



INVESTIGACIÓN

<https://doi.org/10.22463/issn.0122-820X>

Estados de superficie y estados resonantes del Pd (111)

H.J. Herrera-Suárez^{a*}, A. Rubio-Ponce^b, D. Olgún^c

^aUniversidad de Ibagué, Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas, Colombia, Carrera 22 Calle 67 Barrio Ambalá.

^bDep. de Ciencias Básicas, Universidad Autónoma Metropolitana–Azcapotzalco, Av. San Pablo 180, México.

^cDep. de Física, Centro de Inv. y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nal, México, D.F. 07300, México.

Recibido el 23 de Julio de 2017; Aprobado el 02 de Diciembre de 2017.

PALABRAS CLAVE

Estados de superficie,
estados resonantes,
estructura electrónica
de bandas

Estados de superficie y estados resonantes del Pd (111)

La motivación del presente trabajo se fundamenta en la importancia del Paladio en procesos de catálisis y sus propiedades electrónicas. En tal sentido, se presenta un estudio detallado de la estructura electrónica de bandas del Paladio en la dirección cristalográfica (111). De tal manera, se verificó que la densidad local de estados proyectada en el volumen, concordara con los resultados obtenidos para el caso del medio infinito previamente reportados, para ello, se realizó un estudio detallado de diferentes estados de superficie y estados resonantes característicos del Paladio en la dirección cristalográfica (111). Se halló que los resultados obtenidos se comparan con los valores publicados en la literatura, y se hizo la predicción de diferentes estados no reportados aún.

KEYWORDS

Surface states,
resonant states, local
density of states, bulk
projected electronic
band structure.

Surface States and Resonant States of Pd (111)

The motivation of this work is based on the importance of Palladium in processes such as catalysis and hence the need to know its electronic properties. We present a detailed study of the electronic structure of Palladium bands in the crystallographic direction (111). First we verify that the local density of states, projected in the volume, agrees with the results obtained for the case of the infinite medium previously reported. Next, a detailed study is made of different surface states and characteristic resonant states of the Palladium in the crystallographic direction (111). It was found that the results obtained are compared with the values published in the literature, and the prediction of different states not yet reported is made.

PALABRAS - CHAVE

Estados de superfície,
estados ressonantes,
estrutura de banda
eletrônica

Estados de superfície e estados ressonantes do Pd (111)

A motivação do presente trabalho baseia-se na importância do paládio nos processos de catálise e suas propriedades eletrônicas. A este respeito, um estudo detalhado da estrutura eletrônica das bandas de paládio na direção cristalográfica (111) é apresentado. Desta forma, verificou-se que a densidade local de estados projetados no volume, vai concordar com os resultados obtidos para o caso do meio infinito relatado anteriormente, para isso, foi feito um estudo detalhado dos diferentes estados de superfície e estados ressonantes característicos do paládio. na direção cristalográfica (111). Verificou-se que os resultados obtidos são comparados com os valores publicados na literatura, e a predição dos diferentes estados ainda não relatados foi feita.

* Autor para correspondencia.

Correo electrónico: hernan.herrera@unibague.edu.co (Hernan Javier Herrera).

La revisión por pares es responsabilidad de la Universidad Francisco de Paula Santander, Este es un artículo bajo la licencia CC BY-NC-ND (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Introducción

Teóricamente, los estados de superficie pueden ser calculados empleando diversos métodos: empíricos y de principios [1-3]. En tal sentido, una recopilación parcial de la estructura electrónica de superficies, estados de superficie y estados resonantes, se encuentra reportada en la serie Landolt-Börstein [4]. Experimentalmente, los estados de superficie ocupados pueden ser explorados por espectroscopia de fotoemisión ultravioleta resuelta en ángulo y los estados de superficie desocupados por espectroscopia de fotoemisión inversa resuelta en ángulo [4].

El paladio es un importante catalizador para la oxidación de procesos tales como: la oxidación catalítica de metano en turbinas de gas [5], la oxidación de hidrocarburos y óxidos de carbono en los tubos de escape de automóviles [6], el cual es particularmente interesante debido a la alta solubilidad del hidrógeno en el metal [7-10].

En el mismo orden de ideas, es considerado como uno de los mejores catalizadores para la hidrogenación parcial de alquinos y dienos [11]. Además, la relación entre la estructura de la superficie del catalizador y la actividad o selectividad de la reacción es una pregunta abierta y de interés desde los puntos de vista fundamental y tecnológico. Por tal motivo, se hace necesario un estudio sistemático que dé cuenta de las características electrónicas de las superficies del Paladio. En un trabajo reciente [12] [12], la hidrogenación selectiva de acetileno a través de nanopartículas de Pd con diferentes formas, concluyó que el catalizador que contenía nanopartículas de Pd cúbicas, cuya superficie consistía en la estructura Pd (100), exhibía una mayor conversión de acetileno y selectividad de etileno que los catalizadores que contenían nanopartículas esféricas, que tenían una cantidad significativa de nanopartículas de Pd (111). Sin embargo, cálculos de la densidad funcional determinaron que en la superficie (111) de Pd debería resultar mayor actividad y selectividad de etileno en comparación con la superficie Pd (100) para la hidrogenación de acetileno [13].

En este estudio, se realiza un detallado análisis de la estructura electrónica de bandas del Pd (111), empleando la aproximación de enlace fuerte y el método de acoplo de la función de Green de superficie. En este orden de ideas, se construyeron Hamiltonianos de enlace fuerte en el formalismo de Slater Koster (SK), donde los parámetros del modelo, en la aproximación de dos centros, se tomaron de las tablas del manual de estructura electrónica de bandas publicado por Papaconstantopoulos [14]. Para el estudio de la superficie (111), se utilizó el método de empalme de la función de Green de superficie y se verificó que la densidad local de estados, proyectada en el volumen, concuerde con los resultados obtenidos para el caso de la referencia [14]. Además, se determinó el tipo de simetría de las funciones de onda que contribuyen a los estados de superficie y estados resonantes del Pd (111), los resultados obtenidos, se comparan con los valores publicados en la literatura, y se hace la predicción de diferentes estados, no reportados aún.

El estudio se organizó de la siguiente forma: en la sección 1 se describe el método de acoplo de las funciones de Green de superficie deduciendo las expresiones para las funciones de Green proyectadas en la superficie y el volumen.

En la sección 2 se presentan las bandas de volumen proyectadas, la dispersión de los estados de superficie y estados resonantes para el Pd en la dirección cristalográfica (111), allí se comparan los resultados obtenidos con lo hallado en la literatura experimental y teórica existente. Finalmente, en la sección 3, se muestran las conclusiones.

Modelo teórico

Para realizar el cálculo de las propiedades electrónicas de la superficie se hace uso del método de acoplo de las funciones de Green de superficie (MAFG) [15, 16]. Para la construcción de la función de Green de superficie se procede como sigue: con el Hamiltoniano H de enlace fuerte se define una función de Green asociada G , tal que satisface la ecuación

$$(\omega - H)G = I \quad (1)$$

Donde H es el Hamiltoniano de enlace fuerte, I es la matriz unitaria y ω es el valor propio de la energía. Una capa principal se define como el conjunto mínimo de capas atómicas que reproducen la periodicidad traslacional del sistema en estudio. En la convención las capas principales se etiquetan con números positivos y las capas atómicas se etiquetan con números negativos y el cero para la capa atómica de la superficie (figura 1). A partir de esta definición de capa principal, se introduce la aproximación del método MAFG, la cual considera interacciones a primeros vecinos entre capas principales. Donde la cantidad de interacciones atómicas estará determinada por el número de capas atómicas que definen cada capa principal.

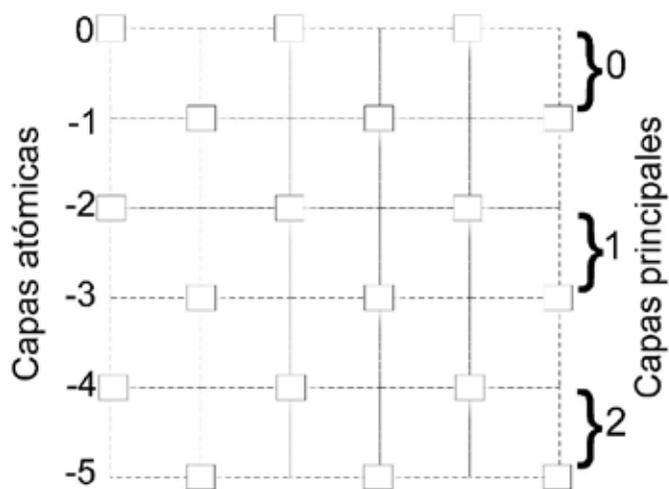


Figura 1. Definición de capa principal. Se observa que las capas atómicas 0 y -1 forman la primera capa principal (etiquetada con el número 0), las capas atómicas -2 y -3 forman la segunda capa principal (etiquetada con el número 1) y las capas atómicas -4 y -5 forman la tercera capa principal (etiquetada con el número 2)

Sea (n) la función de onda asociada con la n -ésima capa principal. Esta función de onda es una combinación lineal de un cierto número de orbitales atómicos por átomo en la celda unitaria, en nuestro caso los orbitales (s,p,d) . Considerando el espacio generado por el sistema completo de funciones (n) , se pueden calcular los elementos de matriz de la Ec. (1) En tal espacio y se obtiene:

$$\langle n | (\omega I - H) G | m \rangle = \delta_{m,n}. \quad (2)$$

En la aproximación a primeros vecinos entre capas principales, el operador identidad está dado como:

$$I = |n-1\rangle\langle n-1| + |n\rangle\langle n| + |n+1\rangle\langle n+1| \quad (3)$$

sustituyendo la Ec. (3) en la Ec. (2) se obtiene:

$$\delta_{m,n} = (\omega - H_{n,n})G_{n,m} - H_{n,n-1}G_{n-1,m} - H_{n,n+1}G_{n+1,m}. \quad (4)$$

Donde en esta aproximación y para la superficie, $n=0$, tenemos $H_{(0,m)}=0$ para $m \geq 2$ (ya que en el modelo de enlace fuerte las interacciones son dominadas por interacciones a primeros vecinos [17]).

Luego, la expresión para la función de Green proyectada de superficie será:

$$G_s^{-1} = \varepsilon I - H_{0,0} - H_{0,1}T, \quad (5)$$

Mientras que la función de Green para el volumen proyectada en la primera capa principal será [15, 16]

$$G_b^{-1} = G_s^{-1} - H_{1,0}\tilde{T} - H_{0,1}T. \quad (6)$$

Aquí, $H_{0,0}$ y $H_{0,1}$ son los hamiltonianos de interacción intra-capas principales y entre capas principales, respectivamente. Para calcular estas matrices, hace falta conocer las matrices de enlace fuerte de interacción entre capas atómicas (los detalles deben verse en las Refs. [18,19]). Luego, T y \tilde{T} son las matrices de transferencia, las cuales contienen toda la información de las propiedades electrónicas de la superficie. Estas matrices están acopladas, razón por la cual las matrices no se pueden evaluar exactamente, por lo que se han desarrollado varios algoritmos iterativos para obtenerlos numéricamente [19].

Debido a la existencia de una superficie, los estados energéticos pueden diferir de los estados del interior del sólido o volumen; si los estados de la superficie cuyo valor de la energía y vector de onda coinciden con los estados del interior del sólido, se denominan estados resonantes [18]. Los estados de la superficie cuyo valor de energía y vector de onda no coincidan con algún estado del interior del sólido se denominan estados de superficie [20]. Estos poseen funciones de onda que se amortiguan exponencialmente a medida que avanza hacia dentro del cristal. Los estados de superficie se encuentran localizados en las brechas energéticas de la estructura de bandas de volumen y surgen debido al rompimiento de la simetría del cristal.

Finalmente, una vez conocemos las diferentes funciones de Green mencionadas arriba, se puede calcular los estados de superficie y los estados resonantes directamente de los polos de la parte real de la función de Green, mientras que de la parte imaginaria podemos hallar la densidad local de estados [15, 16].

Resultados y discusión

Densidad de estados. La figura 2a muestra la densidad de estados de volumen del Pd empleando los parámetros de la referencia [14], que se relacionan con el modelo a través de integrales de energía para el cristal en términos de integrales de dos centros [21]. La figura 2b presenta la densidad local de estados proyectada en la superficie (línea punteada roja) y la densidad local de estados proyectada en el volumen (línea sólida negra) para el Pd (111). En las figuras 2a y 2b, el cero del eje de energía representa el nivel de Fermi (EF). Para el cálculo de la figura 2b se utilizaron 136 puntos en el segmento irreducible de la primera zona de Brillouin [22] (El número de puntos tomados reproducen las características más relevantes de la densidad local de estados de volumen y optimizan el tiempo de cálculo).

Una comparación directa de la densidad local de estados proyectada en el volumen, con la densidad de estados reportada en la referencia [14], permite observar que el cálculo reproduce correctamente las características principales de la densidad de estados. En este orden de ideas, la densidad local de estados de volumen calculada utilizando el MAFG, se compara adecuadamente para energías por debajo del nivel de Fermi, en donde se localizan tres picos en las energías de: -4.66, -2.46 y -0.16 eV, que difieren de los reportados en la referencia [14], en 0.0748, 0.0162 y 0.01034 eV. A partir de estos hechos, se muestra que la estructura de banda electrónica de superficie concuerda con resultados reportados [14].

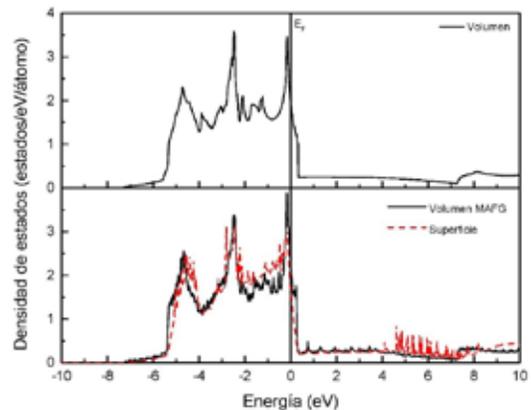


Figura 2. (a) Densidad de estados de volumen del Pd empleando los parámetros de la referencia [14] (b) Densidad local de estados (DLE) de volumen (línea continua) y superficie (línea discontinua) del Pd (111), obtenidos con el método MAFG. El nivel de Fermi se encuentra en el origen.

Las contribuciones parciales de los orbitales atómicos s,p y d a la densidad local de estados del Pd (111), se muestran en la figura 3. En particular, la figura 3c muestra que en el rango de energía de aproximadamente -5.42 eV a 0.44 eV, la contribución principal a la densidad local de estados se obtiene de los electrones Pd-5d, en comparación de las contribuciones de los orbitales s y p (ver figuras 3a y 3b).

Estados de superficie y estados resonantes del Pd (111)

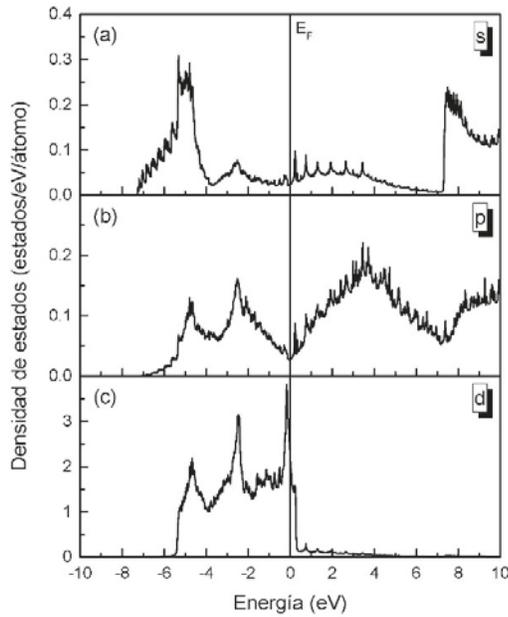


Figura 3. Contribuciones parciales de los orbitales atómicos (a) s (b) p (c) d a la densidad local de estados del Pd (111), obtenidas con el método MAFG. El nivel de Fermi se encuentra en el origen.

Bandas proyectadas de volumen, estados de superficie y estados resonantes del Pd (111). Los valores calculados de los estados de superficie (círculos sólidos negros) y los estados resonantes calculados (círculos blancos), así como las bandas proyectadas de volumen de la superficie (111), se muestran en la figura 4. Las características electrónicas de estos estados se muestran en las tablas I y II, respectivamente. De acuerdo con los cálculos, se obtuvieron diez estados de superficie y cuatro estados resonantes.

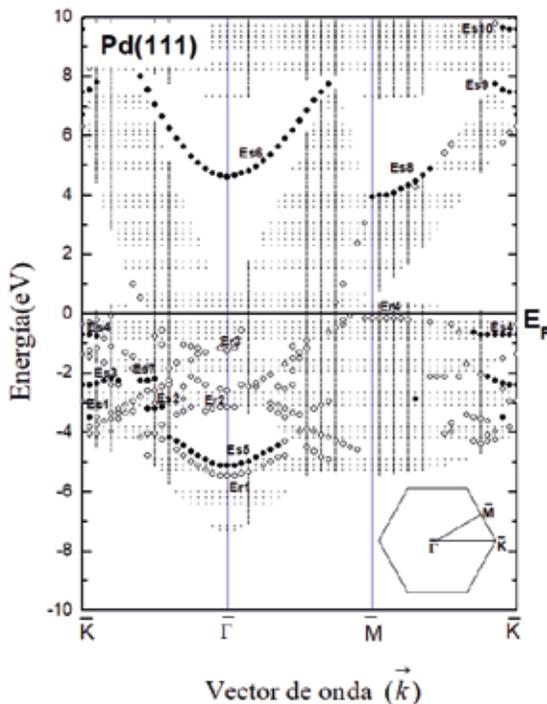


Figura 4. Estructura de bandas de volumen proyectadas del Pd (111) calculadas con el método MAFG. Los círculos negros y blancos representan los estados de superficie y los estados resonantes, respectivamente. El nivel de Fermi se encuentra en el origen.

En cuanto a las características electrónicas y de simetría halladas para los diferentes estados de superficie y estados resonantes, se tiene: el estado Es1 no presenta dispersión y se encuentra en 3.48 eV abajo del nivel de Fermi como se observa en la figura 3, en $0.05 |\bar{K} \bar{\Gamma}|$, localizándose en una brecha energética cuyo ancho en el punto K de la zona de Brillouin bidimensional es de 0.47 eV, en donde el tipo de simetría de la función de onda que contribuye a este estado es $d_{3z^2-r^2}$. Teóricamente, éste estado ha sido identificado en las referencias [10] y [23] resultados que difieren del presente trabajo en 0.01 y 0.54 eV, respectivamente.

El estado de superficie Es2 en aproximadamente -3.21 eV en $0.45 |\bar{K} \bar{\Gamma}|$ y se dispersa hasta -3.14 eV en $0.55 |\bar{K} \bar{\Gamma}|$, localizándose en una brecha energética cuyo ancho es de 0.20 eV en $0.50 |\bar{K} \bar{\Gamma}|$, siendo el resultado de la hibridación de los orbitales atómicos d_{xy} . Experimental y teóricamente este estado no ha sido identificado.

El estado de superficie Es3 comienza desde -2.12 eV en $0.80 |\bar{M} \bar{K}|$, cruza el punto K en -2.39 eV, aproximadamente y se dispersa hasta -2.25 eV en $0.25 |\bar{K} \bar{\Gamma}|$, encontrándose en una brecha energética cuyo ancho es de 1.08 eV en \bar{K} , y cuyo carácter orbital es d. Teóricamente este estado ha sido identificado en las referencias [10] y [23], resultados que difieren de nuestro resultado en 0.22 eV.

El estado de superficie Es4 comienza desde -0.62 eV en $0.70 |\bar{M} \bar{K}|$, cruza el punto K en -0.69 eV, aproximadamente, y se dispersa hasta -0.76 eV en $0.10 |\bar{K} \bar{\Gamma}|$, hallándose en una brecha energética cuyo ancho es de 0.68 eV en \bar{K} , en donde el tipo de simetría de la función de onda que contribuye a este estado es $d_{3z^2-r^2}$. Teóricamente éste estado ha sido identificado en las Refs. [10] Y [23], resultado que difiere en 0.62 y 0.38 eV con nuestros los resultados.

Es	$\bar{k} \left(\frac{\pi}{a} \right)$	$E_{exp}(eV)$	$E_{teórico}(eV)$	$E_{NC}(eV)$	SFO_{NC}
Es1	$\left(\frac{19}{15} \sqrt{2}, 0 \right)$		-3.49 [10] -2.94 [23]	-3.48	$d_{3z^2-r^2}$
Es2	$\left(\frac{11}{15} \sqrt{2}, 0 \right)$			-3.21	d_{xy}
Es3	$\left(\frac{4}{3} \sqrt{2}, 0 \right)$		-2.34 [10] -1.90 [23]	-2.39	d
Es4	$\left(\frac{4}{3} \sqrt{2}, 0 \right)$		-1.24 [10] -1.00 [23]	-0.69	$d_{3z^2-r^2}$
Es5	(0,0)		-5.09 [10] -4.00 [23]	-5.11	s, $d_{3z^2-r^2}$
Es6	(0,0)	1.7 [24]	1.8 [23]	4.61	s, p_z
Es7	$\left(\frac{11}{15} \sqrt{2}, 0 \right)$			-2.25	$d_{xy,yz,zx}$
Es8	$\left(\sqrt{2}, \frac{\sqrt{6}}{3} \right)$			3.93	s, p_{xy}
Es9	$\left(\frac{4}{3} \sqrt{2}, 0 \right)$			7.46	p_{xy}
Es10	$\left(\frac{4}{3} \sqrt{2}, 0 \right)$			9.57	p_{xy}

Tabla I. Estados de superficie del Pd (111). La primera columna se presenta el estado de superficie, en la segunda el vector de onda donde se localiza el estado, en unidades de $[\pi/a]$, en la tercera el valor de su energía obtenida por técnicas experimentales, en unidades de [eV], en la cuarta el valor de su energía obtenida por métodos teóricos, en unidades de [eV], en la siguiente se muestra el valor de su energía obtenida en nuestro cálculo, en unidades de [eV] y en la última columna se muestra el tipo de simetría de las funciones de onda que contribuyen al estado de acuerdo con nuestro cálculo.

El estado de superficie Es_5 comienza desde -4.16 eV en $0.60 |\bar{K} \bar{\Gamma}|$, cruza el punto $\bar{\Gamma}$ en -5.11 eV, aproximadamente, y se dispersa de forma parabólica hasta -4.33 eV en $0.35 |\bar{\Gamma} \bar{M}|$, localizándose en una brecha energética cuyo ancho es de 2.10 eV en $\bar{\Gamma}$, siendo el resultado de la hibridación de los orbitales atómicos $s, d_{(3z^2-r^2)}$. Teóricamente, este estado ha sido identificado en la Refs. [10] y [23], resultado que difiere en 0.06 y 1.15 eV, respectivamente con los resultados del presente artículo.

El estado de superficie Es_6 comienza desde 8.42 eV en $0.35 |\bar{K} \bar{\Gamma}|$ y se dispersa hasta 7.74 eV en $0.70 |\bar{\Gamma} \bar{M}|$, encontrándose en una brecha energética cuyo ancho es de 6.59 eV en $\bar{\Gamma}$, y cuyo carácter es s, p_z . Este estado ha sido identificado experimental en la Ref [24] y teóricamente en la Ref. [23], resultados que difieren en 2.91 eV y 2.81 eV, respectivamente. Una posible explicación al error hallado en las energías de los estados Es_3, Es_4 y Es_6 , puede ser el hecho de que el cálculo realizado en éste estudio, es considerado una superficie ideal. Una corrección a esta aproximación debería de incluir los efectos de reconstrucción y relajación de la superficie, efectos que nos quedan pendientes.

El estado de superficie Es_7 comienza desde -2.25 eV en $0.40 |K \Gamma|$ y se dispersa hasta -2.19 eV en $0.50 |K \Gamma|$, en donde el tipo de simetría de las funciones de onda que contribuyen a este estado son $d_{(xy,yz,zx)}$, encontrándose en la misma brecha energética que el estado Es_3 . El estado de superficie Es_8 comienza desde 3.93 eV en M y se dispersa hasta 4.88 eV en $0.40 |M K|$, hallándose en una brecha energética cuyo ancho es de 3.40 eV en M , siendo el resultado de la hibridación de los orbitales atómicos $s, p_{(x,y)}$. El estado de superficie Es_9 comienza desde 7.74 eV en $0.85 |M K|$ y se dispersa hasta 7.80 eV en $0.10 |K \Gamma|$, localizándose en una brecha energética cuyo ancho es de 1.49 eV en K , y cuyo carácter orbital es $p_{(x,y)}$. El estado de superficie Es_{10} comienza desde 9.64 eV en $0.90 |M K|$ y se dispersa hasta 9.57 eV en K , encontrándose en una brecha energética cuyo ancho es de 1.49 eV en K , en donde el tipo de simetría de las funciones de onda que contribuyen a este estado son $p_{(x,y)}$.

El estado resonante Er_1 comienza desde -4.57 eV en $0.65 |K \Gamma|$ y se dispersa hasta -5.31 eV en $0.15 |\Gamma M|$, en donde el tipo de simetría de las funciones de onda que contribuyen a este estado son $d_{(3z^2-r^2)}$. Teóricamente ha sido identificado en la Ref. [23], resultado que difiere del nuestro en 1.14 eV.

El estado resonante Er_2 comienza desde -3.27 eV en $0.85 |K \Gamma|$ y se dispersa hasta -3.14 eV en $0.05 |\Gamma M|$, siendo el resultado de la hibridación de los orbitales atómicos d . Teóricamente este estado no ha sido identificado.

El estado resonante Er_3 comienza desde -1.17 eV en $0.95 |K \Gamma|$ y se dispersa hasta -1.17 eV en $1.05 |\Gamma M|$, y cuyo carácter es $d_{(yz,zx)}$. Teóricamente, este estado ha sido identificado en la Ref. [23], resultado que difiere del nuestro en 0.59 eV.

El estado resonante Er_4 comienza desde -0.14 eV en $0.95 |\Gamma M|$ y se dispersa hasta -0.21 eV en $0.25 |M K|$, en donde el tipo de simetría de las funciones de onda que contribuyen a este estado son $d_{(xy,x^2-y^2)}$. Teóricamente, este estado ha sido identificado en la Ref. [23], resultado que difiere del nuestro en 1.02 eV.

Los estados calculados en el presente trabajo para el Pd (111) $Es_1, Es_3, Es_4, Es_5, Es_6, Er_1$ y Er_3 han sido reportados en la literatura y se obtuvo que los resultados concuerdan aceptablemente con los valores publicados, con excepción del estado Es_6 , como se puede observar en las tablas I y II. Los nuevos estados hallados son los estados de superficie Es_2, Es_8, Es_9 y Es_{10} y el estado resonante Er_4 .

4. Conclusiones

Se ha estudiado la estructura electrónica del Paladio en la dirección cristalográfica (111). En el presente estudio se utilizó hamiltonianos tipo Slater-Koster, con parámetros que reproducen adecuadamente la estructura electrónica de volumen. Para describir la superficie se empleó el método de acoplamiento de las funciones de Green.

En general, encontramos que el cálculo reproduce de manera cualitativa los estados de superficie y los estados resonantes, previamente reportados, así como predice la existencia de estados de superficie y resonantes no reportados para la superficie Pd (111). Aunque cuantitativamente, se tiene problemas para reproducir la energía reportada para los estados de superficie Es_4 y Es_6 , el cálculo realizado es para el caso de una superficie ideal, una corrección a esta aproximación tendría que incluir efectos de reconstrucción y relajación de la superficie, efectos que nos quedan pendientes.

5. Agradecimientos

A la Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas de la Universidad de Ibagué.

Bibliografía

[1] K. M. Ho, C. L. Fu, S. H. Liu, D. M. Kolb y G. Pi, «Observation of surface states at the metal- electrolyte interface by electroreflectance spectroscopy,» Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 150, nºs 1-2, pp. 235-240, 1983.

[2] H. J. Herrera Suárez, A. Rubio Ponce y D. Olgúin, «Electronic band structure of platinum low-index surfaces: an ab initio and tight-binding study. II,» Revista mexicana de física, vol. 58, pp. 46-54, 2012.

Er	$\bar{k} \left(\frac{\pi}{a} \right)$	$E_{teórico}(eV)$	$E_{NC}(eV)$	SFONC
Er1	(0,0)	-4.31 [23]	-5.45	$d_{3z^2-r^2}$
Er2	(0,0)		-3.14	d
Er3	(0,0)	-0.21 [23]	-1.23	$d_{yz,zx}$
Er4	$\left(\sqrt{2}, \frac{\sqrt{6}}{3} \right)$		-0.14	d_{xy,x^2-y^2}

Tabla II. Estados resonantes del Pd (111). La primera columna se muestra el estado resonante, en la segunda el vector de onda donde se localiza el estado en unidades de $[\pi/a]$, en la tercera el valor de su energía obtenida por métodos teóricos, en unidades de [eV], en la siguiente se presenta el valor de su energía obtenida en nuestro cálculo, en unidades de [eV] y finalmente en la última se presenta el tipo de simetría de las funciones de onda que contribuyen al estado de acuerdo con nuestro cálculo.

- [3] H. J. Herrera Suárez, A. Rubio Ponce y D. Olgún, «Electronic band structure of the Pt (1 1 1) surface: An ab initio and tight-binding study – I,» *Computational Materials Science*, vol. 56, pp. 141-146, 2012.
- [4] C. Calandra y G. Chiarotti, *Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter Electronic and Vibrational Properties*, vol. 24b, New York: Springer-Verlag, 1994, pp. 29-303.
- [5] R. B. Anderson, K. C. Stein y J. J. Feenan, «Catalytic Oxidation of Methane,» *Ind. Eng. Chem*, vol. 53, pp. 809-812, 1961.
- [6] V. A. Bondzica, P. H. Klebanb y D. J. Dwyer, «Kinetics of PdO formation and CO reduction on Pd (110),» *Surface Science*, vol. 465, p. 266–276, 2000.
- [7] H. Wipf, *Diffusion of hydrogen in metals. In Hydrogen in metals III.*, Berlin Heidelberg: Springer, 1997, pp. 215-278.
- [8] H. Conrad, G. Ertl y E. E. Latta, «Adsorption of hydrogen on palladium single crystal surfaces. *Surf. Sci.*, vol. 41, pp. 435-446., 1974.
- [9] H. Kuipers y T. Engel, «A molecular-beam investigation of the scattering, adsorption and absorption of H₂ and D₂ from/on/in Pd (111),» *Surf. Sci*, vol. 90, pp. 162-180, 1979.
- [10] W. Dong y J. Hafner, «H₂ dissociative adsorption on Pd (111),» *Phys. Rev. B*, vol. 56, pp. 15396–15403., 1997.
- [11] J. S. Zhu y Y.-S. Shon, «Mechanistic interpretation of selective catalytic hydrogenation and isomerization of alkenes and dienes by ligand deactivated Pd nanoparticles,» *Nanoscale*, vol. 7, pp. 17786-17790, 2015.
- [12] S. K. Kim, C. Kim y J. H. Lee, «Performance of shape-controlled Pd nanoparticles in the selective,» *Journal of Catalysis*, vol. 306, pp. 146-154, 2013.
- [13] B. Yang, R. Burch y C. Hardacre, «Influence of surface structures, subsurface carbon and hydrogen, and surface alloying on the activity and selectivity of acetylene hydrogenation on Pd surfaces: A density functional theory study,» *Journal of Catalysis*, vol. 305, p. 264–276, 2013.
- [14] D. A. Papaconstantopoulos, *Handbook of the band structure of elemental solids*, New York: Plenum Press, 1986., New York: Plenum Press, 1986, pp. 234-238.
- [15] F. Garcia-Moliner y V. R. Velasco, *Theory of Single and Multiple Interfaces*, London: World Scientific, 1992, pp. 323-336.
- [16] F. Garcia-Moliner y V. R. Velasco, «Theory of incomplete crystals, surfaces, defects, interfaces and layered structures,» *Progress in Surface Science*, vol. 21, n° 2, pp. 93-162, 1986.
- [17] C.-Z. Wang, W.-C. Lu y Y.-X. Yao, «Tight-binding Hamiltonian from first-principles,» *Sci Model Simul*, vol. 15, p. 81–95, (2008).
- [18] M. M. Lannoo, *Atomic and electronic structure of surfaces: theoretical foundations*, Berlin, 1991: (Springer-Verlag Vol 16, 1991, pp. 10-13.
- [19] M. P. Lopez Sancho, J. M. Lopez Sancho y J. Ru, «Quick iterative scheme for the calculation of transfer matrices: application to Mo (100),» *Phys. F: Met. Phys*, vol. 14, pp. 1205-1215, 1984.
- [20] P. V. Pavlov y A. F. Jojlov, *Física del estado sólido*, Moscú: MIR, 1987, p. p. 270.
- [21] J. C. SLATER y G. F. KOSTER, «Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem,» *Physical Review*, vol. 1524, p. 1458, 1954.
- [22] D. I. Chadi y M. L. Cohen, «Special Points in the Brillouin Zone,» D. I. Chadi~ and Marvin L. Cohen, vol. 8, pp. 5747-5753, 1973.
- [23] S. G. Louie, «Electronic states and adsorbate induced photoemission structure on the Pd (111) surface,» *Phys. Rev. Lett*, vol. 40, pp. 1525-1528, 1978.
- [24] P. D. Johnson y N. V. N. V. Smith, «Inverse photoemission observation of an unoccupied surface state on Pd (111),» *Phys. Rev. Lett*, vol. 49, pp. 290-292, 1982.