Se observa una diferencia fundamental en el comportamiento electrónico de ambos materiales.

En el caso de SBA-15, la molécula de  $\text{H}_2\text{S}$  retira densidad electrónica del átomo de oxígeno más cercano, lo que resulta en una ganancia neta de carga sobre la molécula adsorbida. Este proceso puede atribuirse al par solitario presente en el átomo de azufre, que actúa como donador de electrones hacia el oxígeno superficial, estableciendo una interacción tipo puente débil. Dicho comportamiento corresponde a una fisorción, donde no ocurre una redistribución significativa de la carga en el sólido.

Por otro lado, en el sistema Co-SBA-15, el  $\text{H}_2\text{S}$  se disocia en  $\text{HS}^-$  y  $\text{H}^+$ , indicando un proceso de quimisorción. La disociación se debe a una transferencia de carga desde la molécula hacia el átomo de cobalto. El cobalto, al poseer orbitales  $d$  semivacíos, puede aceptar densidad electrónica del

azufre, facilitando la ruptura del enlace S–H. Este fenómeno es consistente con el carácter ácido de Lewis del cobalto y su capacidad para fluctuar entre los estados de oxidación  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Co}^{3+}$ .

El fragmento  $\text{HS}^-$  resultante se une al centro metálico, mientras que el protón ( $\text{H}^+$ ) migra hacia un oxígeno superficial cercano, generando una ganancia de carga local en esa zona. Este proceso de redistribución electrónica refuerza la idea de que los centros Co–O actúan como sitios activos de reacción, promoviendo la polarización y disociación de moléculas adsorbidas.

En contraste, en SBA-15 la ausencia de orbitales  $d$  disponibles en el silicio impide procesos de aceptación de carga, por lo que la interacción con  $\text{H}_2\text{S}$  se mantiene débil. En otras palabras, el cobalto introduce un mecanismo de activación electrónica inexistente en la sílice pura, permitiendo que la molécula de  $\text{H}_2\text{S}$  pierda electrones, se disocie y forme nuevos enlaces en la superficie.

Para complementar el estudio de las interacciones en estos sistemas, se seleccionó la porción más significativa de la estructura, a la que denominamos *sitio activo*. Este sitio consta de 40 átomos, y los oxígenos terminales fueron saturados con átomos de hidrógeno para asegurar que el fragmento mantuviera una carga neutra. La validez del modelo se comprobó mediante el cálculo de la energía de adsorción, la cual coincidió con la obtenida para el sistema completo, confirmando que el sitio activo reproduce adecuadamente las propiedades electrónicas y energéticas del material extendido.

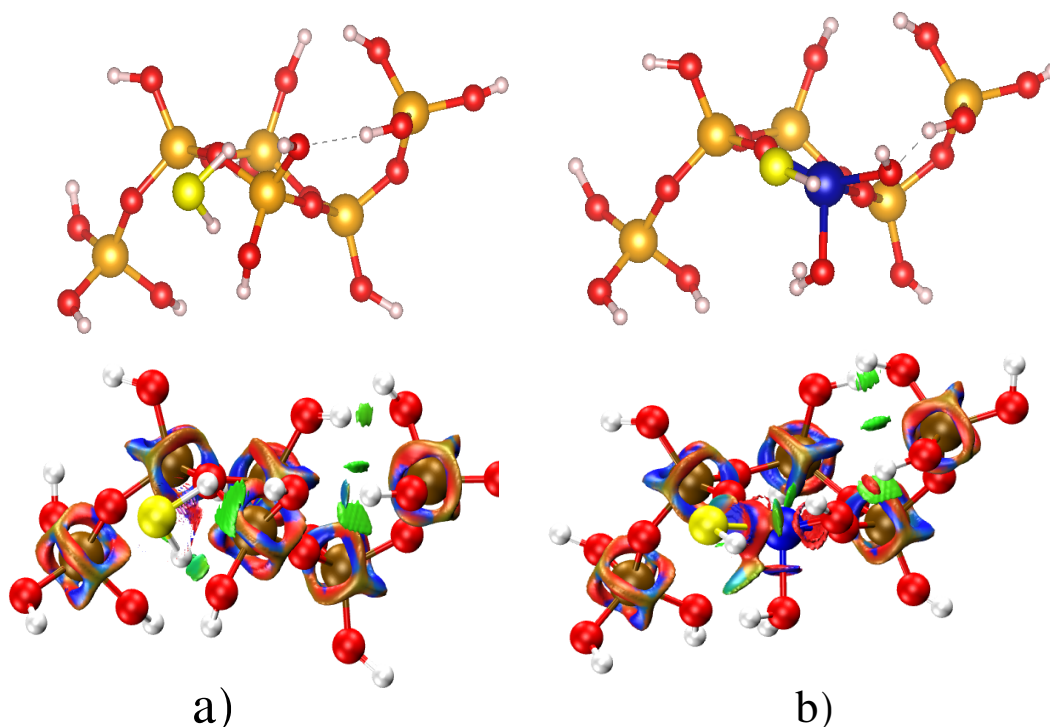


Figura 12: Sitios de adsorción. Arriba: estructuras de los sitios seleccionados. Abajo: análisis NCI para a) SBA-15 y b) Co-SBA-15.

En la parte superior de la Figura 12 se observan las diferencias estructurales entre SBA-15 y Co-SBA-15 con la molécula de H<sub>2</sub>S adsorbida. La geometría del sistema dopado presenta una mayor distorsión, evidenciando una interacción química más fuerte. En contraste, los cambios estructurales en SBA-15 son menores, lo que indica una interacción más débil.

Para profundizar en la naturaleza de estas interacciones, se realizó el análisis de *Non-Covalent Interactions* (NCI), cuyas gráficas se presentan en la parte inferior de la Figura 11. En ambos sistemas se observan interacciones no covalentes, principalmente en forma de puentes de hidrógeno débiles. En el caso de SBA-15, las regiones de color verde indican interacciones de tipo dispersión, coherentes con una interacción débil entre la molécula de H<sub>2</sub>S y la superficie.

Considerando los resultados de la diferencia de densidad de carga (CDD), donde el átomo de azufre retira densidad electrónica del oxígeno superficial, es probable que esta interacción se deba a un acoplamiento del tipo  $n \rightarrow \sigma^*$ , asociado a la donación de un par solitario de electrones del azufre hacia el orbital antienlazante del enlace S–H [56]. Este tipo de interacción ha sido previamente reportado en estudios de moléculas hidrogenadas adsorbidas sobre superficies de dióxido de silicio

[57].

En el sistema Co-SBA-15, el mapa de NCI revela una interacción de naturaleza distinta. Las zonas de color rojo indican una interacción más fuerte del tipo donador-aceptor, donde el cobalto actúa como aceptor de densidad electrónica y el azufre como donador. Este comportamiento concuerda con los resultados de la CDD, los cuales mostraron transferencia de carga desde la molécula de  $\text{H}_2\text{S}$  hacia el centro metálico. La presencia de estas interacciones más intensas y localizadas explica la mayor reactividad observada para el sistema dopado, donde el cobalto facilita la ruptura de enlaces S-H y la formación de nuevos enlaces en la superficie [58].

## Conclusiones

La transformación de  $\text{H}_2\text{S}$  en  $\text{H}_2$  representa una alternativa prometedora para la transición hacia energías limpias y sostenibles. En este trabajo, se estudió mediante métodos de primeros principios el catalizador Co-SBA-15 reportado por Aguilar-García et al. [3] y se comparó con la estructura prístina SBA-15, con el objetivo de entender la interacción de  $\text{H}_2\text{S}$  con estos materiales y el efecto del cobalto sobre la actividad catalítica.

La principal dificultad en este estudio radicó en la obtención de la estructura de Co-SBA-15 y en la identificación de los sitios óptimos de adsorción, debido al gran número de combinaciones posibles y al elevado costo computacional. Este desafío fue abordado utilizando el método semiempírico GFN1-xTB, lo que permitió realizar un amplio número de cálculos con tiempos computacionales reducidos.

Se obtuvo una estructura de Co-SBA-15 consistente con los datos experimentales reportados, observándose que las zonas donde se introdujo el cobalto experimentan cambios estructurales asociados al cambio en el estado de oxidación del metal. A nivel electrónico, se detecta la aparición de nuevos niveles de energía cercanos a la banda de valencia, originados principalmente por los orbitales d del cobalto, lo que modifica la distribución electrónica de la superficie.

El mapeo de energía potencial indicó que los átomos de oxígeno enlazados al cobalto constituyen los sitios más favorables energéticamente para la adsorción de  $\text{H}_2\text{S}$ . La incorporación de cobalto genera un aumento de casi tres veces en la energía de interacción, debido a la interacción entre los orbitales p del azufre y los orbitales d del cobalto, explicando así la elevada actividad de este catalizador frente al material prístino.

El análisis de propiedades químicas, incluyendo la diferencia de densidad de carga ( $\rho_{\text{diff}}$ ) y la función de localización electrónica (ELF), reveló que el cobalto retiene carga de los oxígenos adyacentes, debilitando el enlace O–H de los grupos silanol superficiales y haciéndolos más susceptibles a la desprotonación. Esta redistribución de carga explica la mayor reactividad observada para Co-SBA-15.

Los resultados de energía de adsorción muestran que, en el sistema dopado, la molécula de  $\text{H}_2\text{S}$  se disocia heterolíticamente en  $\text{HS}^- + \text{H}^+$ , con un valor de  $E_{\text{ads}}$  elevado (-4.28 eV), indicando una

fuerte interacción química. Esta diferencia entre SBA-15 y Co-SBA-15 se explica principalmente mediante la densidad de carga: mientras que en SBA-15 el  $\text{H}_2\text{S}$  sustrae densidad electrónica de la superficie, en Co-SBA-15 el cobalto retira densidad de la molécula de  $\text{H}_2\text{S}$ , facilitando su disociación gracias a la presencia de orbitales d semi-vacíos capaces de aceptar electrones.

En conjunto, estos resultados muestran que el dopaje con cobalto no solo altera la estructura y las propiedades electrónicas de SBA-15, sino que también proporciona sitios activos altamente reactivos que favorecen la adsorción y activación de  $\text{H}_2\text{S}$ , sentando las bases para el diseño de catalizadores más eficientes y sostenibles para la producción de hidrógeno.

## Referencias

- [1] C. Anand, B. Chandrara, P. Nithiya, M. Akshaya, P. Tamizhdurai, G. Shoba, A. Subramani, R. Kumaran, K. K. Yadav, A. Gacem, J. K. Bhutto, M. A. Alreshidi, and M. W. Alam, “Green hydrogen for a sustainable future: A review of production methods, innovations, and applications,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 111, pp. 319–341, 2025.
- [2] R. Kumar, R. Singh, and S. Dutta, “Review and outlook of hydrogen production through catalytic processes,” *Energy & Fuels*, vol. 38, no. 4, pp. 2601–2629, 2024.
- [3] E. Aguilar-García, M. A. Pérez-Cruz, M. Sánchez-Cruz, H. Yee-Madeira, M. Cruz-Leal, E. Rubio-Rosas, D. Ravelo-Acuña, and R. Hernández-Huesca, “Hydrogen Production by Hydrogen Sulfide Decomposition Using Cobalt Catalysts Doped in SBA-15 Synthesized by EISA Method,” *Catalysis Letters*, Feb 2024.
- [4] S. Ouali, S. Chader, M. Belhamel, and M. Benziada, “The exploitation of hydrogen sulfide for hydrogen production in geothermal areas,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 6, pp. 4103–4109, 2011. 3rd International Workshop in Hydrogen Energy.
- [5] F. S. Karn, J. F. Schultz, R. E. Kelly, and R. B. Anderson, “Fischer-tropsch synthesis. poisoning of iron catalysts by h<sub>2</sub>s in synthesis gas,” *I&EC Product Research and Development*, vol. 2, no. 1, pp. 43–47, 1963.
- [6] A. Wiheeb, I. Shamsudin, M. Ahmad, M. Murat, J. Kim, and M. Othman, “Present technologies for hydrogen sulfide removal from gaseous mixtures,” *Reviews in Chemical Engineering*, vol. 29, pp. 449–470, Dec. 2013.
- [7] A. L. Kohl and R. B. Nielsen, “Chapter 8 - sulfur recovery processes,” in *Gas Purification (Fifth Edition)* (A. L. Kohl and R. B. Nielsen, eds.), pp. 670–730, Houston: Gulf Professional Publishing, fifth edition ed., 1997.
- [8] M. Sugioka and K. Aomura, “A possible mechanism for catalytic decomposition of hydrogen sulfide over molybdenum disulfide,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 9, no. 11, pp. 891–894, 1984.

- [9] W. Xu, M. Luo, R. Peng, M. Xiang, X. Hu, L. Lan, and J. Zhou, “Highly effective microwave catalytic direct decomposition of H<sub>2</sub>S into H<sub>2</sub> and S over MeS-based (Me=Ni,Co) microwave catalysts,” *Energy Conversion and Management*, vol. 149, pp. 219–227, 2017.
- [10] K. R. G. Burra, G. Bassioni, and A. K. Gupta, “Catalytic transformation of H<sub>2</sub>S for H<sub>2</sub> production,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 51, pp. 22852–22860, 2018.
- [11] T. Kraia, N. Kaklidis, M. Konsolakis, and G. Marnellos, “Hydrogen production by H<sub>2</sub>S decomposition over ceria supported transition metal (Co, Ni, Fe and Cu) catalysts,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 20, pp. 9753–9762, 2019. 9th International Conference on Hydrogen Production (ICH2P-2018).
- [12] N. O. Guldal, H. E. Figen, and S. Z. Baykara, “Perovskite catalysts for hydrogen production from hydrogen sulfide,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 2, pp. 1038–1046, 2018.
- [13] A. Salmankhani, Z. Karami, A. H. Mashhadzadeh, M. R. Ganjali, V. Vatanpour, A. Esmaili, S. Habibzadeh, M. R. Saeb, V. Fierro, and A. Celzard, “New Insights into H<sub>2</sub>S Adsorption on Graphene and Graphene-Like Structures: A Comparative DFT Study,” *Journal of carbon research*, vol. 6, no. 4, 2020.
- [14] E. Salih and A. I. Ayes, “DFT investigation of H<sub>2</sub>S adsorption on graphenenanosheets and nanoribbons: Comparative study,” *Superlattices and Microstructures*, vol. 146, p. 106650, 2020.
- [15] P. N. Abufager, P. G. Lustemberg, C. Crespos, and H. F. Busnengo, “DFT study of dissociative adsorption of hydrogen sulfide on Cu(111) and Au(111),” *Langmuir*, vol. 24, pp. 14022–14026, Dec. 2008.
- [16] P. Ugliengo, M. Sodupe, F. Musso, I. J. Bush, R. Orlando, and R. Dovesi, “Realistic Models of Hydroxylated Amorphous Silica Surfaces and MCM-41 Mesoporous Material Simulated by

- Large-scale Periodic B3LYP Calculations,” *Advanced Materials*, vol. 20, no. 23, pp. 4579–4583, 2008.
- [17] A. D. Becke and K. E. Edgecombe, “A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 92, pp. 5397–5403, 05 1990.
- [18] G. V. Gibbs, D. F. Cox, M. B. Boisen, Jr., R. T. Downs, and N. L. Ross, “The electron localization function: a tool for locating favorable proton docking sites in the silica polymorphs,” *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 30, pp. 305–316, June 2003.
- [19] C. N. M. Ouma, S. Singh, K. O. Obodo, G. O. Amolo, and A. H. Romero, “Controlling the magnetic and optical responses of a mos2 monolayer by lanthanide substitutional doping: a first-principles study,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 19, pp. 25555–25563, 2017.
- [20] B. Gao and G. Chen, “CO oxidization catalyzed by B, N, and their co-doped fullerenes: a first-principles investigation,” *RSC Advances*, vol. 9, pp. 21626–21636, 2019.
- [21] A. Sharma, A. Srivastava, M. Husain, and M. S. Khan, “Computational investigations of Cu-embedded MoS2 sheet for CO oxidation catalysis,” *Journal of Materials Science*, vol. 53, pp. 9578–9588, Jul 2018.
- [22] L. Zhou, H. Zhu, and W. Zeng, “Density functional theory study on the adsorption mechanism of sulphide gas molecules on -Fe2O3(001) surface,” *Inorganics*, vol. 9, no. 11, 2021.
- [23] E. R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sánchez, J. Contreras-García, A. J. Cohen, and W. Yang, “Revealing noncovalent interactions,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132, no. 18, pp. 6498–6506, 2010. PMID: 20394428.
- [24] V. Vetrivelan, S. Sakthivel, S. Muthu, and A. A. Al-Saadi, “Non-covalent interaction, adsorption characteristics and solvent effect of procainamide anti-arrhythmias drug on silver and gold loaded silica surfaces: SERS spectroscopy, density functional theory and molecular docking investigations,” *RSC Advances*, vol. 13, pp. 9539–9554, 2023.

- [25] F. Sagan, R. Filas, and M. P. Mitoraj, “Non-covalent interactions in hydrogen storage materials  $\text{LiN}(\text{CH}_3)_2\text{BH}_3$  and  $\text{KN}(\text{CH}_3)_2\text{BH}_3$ ,” *Crystals*, vol. 6, no. 3, 2016.
- [26] J. Flick, H. Appel, M. Ruggenthaler, and A. Rubio, “Cavity born–oppenheimer approximation for correlated electron–nuclear–photon systems,” *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 13, no. 4, pp. 1616–1625, 2017. PMID: 28277664.
- [27] J. C. Slater, “A simplification of the Hartree-Fock method,” *Physics Review*, vol. 81, pp. 385–390, Feb 1951.
- [28] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Physics Review*, vol. 136, pp. B864–B871, Nov 1964.
- [29] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Physics Review*, vol. 140, pp. A1133–A1138, Nov 1965.
- [30] P. A. M. Dirac, “Note on exchange phenomena in the Thomas atom,” *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 26, no. 3, p. 376–385, 1930.
- [31] J. P. Perdew and A. Zunger, “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems,” *Physics Review*, vol. 23, pp. 5048–5079, May 1981.
- [32] J. P. Perdew and A. Zunger, “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems,” *Phys. Rev. B*, vol. 23, pp. 5048–5079, May 1981.
- [33] R. O. Jones, “Energy differences using an accurate local density functional,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 76, pp. 3098–3101, 03 1982.
- [34] A. D. Becke, “Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior,” *Physics Review A*, vol. 38, pp. 3098–3100, Sep 1988.
- [35] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Physics Review Letter*, vol. 77, pp. 3865–3868, Oct 1996.
- [36] F. Bloch, “Über die quantenmechanik der elektronen in kristallgittern,” *Zeitschrift für Physik*, vol. 52, pp. 555–600, Jul 1929.

- [37] J. C. Slater, “The electronic structure of metals,” *Review of Modern Physics*, vol. 6, pp. 209–280, Oct 1934.
- [38] D. R. Hamann, “Generalized norm-conserving pseudopotentials,” *Physics Review B*, vol. 40, pp. 2980–2987, Aug 1989.
- [39] D. Vanderbilt, “Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism,” *Physics Review B*, vol. 41, pp. 7892–7895, Apr 1990.
- [40] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, “Special points for brillouin-zone integrations,” *Physics Review B*, vol. 13, pp. 5188–5192, Jun 1976.
- [41] M. Shishkin and H. Sato, “DFT+U in dudarev’s formulation with corrected interactions between the electrons with opposite spins: The form of hamiltonian, calculation of forces, and bandgap adjustments,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 151, p. 024102, 07 2019.
- [42] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg, “A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 132, p. 154104, 04 2010.
- [43] S. Grimme, C. Bannwarth, and P. Shushkov, “A robust and accurate tight-binding quantum chemical method for structures, vibrational frequencies, and noncovalent interactions of large molecular systems parametrized for all spd-block elements ( $z = 1-86$ ),” *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 13, no. 5, pp. 1989–2009, 2017. PMID: 28418654.
- [44] G. Klopman, “A semiempirical treatment of molecular structures. ii. molecular terms and application to diatomic molecules,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 86, no. 21, pp. 4550–4557, 1964.
- [45] Z. Wu, J. Zhou, D. Li, Z. Ao, T. An, and G. Wang, “Density functional theory study on the enhanced adsorption mechanism of gaseous pollutants on Al-doped Ti<sub>2</sub>CO<sub>2</sub> monolayer,” *Sustainable Materials and Technologies*, vol. 29, p. e00294, 2021.

- [46] G. Saleh, C. Gatti, and L. Lo Presti, “Non-covalent interaction via the reduced density gradient: Independent atom model vs experimental multipolar electron densities,” *Computational and Theoretical Chemistry*, vol. 998, pp. 148–163, 2012. Non-covalent interactions and hydrogen bonding: commonalities and differences.
- [47] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. D. Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R. M. Wentzcovitch, “QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, p. 395502, sep 2009.
- [48] H. Park, D. Woo, J. M. Lee, S. J. Park, S. Lee, H. J. Kim, E. Yoon, and G.-D. Lee, “The influence of hydrogen concentration in amorphous carbon films on mechanical properties and fluorine penetration: a density functional theory and ab initio molecular dynamics study,” *RSC Advances*, vol. 10, pp. 6822–6830, 2020.
- [49] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Physics Review Letters*, vol. 77, pp. 3865–3868, Oct 1996.
- [50] H. Tang, Y. Xiang, H. Zhan, Y. Zhou, and J. Kang, “DFT investigation of transition metal-doped graphene for the adsorption of HCl gas,” *Diamond and Related Materials*, vol. 136, p. 109995, 2023.
- [51] K. Momma and F. Izumi, “VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 44, pp. 1272–1276, Dec 2011.
- [52] A. O. de-la Roza, E. R. Johnson, and V. Luaña, “Critic2: A program for real-space analysis of quantum chemical interactions in solids,” *Computer Physics Communications*, vol. 185, no. 3, pp. 1007–1018, 2014.

- [53] E. W. McFarland and H. Metiu, "Catalysis by doped oxides," *Chemical Reviews*, vol. 113, no. 6, pp. 4391–4427, 2013. PMID: 23350590.
- [54] A. Samadi-Maybodi and R. Sadeghi, "Preparation of Mesoporous SBA-15 Supported CdS Quantum Dots and Its Application for Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Aqueous Media," *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, vol. 28, 11 2018.
- [55] M. Abdelgaid and G. Mpourmpakis, "Structure–activity relationships in lewis acid–base heterogeneous catalysis," *ACS Catalysis*, vol. 12, no. 8, pp. 4268–4289, 2022.
- [56] F. Weinhold and C. R. Landis, *Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*. Cambridge University Press, 2005.
- [57] J. Yang, S. Meng, L. Xu, and E. G. Wang, "Water adsorption on hydroxylated silica surfaces studied using the density functional theory," *Phys. Rev. B*, vol. 71, p. 035413, Jan 2005.
- [58] M. Garcia Hernández, A. Beste, G. Frenking, and F. Illas, "Charge decomposition analysis of the chemisorption bond," *Chemical Physics Letters*, vol. 320, no. 3, pp. 222–228, 2000.