

**CÁLCULO DE LA ESTRUCTURA
ELECTRÓNICA DE LA SUPERFICIE DE TiO₂
(110)-(2X1)/H₂SO₄**

TESIS QUE PRESENTA LA ALUMNA

MARÍA LUISA ROXANA LICONA IBARRA

PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRA EN QUÍMICA

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS E INGENIERÍA

**Esta tesis se desarrolló en el área de
Fisicoquímica Teórica del Departamento de Química
bajo la dirección del Dr. Marcelo Galván Espinosa.**

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACyT por haberme otorgado una beca para realizar mis estudios de maestría, así como también agradezco el financiamiento que de él obtuve a través del proyecto No. 400200-5-4875E.

Agradezco al Instituto Mexicano del Petróleo por la beca que me otorgó durante la realización de mis estudios de maestría, así como por el financiamiento otorgado a través del proyecto FIES-95F-139-11.

Quiero agradecer a Marcelo Galván por todo el apoyo que me ha brindado y por la valiosa dirección de esta tesis.

Agradezco a los doctores:

Andrés Cedillo O.

Rodolfo Esquivel Olea

Juan Francisco Rivas Silva

José Manuel Domínguez E.

por sus importantes comentarios a este trabajo.

- Los pseudopotenciales que se emplearon para la realización de esta tesis fueron diseñados por el M. C. Joel Ireta Moreno, a quien agradezco su colaboración en este trabajo

- Agradezco profundamente a Salvador por la paciencia, apoyo y confianza que siempre tuvo hacia mí para la realización de esta maestría.

-A mis profesores, compañeros y amigos de la maestría y de esta Universidad por todo lo que hemos compartido.

- Al M. C. Rodolfo Alvarez agradezco la ayuda que de él recibí cuando ingresé al área de Físicoquímica Teórica.

- A Lorena, Ana y Rubí les agradezco el apoyo que siempre me brindan.

-Un agradecimiento muy especial a Reyna Reyes Mendoza, Sra. Esperanza M. de Chavannes, Angélica H. de Núñez, César Núñez Carmona, Fernando Rojas, Marcelo Galván y Rubicelia Vargas, por haberme ayudado, apoyado y escuchado en un momento difícil de mi estancia en la ciudad de México.

-Quiero expresar también lo afortunada que me siento por haber tenido la oportunidad de conocer y sentir que siempre puedo contar con mis amigos del área de Físicoquímica de Superficies.

A Ma. Luisa Ibarra y Heberto Licona†

ÍNDICE

	Pag.
1 INTRODUCCIÓN	1
2 ANTECEDENTES	
2.1.- Acidez en sólidos	4
2.2.- Dióxido de titanio (TiO ₂)	6
2.3.- Superficie (110) de TiO ₂	10
2.4.- Modelos de adsorción de H ₂ SO ₄ en óxidos metálicos.	13
3 METODOLOGÍA	
3.1.- Teoría de Funcionales de la Densidad	19
3.2.- Ondas planas	22
3.3.- Aproximación local a V _{xc}	25
3.4.- Pseudopotenciales	26
3.5.- Superceldas	30
3.6.- Métodos de minimización iterativa	32
3.7.- Construcción del modelo de adsorción de H ₂ SO ₄ en la superficie (110) de TiO ₂ en fase rutilo	33

4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	36
4.1.-	Geometrías utilizadas	39
4.2.-	Densidad de estados	44
4.3.-	Estructura de bandas alrededor del nivel de Fermi	48
4.4.-	Diferencia de densidades	51
5	CONCLUSIONES	54
	APÉNDICE A: Método de Gradientes Conjugados	57
	BIBLIOGRAFÍA	61

1 INTRODUCCION

La Teoría de Funcionales de la Densidad TFD, desarrollada por Hohenberg y Kohn¹ y Kohn y Sham² es un método que nos permite describir de manera confiable la estructura electrónica de moléculas. A diferencia de otros métodos, esta teoría, se ha podido aplicar a sistemas que están formados por una gran cantidad de átomos y/o electrones; de aquí su importancia, entre otras cosas, para el estudio de materiales.

El estudio teórico de la estructura electrónica de un sistema se dificulta cuando éste está formado por una gran cantidad de partículas. El hacer cálculos de tales sistemas no es un problema sencillo de resolver, por lo que es necesario introducir una serie de simplificaciones conducentes a la evaluación de la energía del sistema con una buena precisión. Con la aproximación por pseudopotenciales, por ejemplo, que sólo considera a los electrones de valencia, es posible modelar las interacciones ión-electrón, (en cuyo caso el ión es un sistema formado por el núcleo y los electrones de *core* en un átomo). Empleando la aproximación local LDA (*Local Density Approximation*) se estima la energía de intercambio y correlación. El valor mínimo de la energía total se puede calcular con técnicas de diagonalización iterativa, como las desarrolladas por Car y Parrinello³ o la de gradientes conjugados.⁴

Actualmente se llevan a cabo una gran variedad de estudios teóricos empleando esta metodología, ya que ha probado ser de gran utilidad para la comprensión de sistemas complejos. De esta forma se pueden mencionar los trabajos desarrollados en el ámbito de la catálisis en donde se ha estudiado por ejemplo la adsorción, disociación y otros procesos de átomos y moléculas en la superficie de sólidos. En el estudio de materiales, la Teoría de Funcionales de la Densidad se ha convertido en una herramienta importante ya que con ella y el desarrollo de nuevos sistemas de cómputo es posible conocer la estructura de electrónica de sistemas cada vez más grandes.

Por otro lado, dentro los compuestos sólidos de mayor aplicación en diferentes ramas tecnológicas destacan los materiales ácidos, los cuales se utilizan extensivamente como soportes y catalizadores en una gran variedad de procesos. Un ejemplo importante de estos sólidos ácidos lo constituyen los óxidos metálicos como es el caso del dióxido de titanio sulfatado. Uno de los aspectos sobre el que se ha especulado, es acerca de la posición que ocupa el sulfato en la superficie del óxido. El tener una idea clara de la estructura de los sitios de adsorción, ayudaría a comprender mejor las propiedades catalíticas del sistema.

Se han propuesto diferentes modelos de sulfatación en la superficie de estos óxidos, principalmente para el caso del ZrO_2 , la mayoría de estos modelos están basados en evidencias experimentales. Sin embargo ninguna técnica empleada en el estudio de la sulfatación de óxidos ha permitido hasta ahora proponer un modelo adecuado.

Con respecto al dióxido de tianio, y en particular su superficie (110) se han llevado a cabo estudios teóricos empleando la Teoría de Funcionales de la Densidad y otras técnicas.⁵⁻¹⁰ Estos resultados se han podido comparar favorablemente con los obtenidos por un estudio de difracción de rayos X, en donde se calcularon las posiciones atómicas de esta superficie.¹¹

En este trabajo de tesis se propone un modelo para la coadsorción del grupo sulfato y de protones en el plano (110) del dióxido de tianio en fase rutilo, además se presenta el estudio de la estructura electrónica de la superficie (110)-(2x1) del TiO_2/H_2SO_4 basada en la Teoría de Funcionales de la Densidad.

En el capítulo 2 se describen, en forma general, las características de los óxidos ácidos, así como del dióxido de titanio; también se resumen los modelos de sulfatación que han sido propuestos.

En el capítulo 3 se describe a grandes rasgos la metodología relacionada con los cálculos necesarios para este estudio.

En el capítulo 4, se presenta la metodología que se empleó para el estudio de la superficie del óxido sulfatada. Se analiza la densidad de estados, calculada para las bandas de valencia y conducción de la superficie (110) de dióxido de titanio y de la superficie sulfatada; se hace un análisis de los cambios cualitativos de los cambios inducidos en la estructura electrónica alrededor del nivel de Fermi. También se calculó la diferencia de densidades electrónicas entre la superficie sulfatada, la superficie limpia y el adsorbato.

2 ANTECEDENTES

2.1 Acidez en Sólidos.

El estudio de superficies de óxidos metálicos se ha intensificado debido a la importancia de sus aplicaciones en diferentes áreas científicas y tecnológicas. Así, podemos mencionar su uso en catálisis, en donde se tiene un gran número de sistemas útiles en diferentes procesos químicos. Al respecto, existen diferentes tipos de sólidos con propiedades ácidas; tal es el caso de los óxidos mixtos, óxidos metálicos sulfatados, óxidos tratados con SbF_5 , zeolitas, etc. En los últimos 40 años, el estudio de las propiedades ácidas en las superficies de estos sólidos ácidos, su acción catalítica y la estructura de sus sitios ácidos se ha extendido por la gran importancia que tienen como catalizadores o como soportes catalíticos.

Se ha encontrado que el dióxido de titanio es uno de los óxidos con una interacción metal-soporte muy fuerte cuando se usa como soporte para los metales catalizadores del grupo VIII. Asimismo, cuando el dióxido de titanio se sulfata, éste adquiere propiedades ácidas de gran importancia en diferentes procesos catalíticos.¹²⁻¹⁴

El incremento en la acidez debida al sulfato, en éste y otro tipo de óxidos como ZrO_2 y Fe_2O_3 , ha sido ampliamente estudiado y se han clasificado estos materiales como sólidos superácidos.^{13,14} Sin embargo, en un estudio reciente, se determinó que este tipo de acidez no corresponde a la de auténticos superácidos como las zeolitas.¹⁵ En algunas reacciones, si se comparan los resultados obtenidos al emplear, óxidos sulfatados por un lado u otros catalizadores por otro lado (incluyendo el ácido sulfúrico), éstas se ven favorecidas con el empleo de estos óxidos ácidos. Por lo anterior, los óxidos metálicos sulfatados se utilizan

como poderosos catalizadores en diferentes reacciones, como en la isomerización de butano a isobutano, la acilación de derivados del benceno, etc. La sulfatación de dichos sólidos se puede llevar a cabo empleando reactivos tales como: H_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, SO_2 , SO_3 y H_2S .¹⁴

Otros ejemplos de procesos en los que óxidos sulfatados actúan como catalizadores son los siguientes:¹³

- Polimerización de éteres.
- Acetilación de tolueno y benceno con cloruro de acilo.
- Benzoilación de tolueno con cloruro de benzoilo.
- Esterificación de alcohol con ácido acético.
- Bencilación de tolueno con cloruro de bencilo.

En general, para hacer una buena descripción de la acidez en la superficie de un sólido ácido, es necesario determinar, además de la fuerza y el número de sitios ácidos, la naturaleza de los sitios activos. Al respecto, podemos mencionar la existencia de sitios ácidos tipo Brönsted y tipo Lewis. De acuerdo a la definición propuesta en 1923 por Johannes N. Brönsted y Thomas M. Lowry, un ácido es cualquier sustancia que puede donar protones y una base es aquella sustancia que puede aceptar protones. Por otro lado, en 1930 Gilbert N. Lewis definió a un ácido como una sustancia cuyos átomos pueden aceptar pares de electrones provenientes de otros átomos y formar así nuevos enlaces; siendo una base cualquier sustancia que puede donar un par de electrones. Así, en un sólido, un sitio ácido tipo Brönsted es capaz de transferir un protón desde el sólido hacia una cierta molécula aceptora, mientras que un sitio ácido tipo Lewis es capaz de aceptar un par de electrones de alguna molécula donadora, formando un enlace coordinado con la superficie.

2.2 Dióxido de titanio (TiO_2).

El dióxido de titanio (TiO_2) es un material, útil por sus aplicaciones en catálisis, como material de recubrimiento y como sensor químico.

De las formas cristalinas en que se puede encontrar al TiO_2 , la más estable es la del rutilo.⁶ La estructura de rutilo tiene una celda unitaria tetragonal en donde los átomos de Ti ocupan las posiciones de las esquinas y la central (figura 1). Cada átomo de titanio está coordinado con seis átomos de O vecinos, situados en los vértices de un octaedro distorsionado; dos enlaces Ti-O se encuentran a lo largo de la dirección $[1\bar{1}0]$ y cuatro enlaces Ti-O (ecuatoriales) situados en el plano $(1\bar{1}0)$, éstos últimos son de menor longitud que los primeros. Cada átomo de O está coordinado con tres átomos de Ti, con los tres enlaces Ti-O sobre un plano. En este material los cationes en la red presentan un estado de valencia 4+.

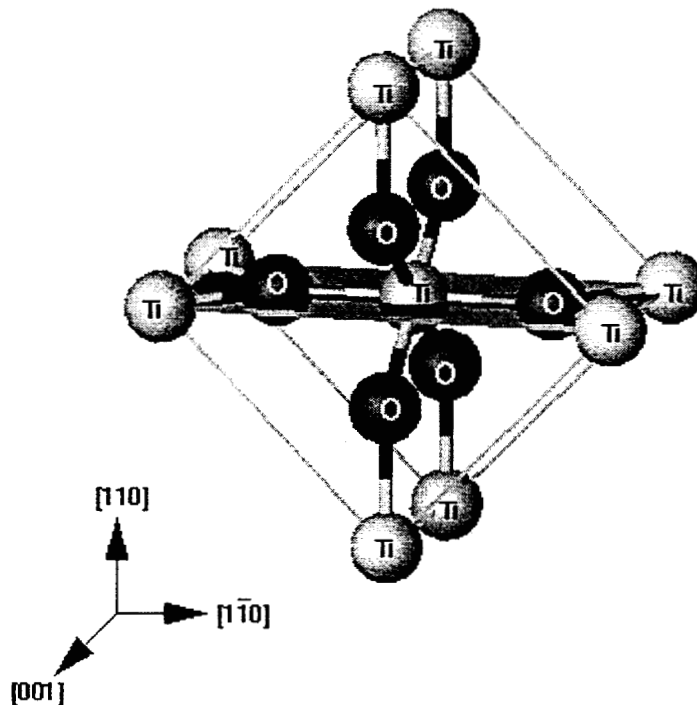


Figura 1.- Celda unitaria de TiO_2 en fase rutilo. La superficie sombreada corresponde al al plano (110) .

La mitad de los sitios octaédricos que están rodeados por iones O^{2-} están vacíos; ésto origina la presencia de "canales" abiertos paralelos al eje $[1\bar{1}0]$. Estos canales facilitan la difusión de H, Li y otros átomos pequeños, en dirección paralela a dicho eje.¹⁶

Los octaedros están unidos por lados compartidos formando una cadena (figura 2a). Las cadenas adyacentes están conectadas por vértices compartidos (figura 2b).

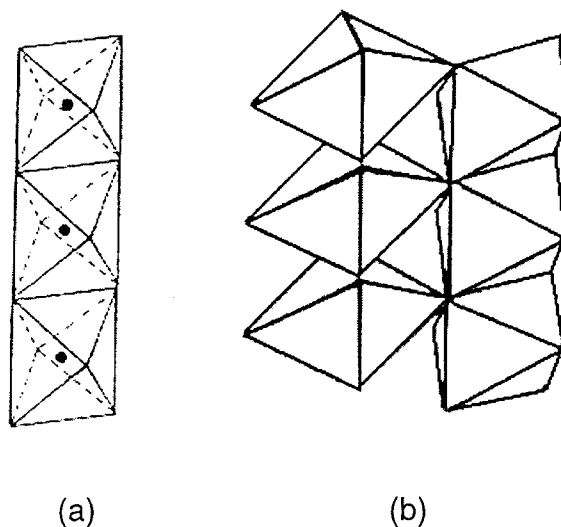


Figura 2.-TiO₂ en fase rutilo: a) cadena de octaedros unidos a partir de celdas unitarias adyacentes; b) red de octaedros, formada por cadenas unidas a través de sus vértices.

Se considera que los iones titanio tienen una configuración electrónica $3d^0$, siendo el orbital lleno más alto un $3p$. El TiO₂ es un aislante cuya banda de valencia se encuentra llena y es de carácter predominantemente $2p$ de O. La banda de conducción se encuentra vacía y está compuesta de orbitales $3d$, $4s$, y $4p$ de Ti; además, los orbitales $3d$ dominan las porciones de baja energía en la banda de conducción.¹⁷

La teoría del campo cristalino, ofrece una primera aproximación al entendimiento del ambiente químico alrededor del ión titanio en el TiO_2 . Esta teoría supone que la única interacción que existe entre el ión metálico y los ligantes es de tipo electrostática. Para un ión de un metal de transición con coordinación octaédrica, como es el caso del titanio, los orbitales "d" ya no son degenerados y se agrupan en dos tipos: dos orbitales con lóbulos de máxima probabilidad apuntando a lo largo de los ejes "x", "y" y "z", y los tres orbitales restantes con planos nodales en estas direcciones (figura 3). A estos dos tipos de orbitales se les ha denotado de acuerdo a su simetría como orbitales e_g y t_{2g} respectivamente.

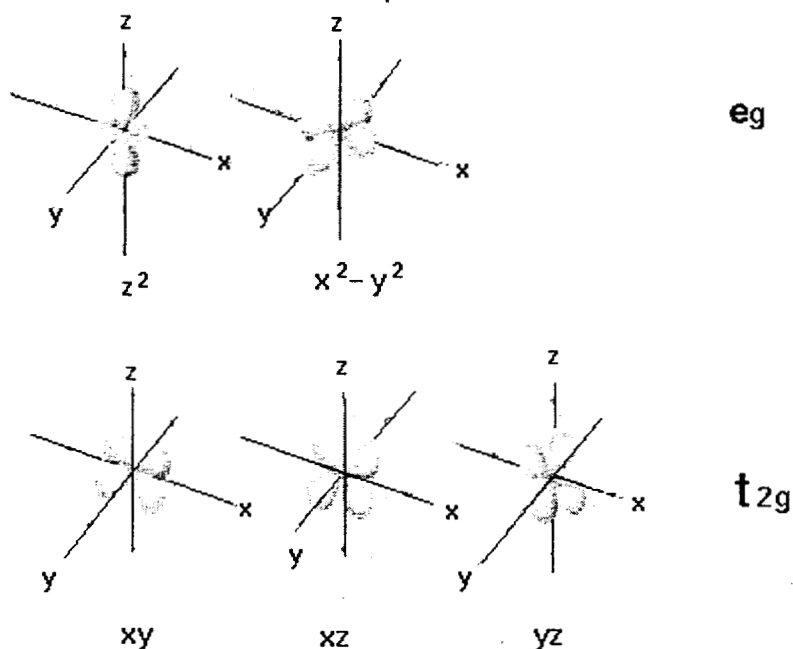


Figura 3.- Orientación espacial de los orbitales "d".

Si el ión metálico está aislado, los orbitales “d” se encuentran degenerados. Al colocar alrededor de este ión un campo de cargas negativas, los orbitales cambian su energía. En este caso específico, el campo proviene de la influencia de seis oxígenos que interactúan fuertemente con los orbitales e_g a lo largo de las direcciones “x”, “y” y “z”. Este ambiente origina una separación, Δ , entre los orbitales de menor energía t_{2g} y los de mayor energía e_g ; lo anterior se esquematiza en la figura 4.

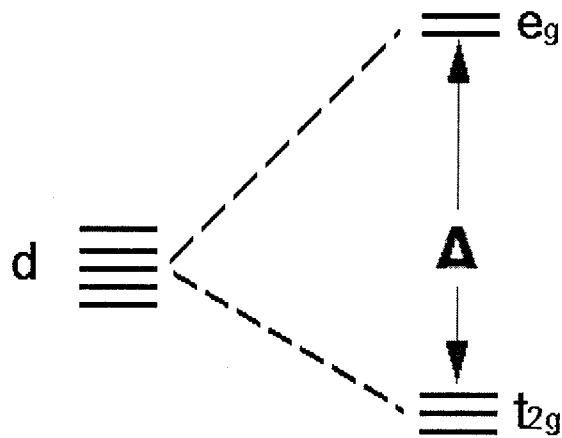


Figura 4.- Desdoblamiento de la energía de acuerdo a la teoría del campo cristalino.

2.3 Superficie (110) de TiO_2

Con respecto a las diferentes superficies de la fase rutilo de TiO_2 , se han estudiado principalmente las caras (110), (100) y (001), tanto desde el punto de vista experimental,^{11, 18-23} como teórico^{5-10, 24}. En este caso, la superficie más estable es la correspondiente a la cara (110).⁶ Esta es una superficie plana y tiene la menor densidad de enlaces no saturados (figura 5),

Esta cara tiene la mitad de sus átomos de titanio superficiales con número de coordinación (NC) 5 y la otra mitad con número de coordinación 6 (como en el seno del sólido o bulto). Un tercio de los átomos de oxígeno en la superficie (110) tienen número de coordinación 2 y el resto de ellos tiene número de coordinación 3. Los átomos de oxígeno más expuestos son aquéllos con número de coordinación 2.

Los planos ecuatoriales del octaedro conteniendo átomos de O alrededor de los átomos de titanio con $\text{NC}=6$ son perpendiculares a la superficie. Esto origina cadenas de átomos de oxígeno con $\text{NC}=2$, a lo largo de la dirección [001], elevadas 1.24\AA por encima del plano de la superficie de átomos de titanio. Los átomos de estas cadenas son denominados oxígenos "puente". La distancia entre dos cadenas adyacentes es de aproximadamente 6.35\AA . También se tienen hileras de átomos de oxígeno con $\text{NC}=3$ que se encuentran en el plano de los átomos de titanio, conectando las cadenas de átomos de titanio con coordinación 5 y 6 (figura 5).

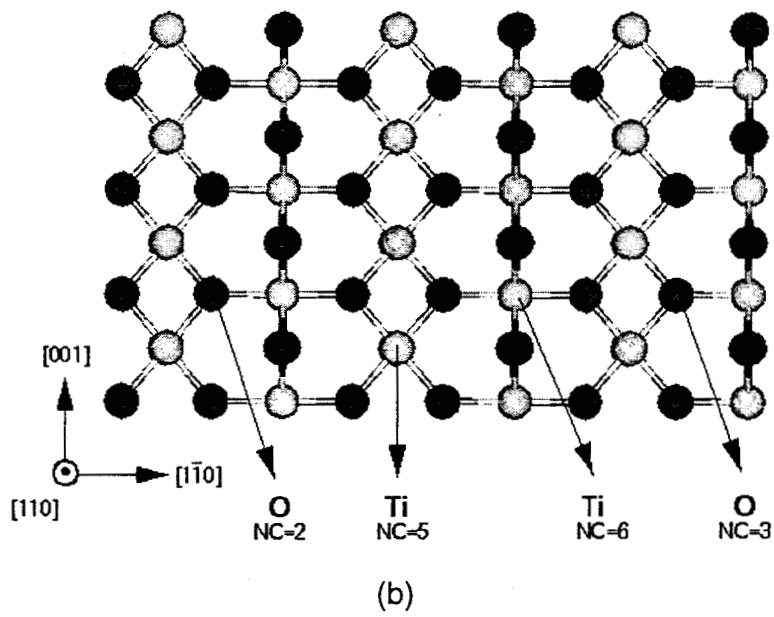
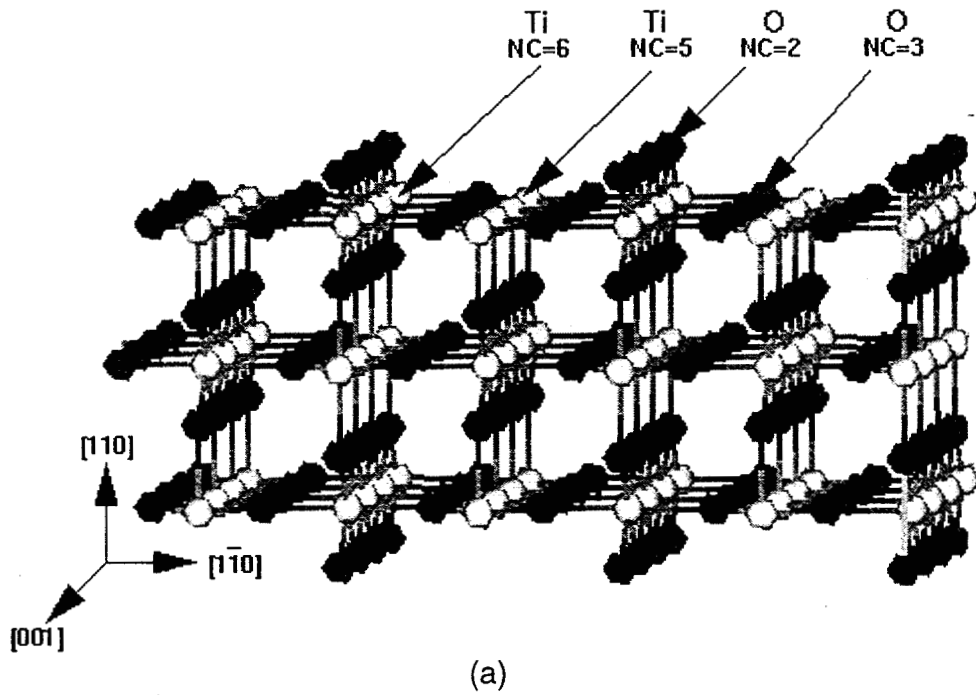


Figura 5.- Superficie (110) de TiO_2 en fase rutilo.

a). Se indican los diferentes tipos de átomos superficiales. b).- Vista frontal de la superficie, sólo se distinguen los átomos superficiales.

Por su importancia como catalizadores en diferentes procesos, existe un interés particular en estudiar la adsorción de moléculas ó átomos en algunos óxidos metálicos. Con relación al TiO_2 , se ha estudiado la adsorción de algunas moléculas y átomos sobre la superficie (110) de este óxido; tal es el caso de la adsorción de H,^{18, 25} H_2O ,^{26, 27} CO ,²⁸⁻³⁰ NH_3 ,³¹ Nb,³² Cr,³² K,³³ Na,³⁴ CO_2 ,²⁸ Pt,³⁵ CH_3OH , HCOOH y SO_2 ^{36, 37}. Para el caso específico del H_2SO_4 , éste es de especial interés considerando la importancia que tiene al incrementar la acidez del óxido, de donde se deriva su aplicación en algunos procesos catalíticos.

2.4 Modelos de adsorción de H_2SO_4 en óxidos metálicos.

En la literatura se han propuesto modelos en los que la adsorción del sulfato se da por la interacción de 1, 2, ó 3 de sus átomos de oxígeno con átomos de la superficie del óxido (también conocidos como modelos mono, bi y tridentados).

A continuación se presentan algunos de estos modelos. Cabe mencionar que algunos de ellos se refieren al modelo de sulfatación en el ZrO_2 , el cual es un óxido que ha sido estudiado ampliamente y que además nos permite comparar los diferentes modelos posibles.

Con base en estudios experimentales realizados por Yamaguchi¹⁴, se propone que la estructura de las especies activas catalíticamente, o de las especies responsables de generar las propiedades fuertemente ácidas de los óxidos, es la correspondiente a un sulfato que actúa como ácido de Lewis para el caso en que se ha removido el agua del sólido. Sin embargo cuando el óxido está hidratado la estructura es del tipo de un complejo de sulfato inorgánico bidentado (figura 6).

Esta estructura tiene dos enlaces dobles covalentes y se forma una vez que los compuestos de azufre se oxidan en la superficie del óxido metálico. Así, Tanabe *et al.*¹², basados en el modelo de Yamaguchi, proponen que el incremento de la acidez se genera por el efecto inductivo de los dobles enlaces $\text{S}=\text{O}$ que incrementan la deficiencia electrónica del átomo del metal al cual está unido el sulfato, reforzando así su carácter ácido de Lewis.

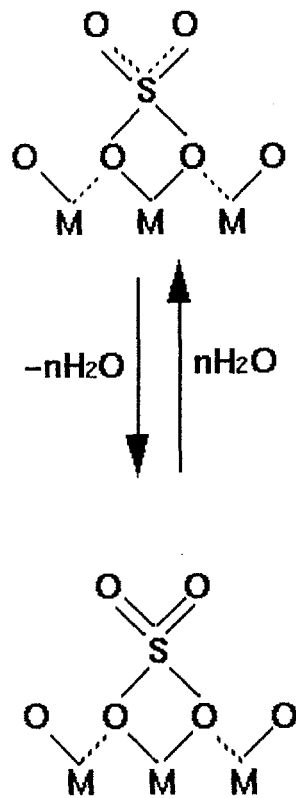


Figura 6.- Modelo de adsorción del sulfato en un óxido metálico, propuesto por Yamaguchi.¹⁴ M representa Fe, Ti, ó Zr.

Un modelo similar al anterior pero que considera un grupo hidroxilo enlazado a un átomo del metal adyacente a aquel al que está unido el sulfato, es el que proponen Ward y Ko³⁸ para el caso de ZrO_2 sulfatado, cuya estructura se muestra en la figura 7. En este caso, se plantea que la capacidad de donación del protón del grupo hidroxilo está reforzada por el efecto inductivo electrónico de los dobles enlaces $\text{S}=\text{O}$ del sulfato.

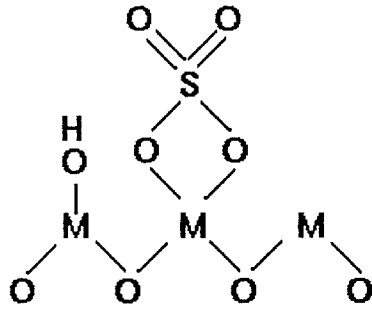


Figura 7.- Modelo de adsorción propuesto por Ward y Ko.³⁸ M=Zr.

En otro estudio realizado con ZrO_2 , Arata¹³ propone un modelo que al igual que los anteriores involucra un sulfato bidentado pero con la diferencia de que dicho sulfato se encuentra unido a dos átomos de Zr; como se muestra en la figura 8.

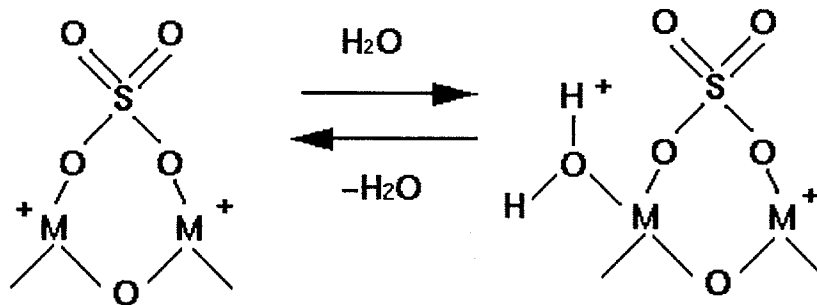
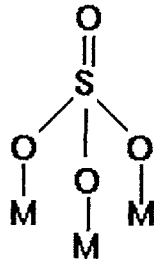
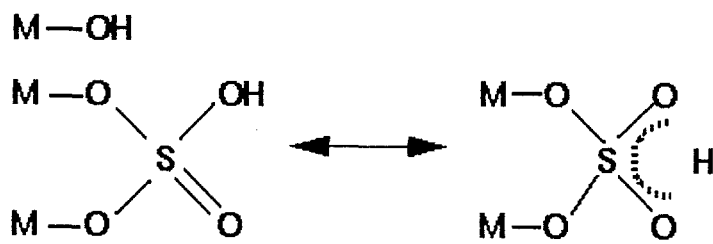


Figura 8.- Modelo de adsorción propuesto por Arata.¹³ M=Zr.

Un ejemplo de modelo de adsorción tridentado, en el que tres átomos de oxígeno del sulfato se unen a tres átomos de metal del óxido es el que proponen Lavalley *et al.*³⁹, tal y como se indica en la figura 9a. Sin embargo en este modelo se propone que esta estructura tridentada se transforma en una bidentada en presencia de humedad (figura 9b). Esto explica el incremento de la acidez Brönsted, la cual, de acuerdo a Lavalley *et al.*, es atribuída a la formación de los grupos S-O-H. Sin embargo cuando el óxido se deshidrata sólo se tiene acidez tipo Lewis.



(a)



(b)

Figura 9.- Modelo propuesto por Lavalley *et al.*³⁹ M=Zr.

Otro modelo de sulfatación para el ZrO_2 es el que proponen Kustov *et al.*⁴⁰, quienes sugieren una estructura monodentada tal como se ilustra en la figura 10. En este caso se especifica que la sulfatación del ZrO_2 produce cambios en la acidez de la superficie, tanto en los sitios ácidos de Lewis como en los de Brönsted. En el primer caso se plantea que los cationes del metal con número de coordinación 3, incrementan su capacidad de aceptar electrones debido al efecto inductivo del SO_4^- . Por otro lado, la sulfatación incrementa la fuerza de los puentes $ZrOH$ y se eliminan las especies $ZrOH$ terminales. Esto incrementa la cantidad de sitios ácidos de Brönsted, los cuales Kustov *et al.* suponen que son los protones formando enlaces multicentrados con el sulfato.

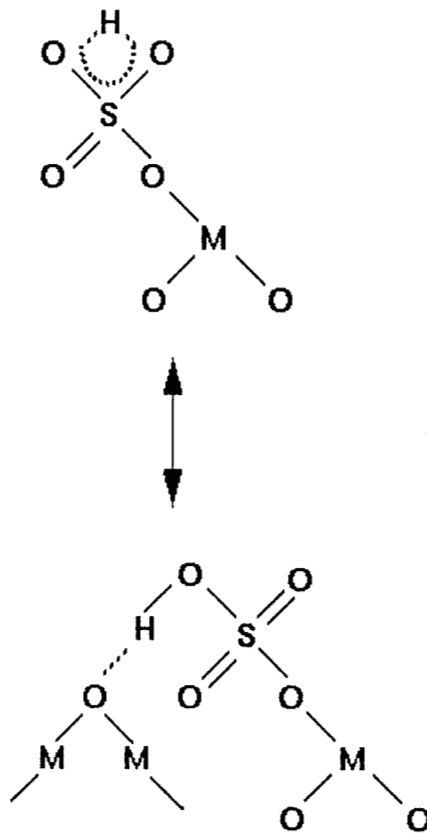


Figura 10.- Modelo propuesto por Kustov *et al.*⁴⁰ M=Zr.

Todos los modelos de sulfatación que aquí se resumen han sido propuestos tomando en cuenta algunas interpretaciones que se han hecho de acuerdo a resultados experimentales, sin embargo no todos explican en forma adecuada la naturaleza de los sitios ácidos de los óxidos sulfatados. Así, el modelo de Tanabe y Yamaguchi no muestra la existencia tanto de sitios ácidos tipo Brønsted como Lewis, característico de estos materiales. Sin embargo, el modelo que plantean Arata y colaboradores sí muestra la existencia de ambos tipos de sitios ácidos, así como la transformación reversible de un tipo de sitio a otro, pero no hay evidencia experimental directa de las estructuras que proponen. Con respecto a la estructura del modelo de Kustov, la formación de puentes M-O-H es poco probable considerando la posibilidad de un efecto estérico. Por otro lado, el modelo tridentado, propuesto por Lavalley, para el caso de la sulfatación del ZrO_2 , ha sido aceptado por otros autores quienes se han basado en estudios experimentales⁴¹; no obstante, este modelo no se ha considerado para el caso de otros óxidos como es el caso del óxido de titanio.

Para explicar las propiedades ácidas de los óxidos sulfatados no basta con la información proporcionada por los estudios experimentales que se han efectuado con ellos, sino que es indispensable realizar investigaciones teóricas basadas en la Química Cuántica. En este trabajo se utiliza el enfoque proveniente de la Teoría de Funcionales de la Densidad para el caso concreto del dióxido de titanio sulfatado.

3 METODOLOGÍA

3.1 Teoría de Funcionales de la Densidad.

La Teoría de Funcionales de la Densidad está basada en la idea de la densidad electrónica como una variable fundamental. Esto es una consecuencia del teorema de Hohenberg y Kohn¹, que establece que la densidad electrónica de un sistema en el estado basal minimiza la energía total de dicho sistema:

$$E[\rho(\mathbf{r})]=F[\rho]+E_{e-n}[\rho] \quad \dots(1)$$

donde E_{e-n} es la energía debida a las interacciones electrón-núcleo y $F[\rho]$ es un funcional universal. Además, el valor mínimo del funcional de la energía total corresponde a la energía del sistema en el estado basal. La forma del funcional $F[\rho]$ no se conoce, sin embargo Kohn y Sham² propusieron que este funcional puede escribirse como:

$$F[\rho]=T_s[\rho]+J[\rho]+E_{xc}[\rho] \quad \dots(2)$$

en donde $T_s[\rho]$ es la energía cinética de un sistema de electrones que no interactúan entre si, con densidad $\rho(\mathbf{r})$. Las interacciones electrón-electrón están contenidas en los términos $J[\rho]$ y $E_{xc}[\rho]$. $J[\rho]$ corresponde a la energía coulombica clásica y los efectos adicionales a este término están contenidos en el funcional de intercambio y correlación $E_{xc}[\rho]$.

La ecuación 1 se puede escribir como:

$$E[\rho(\vec{r})] = 2 \sum_{i=1}^{n/2} \int \Psi_i^* \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 \Psi_i \right] d\vec{r} + \int V_{e-n}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad \dots(3)$$

donde $\rho(\vec{r})$ es la densidad electrónica y está dada por:

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_i^{n/2} |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad \dots(4)$$

El valor mínimo del funcional de energía total corresponde a la energía del sistema en estado basal. Los orbitales de Kohn-Sham que minimizan el funcional de energía total están dados por las soluciones de las ecuaciones de Kohn-Sham:⁴²

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \right] \Psi_i = \epsilon_i \Psi_i \quad \dots(5),$$

donde V_{eff} es el potencial efectivo:

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = V_{e-n}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}(\vec{r}) \quad \dots(6)$$

Así, la ecuación (5) se transforma en:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{e-n}(\bar{r}) + \int \frac{\rho(\bar{r}')}{|\bar{r} - \bar{r}'|} d\bar{r}' + V_{xc}(\bar{r}) \right] \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \quad \dots(7)$$

aquí $V_{e-n}(\mathbf{r})$ representa al potencial debido a los núcleos y $V_{xc}(\mathbf{r})$ es el potencial de intercambio y correlación, dado por la derivada del funcional de la energía de intercambio y correlación E_{xc} con respecto a la densidad electrónica:

$$V_{xc}(\bar{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\bar{r})]}{\delta \rho(\bar{r})} \quad \dots(8)$$

Estas ecuaciones representan un mapeo de un sistema de muchos electrones que interactúan entre sí a otro sistema de electrones no interactuantes que se mueven en un potencial efectivo V_{eff} , ocasionado por los demás electrones. Las ecuaciones se resuelven de forma autoconsistente debido a la dependencia que existe entre el potencial V_{eff} y el conjunto Ψ_i a través de $\rho(\mathbf{r})$.

Para simplificar las ecuaciones de Kohn-Sham existen diferentes aproximaciones que posibilitan el tratamiento de los distintos tipos de componentes de la energía total; dentro de ellas podemos mencionar la aproximación local al potencial de intercambio y correlación para V_{xc} y el potencial de interacción electrón-ión (V_{e-n}) se aproxima por medio del uso de pseudopotenciales.

3.2 Ondas Planas.

La función de onda electrónica para un sólido periódico se puede expresar como una suma de ondas planas. Esto se deduce a partir del Teorema de Bloch, el cual establece que una función de onda para un sistema periódico se puede escribir como:

$$\Psi(\mathbf{r})=u(\mathbf{r})\exp[i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}] \quad \dots(9)$$

En donde $u(\mathbf{r})$ es una amplitud modulante, que se repite de una celda a otra, y puede desarrollarse usando un conjunto discreto de ondas planas, cuyos vectores de onda son los vectores de la red recíproca:

$$u(\mathbf{r})=\sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} \exp[i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}] \quad \dots(10),$$

en donde \mathbf{G} son los vectores de la malla recíproca, definidos por la condición $\mathbf{G}\cdot\mathbf{l}=2\pi m$. \mathbf{l} es un vector de la malla del cristal, m es un número entero y \mathbf{k} denota el punto en la zona de Brillouin donde se realiza el cálculo.

De las ecuaciones 9 y 10 tenemos:

$$\Psi(\bar{\mathbf{r}}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{i},\mathbf{k}+\mathbf{G}} \exp[i(\bar{\mathbf{k}} + \bar{\mathbf{G}}) \cdot \bar{\mathbf{r}}] \quad \dots(11)$$

Si se sustituye la ecuación (11) en la ecuación (7) y tomando la transformada de Fourier, se obtiene el siguiente conjunto de ecuaciones:⁴

$$\Sigma [1/2|\mathbf{k}+\mathbf{G}'|^2 \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + V_{e-n}(\mathbf{G}-\mathbf{G}') + V_{e-e}(\mathbf{G}-\mathbf{G}') + V_{xc}(\mathbf{G}-\mathbf{G}')] C_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}'} = \epsilon_i C_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}} \quad \dots(12)$$

En este caso, la energía cinética es diagonal y los diferentes potenciales están descritos en términos de sus transformadas de Fourier.

La representación de orbitales en términos de un conjunto de ondas planas requiere en general, de un número infinito de ondas planas. Sin embargo, este conjunto de base puede truncarse considerando sólo aquellas ondas planas cuya energía cinética sea menor a la establecida por un corte en la energía cinética E_{corte} . De esta manera se reduce el conjunto de base ya que en él quedan incluidas sólo aquellas ondas planas cuya energía cinética sea menor a la establecida por E_{corte} :

$$1/2|\mathbf{k}+\mathbf{G}'|^2 \leq E_{\text{corte}} \quad \dots(13)$$

Esto es posible debido a que aquellos coeficientes $C_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ para ondas planas con energía cinética pequeña son de mayor importancia que aquéllos asociados con energías cinéticas grandes.⁴ Por otro lado, la calidad de la base depende de un sólo parámetro, E_{corte} .

La determinación del potencial $V_{e-e}(\mathbf{G}-\mathbf{G}')$ se lleva a cabo, a través de la ecuación de Poisson⁴, la cual, escrita en unidades atómicas, es:

$$\nabla^2 V_{e-e}(\mathbf{r}) = -4\pi\rho(\mathbf{r}) \quad \dots (14)$$

donde ∇^2 es el operador laplaciano.

La ecuación de Poisson se puede resolver mediante la transformada de Fourier. A partir de la expresión anterior se tiene que:

$$\int d\bar{\mathbf{r}} e^{-i(\bar{\mathbf{G}}-\bar{\mathbf{G}}')\cdot\bar{\mathbf{r}}} \nabla^2 V_{e-e}(\bar{\mathbf{r}}) = -4\pi \int d\bar{\mathbf{r}} e^{-i(\bar{\mathbf{G}}-\bar{\mathbf{G}}')\cdot\bar{\mathbf{r}}} \rho(\bar{\mathbf{r}}) \quad \dots(15),$$

de donde se obtiene V_{e-e} :

$$V_{e-e}(\bar{\mathbf{G}}-\bar{\mathbf{G}}') = \frac{4\pi\rho(\bar{\mathbf{G}}-\bar{\mathbf{G}}')}{|\bar{\mathbf{G}}-\bar{\mathbf{G}}'|^2} \quad \dots(16)$$

donde $\rho(\mathbf{G})$ está definida como: $\rho(\mathbf{G}) = \sum_j C_{j,k+\mathbf{G}}^2$

3.3 Aproximación local a V_{xc} .

De acuerdo a la aproximación local LDA (*Local Density Approximation*), la energía de intercambio y correlación está dada por:

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \epsilon_{xc}(\rho)\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad \dots(17)$$

donde ϵ_{xc} es la energía de intercambio y correlación por partícula y $\rho(\mathbf{r})$ es la densidad. Por lo tanto el potencial de intercambio y correlación adquiere la forma:

$$V_{xc}^{LDA}(\bar{\mathbf{r}}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\bar{\mathbf{r}})]}{\delta \rho(\bar{\mathbf{r}})} = \frac{\delta [\rho(\bar{\mathbf{r}})\epsilon_{xc}(\bar{\mathbf{r}})]}{\delta \rho(\bar{\mathbf{r}})} = \epsilon_{xc}[\rho(\bar{\mathbf{r}})] + \rho(\bar{\mathbf{r}}) \frac{\delta \epsilon_{xc}(\rho)}{\delta \rho} \quad \dots(18)$$

Para el desarrollo de los cálculos en este trabajo, se empleó la aproximación local a V_{xc} con la parametrización de Perdew y Zunger.⁴³

El uso de la aproximación posibilita que se hagan estimaciones de la geometría de cristales y moléculas, así como de espectros vibracionales, con buena precisión. No es así para el caso del cálculo de energías de disociación, siendo ésto una limitación de esta aproximación. Sin embargo, es posible hacer una mejor evaluación de estas energías mediante la extensión de esta aproximación con términos no-locales involucrados en la llamada corrección por gradientes.

3.4 Pseudopotenciales.

El cálculo de la estructura electrónica de un sistema formado por un gran número de electrones que incluya a todos sus electrones es muy caro desde el punto de vista computacional cuando se emplea un conjunto de ondas planas. Esto es debido a que es necesario el uso de un número muy grande de ondas planas para representar las oscilaciones que presentan las funciones de onda de los electrones de valencia en la región cercana al núcleo (*core*). Sin embargo, este problema se reduce con el uso de pseudopotenciales.

La aproximación por pseudopotenciales toma en cuenta el hecho de que los electrones de valencia determinan la mayoría de las propiedades químicas de los sistemas. De esta forma los electrones de *core* son remplazados y el fuerte potencial iónico que hay en esta región es sustituido por un pseudopotencial más suave que actúa sobre un conjunto de orbitales de valencia o pseudorbitales, (figura 11)⁴. De esta manera, en la región de *core*, las funciones de valencia no presentan nodos ni oscilaciones rápidas, por lo que el número de ondas planas para describir a los orbitales de Kohn-Sham se reduce considerablemente.

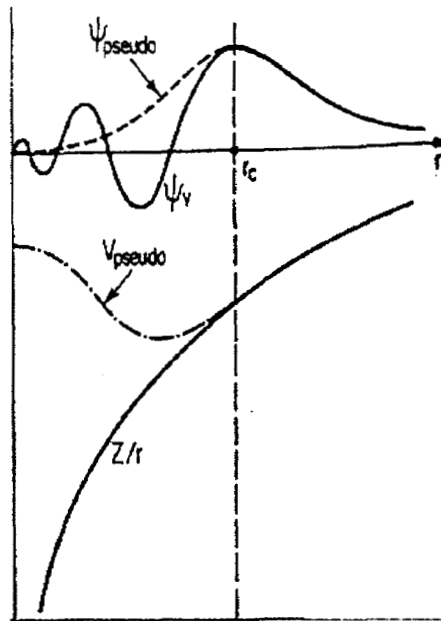


Figura 11.- Representación esquemática de un potencial en donde se considera el total de electrones (línea continua) y un pseudopotencial, así como sus funciones de onda. El radio al cual el potencial y el pseudopotencial coinciden es r_c , según Payne *et al.*⁴

La generación de pseudopotenciales se ha llevado a cabo mediante diferentes métodos. Para el caso de los pseudopotenciales que se usaron en este trabajo,⁴⁴ se empleó el procedimiento desarrollado por Rappe *et al.*,⁴⁵⁻⁴⁶ escribiéndolos en la forma propuesta por Kleinman y Bylander⁴⁷ (información más detallada acerca de la generación de los pseudopotenciales que se emplearon para este trabajo se encuentra en la referencia 44).

Un pseudopotencial se construye de tal manera que la pseudofunción es igual a la función real para r igual o mayor que un cierto radio de *core* r_c ; de igual forma, para este radio r_c el potencial y el pseudopotencial coinciden. Así, para $r > r_c$, las derivadas logarítmicas de la función de onda y la pseudofunción de onda son idénticas.

Por otro lado, con el fin de obtener una convergencia rápida en la energía, se impone un corte en la energía cinética q_c al definir la base, minimizando así la cantidad de la energía cinética en la pseudofunción de onda mayor al valor de q_c en el espacio de Fourier. Una característica importante de un pseudopotencial es que sea transferible, es decir, que sea capaz de describir al átomo en ambientes químicos diferentes, lo cual es característico de los pseudopotenciales que aquí se emplean.

La forma general de un pseudopotencial es:⁴

$$V_{Ni} = \sum_l |Y_{lm}\rangle V_l \langle Y_{lm}| \quad \dots(19),$$

donde $|Y_{lm}\rangle$ son los armónicos esféricos y V_l es el pseudopotencial para un momento angular l .

El pseudopotencial para un sistema poliatómico se obtiene con la suma del producto de un factor de estructura S_α y el pseudopotencial para todos los tipos de iones:

$$V_{ps,\alpha}(k + G, k + G') = \sum_\alpha S_\alpha(G - G') V_{Ni,\alpha}(k + G, k + G') \quad \dots(20)$$

En donde $V_{Ni,\alpha}$ es la transformada de Fourier del potencial no local.⁴⁴ α señala a los diferentes átomos.

En el factor de estructura, S_α , está contenida la información acerca de las posiciones de los diferentes átomos y está definido como:

$$S_\alpha(\bar{G}) = \sum_{\beta} \exp[i\bar{G}r_\beta] \quad \dots(21),$$

La suma va sobre las posiciones de todos los iones de las especies α en una celda unitaria, r_β .

Los parámetros r_c y q_c se toman de tal manera que el pseudopotencial se genere con el menor número de ondas planas y así la pseudofunción se desarrolla con el número mínimo de funciones base.

Como una forma de mejorar la eficiencia de los cálculos, el pseudopotencial de la ecuación (19) se puede escribir, de acuerdo a lo propuesto por Kleinmann y Bylander^{46, 47}

$$V_{ps} = V_c + V_L + \sum_l \frac{|\delta V_l \Phi_l^0\rangle \langle \Phi_l^0 \delta V_l|}{\langle \Phi_l^0 | \delta V_l | \Phi_l^0 \rangle} \quad \dots(22)$$

donde V_c es el potencial coulombico y de intercambio debido a los electrones de valencia; V_L es una función arbitraria, $\delta V_l = \Delta V_l - V_L$. Φ_l^0 es la función con la cual se generó el potencial y $\Phi_l^0 = \phi_l Y_{lm}$.

Con esta forma de escribir los pseudopotenciales se reduce el número de integrales involucradas en el cálculo de la transformada de Fourier del pseudopotencial. La reducción va de $[mn(n+1)]/2$ a mn para cada l en la suma de la ecuación 19; en donde n es el número de ondas planas usadas en la expansión y m , es el número de puntos en la zona de Brillouin en la cual se realiza el cálculo.

3.5 Superceldas.

Si se pretende estudiar un sistema con condiciones aperiódicas empleando un conjunto de base de ondas planas, es necesario hacer uso de superceldas; con lo que se impone, de manera artificial, periodicidad al sistema. Estas superceldas se generan a partir del crecimiento de una celda unitaria y con una región de vacío suficientemente grande para impedir la interacción entre celdas vecinas.⁴

El uso de superceldas permite que se puedan estudiar sistemas carentes de periodicidad como son las superficies, defectos o bien moléculas. Para el caso del estudio de superficies, éstas podrían tener periodicidad en el plano de la superficie, pero no así en la dirección perpendicular a ésta.

La supercelda de una superficie debe contener una lámina cristalina y una región de vacío (figura 12). La región de vacío tendrá que ser suficientemente grande para que las caras adyacentes de la lámina del cristal no tengan posibilidad de interactuar a través de la región de vacío. También es importante que esta lámina sea suficientemente ancha, de tal manera que sus dos superficies no interactúen a través del bulto. Con estas consideraciones se asegura que la superficie del cristal quede bien representada.

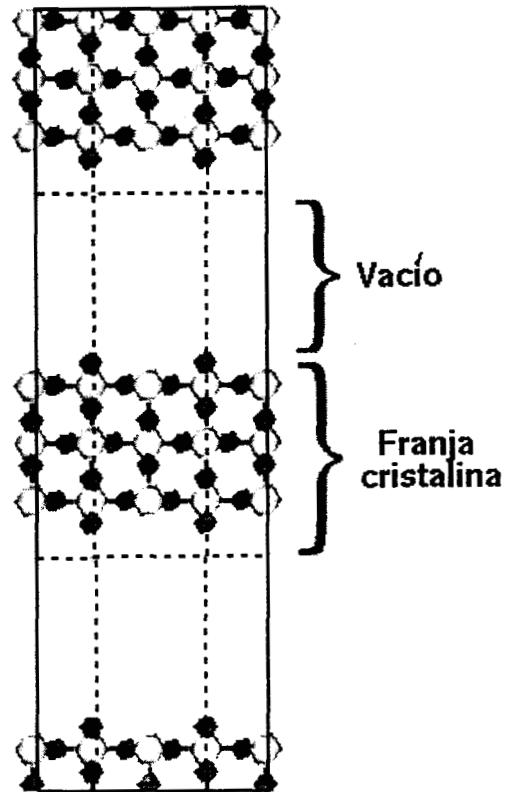


Figura 12.- Representación esquemática de la geometría de una supercelda para una superficie. Los límites de la supercelda se especifican por las líneas punteadas.

3.6 Métodos de Minimización Iterativa.

La energía depende de grados de libertad electrónicos (coeficientes de los orbitales de Kohn-Sham en la expansión de ondas planas) y estructurales (posiciones de los núcleos). Para minimizar la energía respecto de estos dos conjuntos de variables se utilizaron técnicas de minimización iterativa. Para los grados de libertad electrónicos se usó el método de gradientes conjugados y para las posiciones de los núcleos se empleó el procedimiento de descenso más rápido.

Con el método de gradientes conjugados, el problema de encontrar los coeficientes $\{C_i\}$ de la función Ψ_i (ecuación 11) que minimice el funcional de la energía total (ecuación 3), se puede abordar en forma directa.

La minimización en un espacio multidimensional consiste en hacer una secuencia de minimizaciones lineales en diferentes trayectorias, las cuales deben ser elegidas de tal forma que se pueda llegar a un mínimo de la función en el menor número de pasos. Los métodos de minimización directa difieren principalmente en la forma de elegir la dirección a seguir en cada paso. Sin embargo, se ha observado que al incluir la información del gradiente al seleccionar la dirección se reduce drásticamente el número de cálculos necesarios para llegar al mínimo. El método de gradientes conjugados se describe en el apéndice A.

El método de descenso más rápido, también conocido como *steepest descents*, permite determinar un mínimo relativo para una función de varias variables. En este método, la línea de dirección de búsqueda está definida a lo largo de la dirección del gradiente local $-\nabla F(x)$. Este método se puede describir en forma muy general de la siguiente forma:

- se evalúa la función F en una aproximación inicial $\mathbf{x}^{(0)} = (x_1^{(0)}, \dots, x_n^{(0)})^t$,
- se encuentra una dirección a partir de $\mathbf{x}^{(0)}$ que resulte en un descenso en el valor de F ;
- se decide qué tanto debe moverse en esta dirección y llamar a este nuevo valor $\mathbf{x}^{(1)}$; se repiten los dos primeros pasos, reemplazando a $\mathbf{x}^{(0)}$ por $\mathbf{x}^{(1)}$.

3.7 Construcción del Modelo de Adsorción de H_2SO_4 en la Superficie (110) de TiO_2 en Fase Rutilo.

En el modelo que aquí se analiza, dos oxígenos del ión sulfato interactúan con dos átomos de titanio cuyo número de coordinación es 5. Este es el modelo más sencillo que se puede construir tomando en cuenta, tanto las características ácido-base del ión sulfato como las de la superficie del óxido.

El ión sulfato aislado tiene una alta simetría, en este caso, los oxígenos que lo constituyen son equivalentes en cuanto a su reactividad. Por otro lado, este ión es una base de Lewis y, ante un sitio ácido de Lewis localizado en la superficie del óxido, interactúa en forma favorable.

En la superficie (110) del TiO_2 , la distancia entre dos titanios con número de coordinación 5 es de 2.9Å , lo que geoméricamente posibilita que se lleve a cabo la reacción con dos oxígenos del sulfato, los cuales se encuentran a una distancia de 2.5Å . Esta superficie tiene sitios ácidos de Lewis que están asociados con los orbitales "d" de los titanios localizados en las porciones bajas de la banda de conducción y ubicados en los titanios de coordinación 5.

Con el fin de tener suficiente espacio para representar la adsorción del sulfato, fué necesario tomar una celda 2×1 .

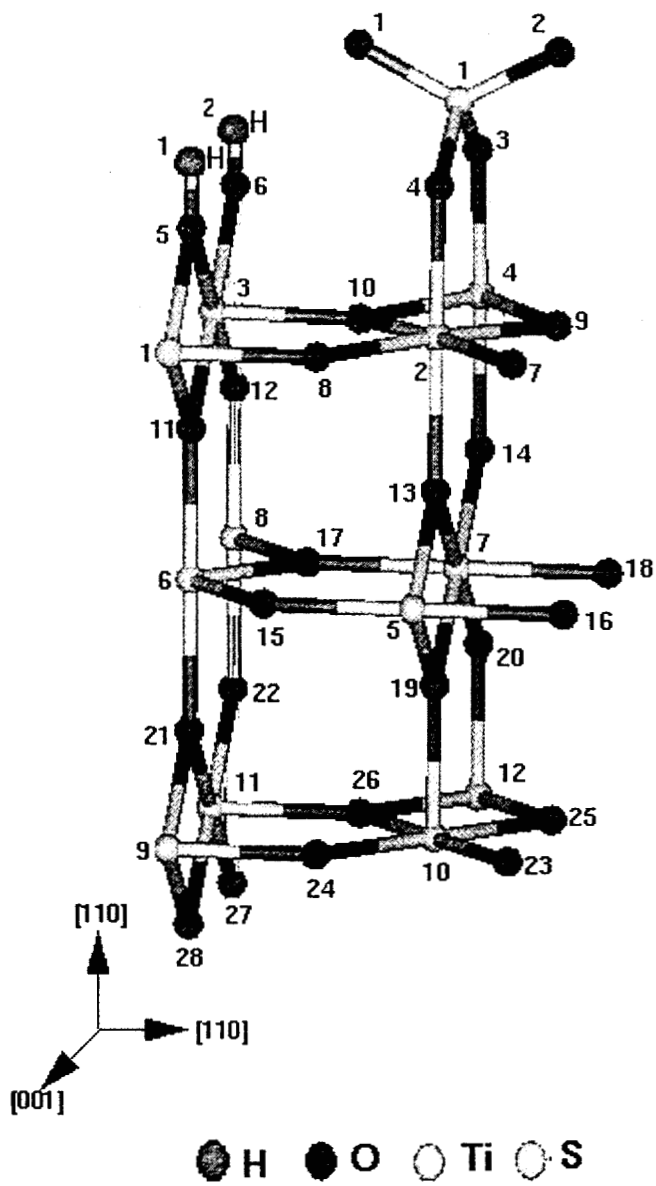


Figura 13.- Modelo de adsorción de H_2SO_4 en la superficie (110)(2X1) del TiO_2 .

En el modelo se consideran tres capas de átomos (figura 13). En la primera capa se encuentran los átomos superficiales O(5)-O(12) y Ti(1)-Ti(4), sobre la cual se encuentran el sulfato y protones adsorbidos. En la segunda capa están los átomos O(13)-O(20) y Ti(5)-Ti(8), y finalmente, en la tercera capa tenemos los átomos O(21)-O(28) y Ti(9)-Ti(12).

Dos protones se adsorbieron sobre los oxígenos O(5) y O(6) (oxígenos “puente”), ésto con el fin de mantener neutra a la celda unitaria y considerando también el hecho de que experimentalmente se ha observado que en este tipo de materiales se tienen tanto sitios ácidos Brönsted, como sitios ácidos Lewis.¹³

En este modelo se tiene la formación de una monocapa y el porcentaje de cobertura es del 100%. Al respecto, existe evidencia experimental de la formación de una monocapa, cuando se tiene una superficie sulfatada para el caso de $\text{ZrO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$.⁴¹

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los parámetros de la red del óxido de titanio en fase rutilo son: $a= 4.684$, $c/a= 0.636$ y $u= 0.306$. Dado que se empleó la técnica de superceldas, las dimensiones de la caja que encierra al sistema son: $a_c= 5.92\text{Å}$, $b_c= 6.49\text{Å}$ y $c_c=20.10\text{Å}$, con lo que fue posible crear las condiciones periódicas necesarias para simular la adsorción, estas características se especifican en el capítulo tres.

Para obtener la estructura electrónica de la superficie (110)-(2X1) de $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ se utilizaron métodos basados en la Teoría de Funcionales de la Densidad. Se empleó la aproximación de pseudopotenciales, en donde los pseudopotenciales fueron obtenidos de acuerdo al procedimiento desarrollado por Rappe⁴⁵ en la forma Kleinmann y Bylander⁴⁷. La configuración que se usó para la generación de los pseudopotenciales fue, ($s^2 p^0 d^2$) para Ti, ($s^2 p^4$) para O y ($s^2 p^4$) para S.

En la base de ondas planas que se utilizó para representar a los orbitales de Kohn-Sham sólo se incluyó aquellas cuya energía cinética asociada es menor a 64Ry. Además, tomando en cuenta los trabajos reportados por Ramamoorthy *et al.*,⁵ se emplearon dos puntos de la zona de Brillouin (puntos k).

La energía del estado basal se obtuvo utilizando la metodología de gradientes conjugados aplicada estado por estado.

La relajación del sulfato, hidrógenos y primera capa de la superficie se hizo empleando la técnica de “*steepest descents*”.

Los sistemas que se estudiaron son:

- a.- Superficie (110) de TiO_2 sulfatada
- b.- Superficie (110) de TiO_2
- c.- H_2SO_4

Los parámetros utilizados para el cálculo de la estructura electrónica de cada uno de los sistemas anteriores, así como sus respectivas energías en el estado basal se resumen en la siguiente tabla:

Tabla 1.- Parámetros para el cálculo de la estructura electrónica de los diferentes sistemas.

	H ₂ SO ₄ relajado	TiO ₂ (110)-(2x1) relajada	TiO ₂ (110)-(2x1)/H ₂ SO ₄ relajada	
No. de átomos				
H	2	0		2
O	4	24		28
S	1	0		1
Ti	0	12		12
No. de electrones	32	192		224
No. de bandas	16	96		112
Energía total (eV/celda)	-2019.011	-11541.8562 -11540.6797**		-13575.2655
Tiempo de cómputo	1.6min/iter	3.9min/iter		7.7min/iter
Para todos los sistemas				
E _{corte}	64Ry			
No de ondas planas	45046			
Puntos k: 2	k _x 0.25 0.25	k _y 0.125 0.375	k _z 0.25 0.25	w 0.5 0.5
Dimensiones de la celda (Å)	a _c = 5.92	b _c = 6.49		c _c = 20.10

** Valor de la energía total de la superficie de TiO₂ sin relajar.

Los cálculos se realizaron con un código paralelizado en las computadoras Silicon Graphics Power Challenge (R8000, 18 procesadores) de la UAM-I; SG Origin 2000 (32 procesadores) de la DGSCA-UNAM y Silicon Graphics Origin-2000 (48 procesadores) del IMP.

El código con el cual se realizaron los cálculos fué diseñado y proporcionado por el Dr. J. D. Joannopoulos y su grupo de investigadores del Departamento de Física del Massachusetts Institute of Technology. Cabe señalar que se han hecho algunos cambios a este código por parte del grupo de trabajo del Dr. Marcelo Galván, de acuerdo a las necesidades de los cálculos.

Por otro lado, la visualización juega un papel importante en el desarrollo de este tipo trabajos, por lo que fué necesario hacer uso del programa de visualización Insight II de Molecular Simulations, Inc. Los sistemas que se estudiaron en este trabajo no son sencillos desde el punto de vista de su geometría, por lo que se hizo necesario el uso de técnicas de visualización para tener una idea clara de la ubicación de los átomos que los constituyen. Además, la asignación de bandas de acuerdo a la densidad de estados se llevó a cabo proyectando isosuperficies de la densidad electrónica sobre la estructura de los sistemas bajo estudio, ubicando así los átomos a los cuales corresponde cada una de las bandas.

4.1 Geometrías Utilizadas.

De acuerdo al modelo de la superficie relajada, figura 13, los átomos de H, los del sulfato, así como los átomos de Ti y O pertenecientes a la primera capa de la superficie, es decir Ti(1)-Ti(4) y O(5)-O(12) se relajaron hasta que las fuerzas sobre ellos fueron menores a $0.03\text{eV}/\text{Å}$.

El sulfato aislado tiene una estructura tetraédrica, de tal forma que las distancias entre el azufre y los oxígenos son iguales (1.52Å). Sin embargo, una vez que éste se adsorbe a la superficie del óxido, la estructura se distorsiona y se tienen dos distancias S-O más cortas y dos más largas. Las primeras corresponden a las de los oxígenos (1 y 2) que apuntan en dirección al vacío, y las segundas están asociadas a los oxígenos (3 y 4) que interactúan con los átomos de titanio superficiales (2 y 4).

Las distancias cortas son parecidas a las del H_2SO_4 , mientras que las largas son considerablemente más cortas que en H_2SO_4 .

Tabla 2.- Longitudes de enlace para SO_4^- y H_2SO_4 .

Tipo de enlace	Longitud de enlace /Å		
	H_2SO_4	SO_4^-	$\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$
S-O(1)	1.46	1.52	1.45
S-O(2)	1.44	1.52	1.45
S-O(3)	1.61	1.52	1.54
S-O(4)	1.62	1.52	1.54
H(1)-O	0.95 O(3)	-	0.97 O(5)
H(2)-O	0.95 O(4)	-	0.97 O(6)

Con relación a la distancia H-O, ésta es 0.02\AA mayor que en H_2SO_4 . En la tabla 2 se reportan los valores de las diferentes distancias relacionadas con el ión sulfato, el H_2SO_4 aislado y el sulfato adsorbido en la superficie.

En un trabajo reciente, Charlton *et al.*¹¹ hicieron un estudio de la estructura superficial de la cara (110)-(1X1) del TiO_2 , empleando difracción de rayos X. En dicho estudio, los átomos de titanio superficiales con $\text{NC}=6$ se movieron fuera de la superficie en $0.12\pm 0.05\text{\AA}$ y aquellos con $\text{NC}=5$ se movieron con la misma magnitud pero en sentido contrario. Los átomos de titanio correspondientes a la siguiente capa tuvieron este mismo comportamiento pero con un desplazamiento menor, en aproximadamente la mitad.

Los oxígenos “puente” tienen un desplazamiento de 0.3\AA hacia el interior de la superficie. La distancia entre los átomos de titanio y los oxígenos “puente” disminuye, en tanto que las distancias correspondientes a estos mismos átomos de titanio pero con los oxígenos laterales a ellos, aumenta.

Los resultado que Charlton *et al.*¹¹ obtuvieron, concuerdan con los reportados por Ramamoorthy *et al.*⁶, quienes empleando técnicas *ab initio*, hicieron un estudio detallado de los desplazamientos que sufren los átomos al relajar la superficie limpia. Cabe señalar que la metodología empleada por Ramamoorthy *et al.*⁶ es equivalente a la empleada en este trabajo.

A continuación se presenta, en las tablas 3 y 4, una comparación de los resultados obtenidos en los trabajos realizados por Charlton *et al.*¹¹ y Ramamoorthy *et al.*⁶, con los que se obtuvieron en este trabajo.

En la tabla 3 se puede observar que los átomos de oxígeno que originalmente tenían coordinación 5, se elevan 0.04\AA hacia afuera de la superficie. El desplazamiento que tienen los átomos de oxígeno O7 y O8 en las direcciones “y” y “z” es tan sólo de 0.01\AA , sin embargo los átomos O9 y O10 se desplazaron en sentido contrario 0.04\AA , en dirección z. La mayoría de los desplazamientos que sufren los átomos de la superficie sulfatada son $\leq 0.04\text{\AA}$. Estos valores son menores a aquellos reportados por Ramamoorthy y por los experimentales, para la superficie limpia.

Como resultado de los desplazamientos en las posiciones de los átomos que constituyen el sistema de estudio, las distancias entre los átomos se modificaron. Lo anterior se observa en la tabla 4, en donde se presentan los resultados obtenidos con respecto a las distancias entre los átomos que se relajaron. Aquí se puede observar que las distancias entre átomos de titanio y los oxígenos “puente” aumenta 0.03 y 0.05\AA , sin embargo, en el caso de la superficie limpia las distancias aquí disminuyen 0.11\AA . Las distancias entre átomos de titanio y oxígenos que se encuentran a lo largo de la dirección z, aumentan sólo 0.02\AA , en tanto que en la superficie limpia hay una disminución de 0.14\AA . Las distancias entre los átomos de titanio que originalmente tenían $NC=5$, sobre los cuales se encuentra el sulfato, y los oxígenos laterales (que se ubican en el plano (110)) aumentaron 0.02\AA .

En general se puede observar que las distancias de la superficie limpia tienen un cambio más apreciable, con respecto al seno del material, que aquellas correspondientes a la superficie sulfatada.

Tabla 3.- Desplazamientos atómicos debidos a la relajación de la primera capa de la superficie (110)(2x1) de TiO₂/H₂SO₄. La numeración de los átomos está tomada de acuerdo a la figura 13.

Atomo	Direc.*	Desplazamiento /Å		
		TiO ₂ Experimental ¹¹	TiO ₂ Ramamoorthy ⁶	TiO ₂ /H ₂ SO ₄
O (5,6)	z	-0.27 ± 0.08	-0.07	0.04
O (7,9)	z	0.05 ± 0.05	0.13	0.01/-0.04
O (7,9)	y	0.05 ± 0.05	0.04	0.01/0.03
O (8,10)	z	0.05 ± 0.05	0.13	0.01/-0.04
O (8,10)	y	-0.16 ± 0.08	-0.04	-0.01/-0.03
O (11,12)	z	0.05 ± 0.08	-0.08	0.02
Ti (1)	z	0.12 ± 0.05	0.13	-0.02
Ti (2)	z	-0.16 ± 0.05	-0.17	0.01
Ti (3)	z	0.12 ± 0.05	0.13	-0.02
Ti (4)	z	-0.16 ± 0.05	-0.17	0.01

* La dirección "y" corresponde a la dirección $[1 \bar{1} 0]$ y "z" a la dirección $[110]$.

Tabla 4.-Distancias Ti-O, como resultado de la relajación de la primera capa de la superficie. Ver figura 13 para identificar a cada uno de los átomos.

Átomos*	Longitud de Enlace /Å			
	Bulto	Exp. ¹¹	Ramamoorthy ⁶	TiO ₂ /H ₂ SO ₄
Ti(1)-O(5)	1.94	1.71 ± 0.07	1.83	1.99
Ti(3)-O(6)	"	"	"	1.97
Ti(1)-O(8)	1.99	2.15 ± 0.09	2.02	1.97
Ti(3)-O(10)	"	"	"	1.95
Ti(1)-O(11)	1.94	1.99 ± 0.09	2.08	1.92
Ti(3)-O(11)	"	"	"	1.93
Ti(2)-O(8)	1.94	1.84 ± 0.05	1.95	1.96
Ti(2)-O(9)	"	"	"	1.97
Ti(2)-O(13)	1.99	1.84 ± 0.13	1.79	2.01
Ti(6)-O(11)	1.99	1.97 ± 0.12	1.85	2.01

*Las siguientes distancias son iguales entre si: Ti(1)-O(5) y Ti(3)-O(5); Ti(3)-O(11) y Ti(3)-O(12); Ti(2)-O(8) y Ti(2)-O(7); Ti(2)-O(9), Ti(2)-O(10), Ti(4)-O(9) y Ti(4)-O(10); Ti(2)-O(13) y Ti(4)-O(14); Ti(6)-O(11) y Ti(8)-O(12).

4.2 Densidad de Estados.

La Teoría de Funcionales de la Densidad permite relacionar la química cuántica con los conceptos intuitivos de la química experimental, transformando la información contenida en la función de onda, en información con significado desde el punto de químico. Así, en el contexto de la Teoría de Funcionales de la Densidad existen una serie de parámetros que permiten identificar en un sistema cuales son sus sitios más reactivos. Estos parámetros de reactividad pueden obtenerse, en una primera aproximación, utilizando los orbitales frontera. De esta manera, es importante analizar las bandas asociadas a estos orbitales. En esta sección se analizan la densidad de estados total, además, se analiza la banda de conducción de la superficie sin sulfatar.

En la figura 14 se presenta una comparación de la densidad de estados (DOS) de la superficie limpia y la superficie sulfatada. En ella se pueden identificar claramente 5 bandas para la superficie limpia y 8 para la superficie sulfatada. Las tres bandas adicionales de la superficie sulfatada, (etiquetadas como 1, 4 y 5) son bandas estrechas; la densidad aquí está muy localizada y se concentra en los oxígenos del grupo sulfato.

En la superficie sulfatada:

-La banda 2, corresponde a los oxígenos. En la porción de niveles más profundos la densidad se sitúa en aquellos oxígenos que forman el grupo sulfato y en los oxígenos "puente". El extremo superior de la banda corresponde a los oxígenos del óxido.

-Con respecto a la banda 6, ésta es una banda ancha, aquí la densidad está muy deslocalizada. En esta banda se puede apreciar que, en comparación con la correspondiente a la superficie limpia, hay algunas diferencias debidas a contribuciones provenientes del sulfato.

-La banda 7, corresponde la banda de valencia, aquí se encuentra el nivel de Fermi, que en ambos casos es de -5.1eV .

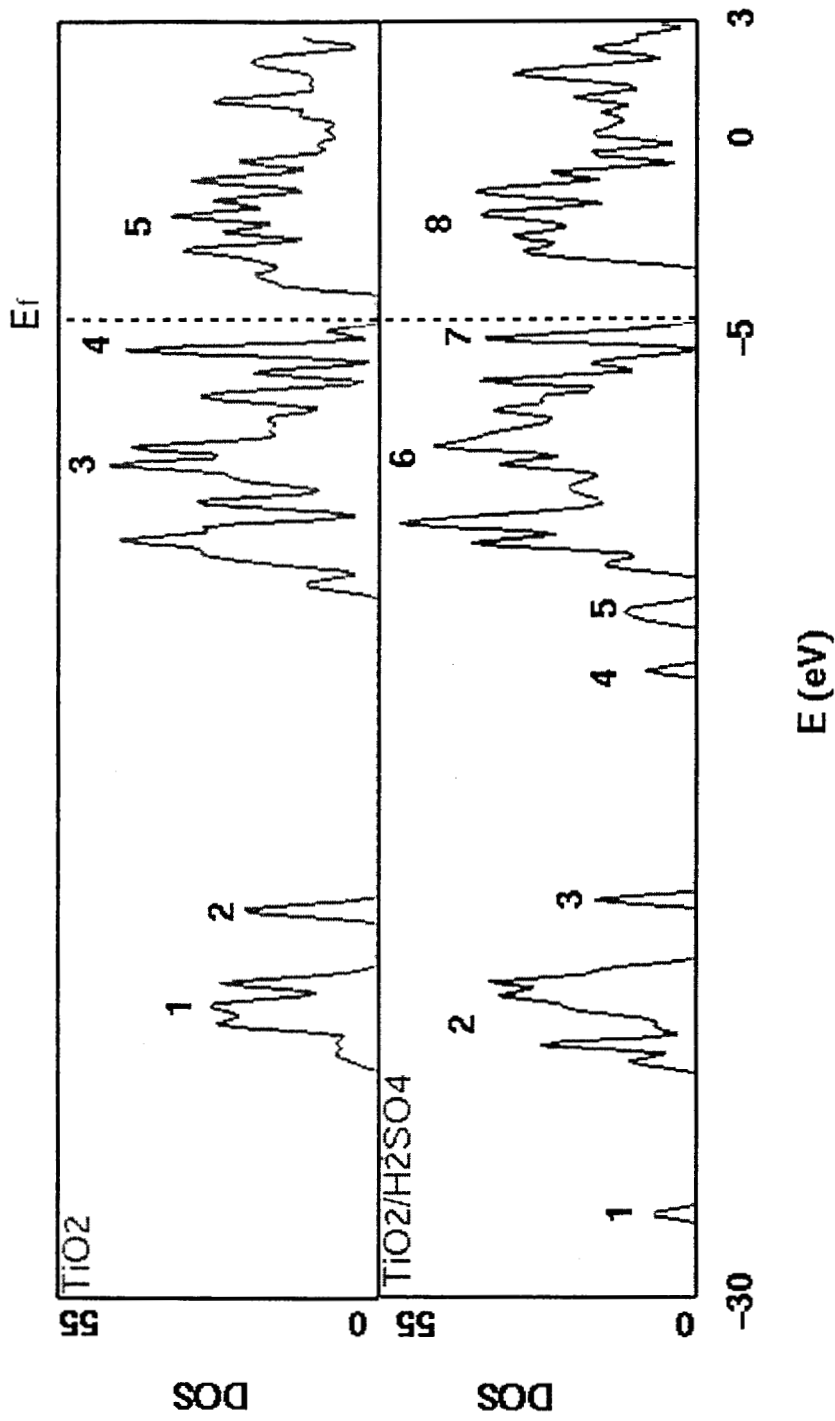


Figura 14.- Densidad de estados total (DOS) de la superficie (110) de TiO₂ limpia y sulfatada.

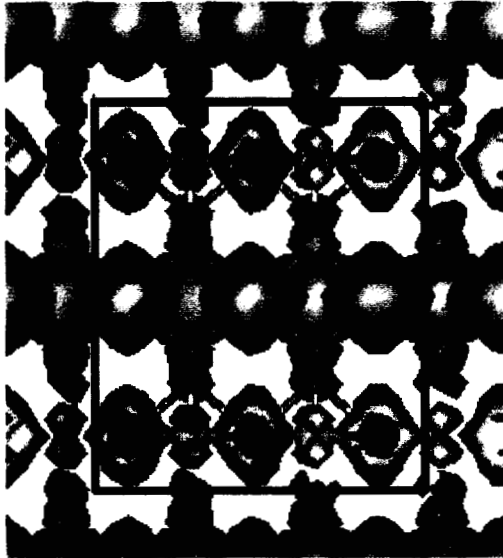
La banda 8 corresponde a la banda de conducción. En ella también existen algunas modificaciones debidas a la adsorción del sulfato y los protones. Aquí se puede observar un corrimiento de la banda hacia valores mayores en la energía.

En la siguiente sección se verá en forma más detallada los cambios inducidos por la adsorción del H_2SO_4 alrededor del nivel de Fermi.

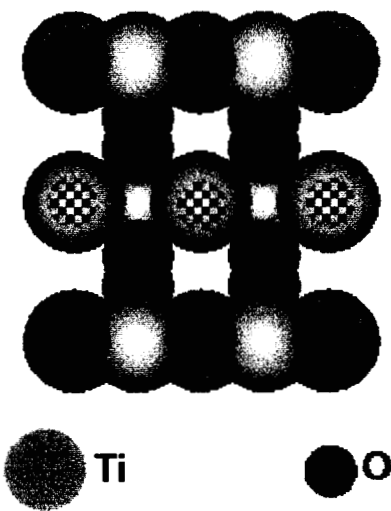
Para la banda de conducción es importante analizar la isosuperficie de la densidad en la superficie limpia. Ya que nos permite determinar la ubicación de los sitios ácidos de Lewis. Como se observa en la figura 15, estos sitios se encuentran localizados en los titanios con número de coordinación 5, donde la isosuperficie refleja valores más grandes de la densidad.

Esta evidencia, como ya se mencionó anteriormente, en el capítulo 3, ayudó a identificar los sitios más probables en donde se podía situar al sulfato

(a)



(b)



 **Sitios ácidos de Lewis**

Figura 15.- Sitios con acidez tipo Lewis en la superficie (110) de TiO_2 limpia. Vista frontal de la cara (110) de TiO_2 .

(a).- Isosuperficie a $0.04\text{ev}/\text{\AA}^3$ de la densidad acumulada correspondiente a la banda de conducción.

(b).- Representación con esferas traslapantes con 0.75 el radio de Van der Waals.

4.3 Estructura de Bandas Alrededor del Nivel de Fermi.

El análisis de las bandas de valencia y conducción, cercanas al nivel de Fermi, nos ayuda a determinar los cambios inducidos por la adsorción del H_2SO_4 .

La comparación de la densidad de estados DOS, alrededor del nivel de Fermi, para la superficie limpia con la geometría de la superficie adsorbida relajada y la superficie adsorbida se muestra en la figura 16. Esta comparación es un intento por aislar los efectos de la adsorción en los extremos de la banda de conducción y la banda de valencia. La región de mayor energía de la banda de valencia (banda a') muestra un pico pequeño de los estados "p" del oxígeno en la región de *gap*. La siguiente banda (banda a) hacia valores bajos de energía también tienen un carácter "p" del oxígeno.

La adsorción de los protones en los átomos de oxígenos "puente" ocasiona la desaparición de la banda a' y disminuye el tamaño de la banda a. Este efecto sugiere una donación de carga de los oxígenos de la superficie hacia los protones. Goniakowski y Gillan⁷ habían puntualizado esta situación anteriormente en su estudio de adsorción del H_2O en $\text{TiO}_2(110)$. Es importante mencionar que, en la superficie adsorbida, los estados llenos, en el extremo de la banda de valencia incluyen, los estados "p" de los oxígenos de SO_4^- que apuntan hacia el vacío (figura 17). Así, estos átomos de oxígeno representan dos de los sitios donadores de carga más activos de la superficie.

La banda de conducción de la superficie limpia también muestra la naturaleza "d" de los Ti. Los estados en las partes bajas de esta banda están localizados en la hilera de los átomos de Ti con coordinación 5 de la superficie. Después de la adsorción, los primeros estados vacíos aparecen en la hilera de los átomos de Ti con coordinación 6 localizados entre los átomos de O "puente". (figura 18). Entonces, los sitios aceptores de carga más activos de la superficie adsorbida involucran los átomos de Ti enlazados a los átomos puente.

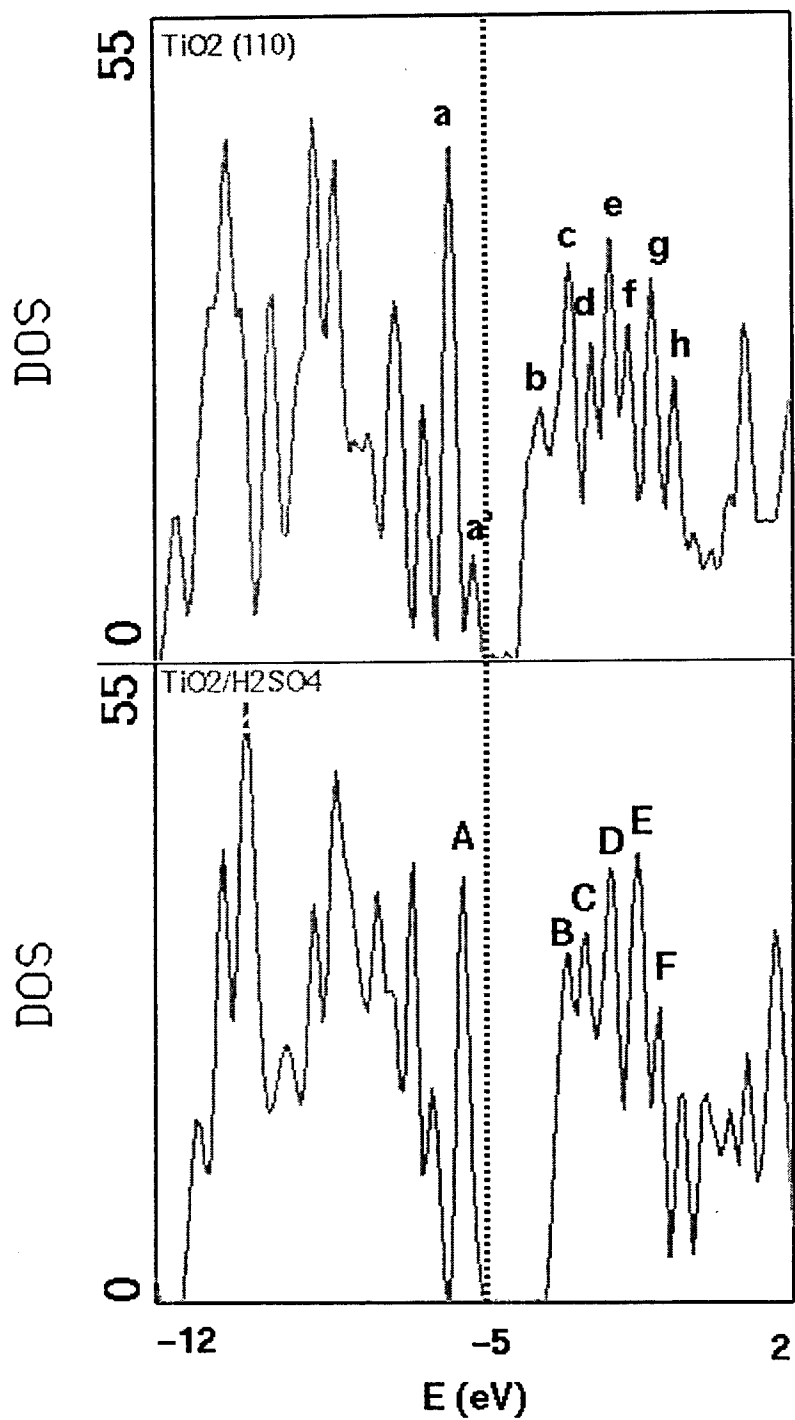


Figura 16.- Densidad de Estados (DOS) alrededor del nivel de Fermi (indicado con la línea punteada), de la superficie de TiO_2 limpia y sulfatada.

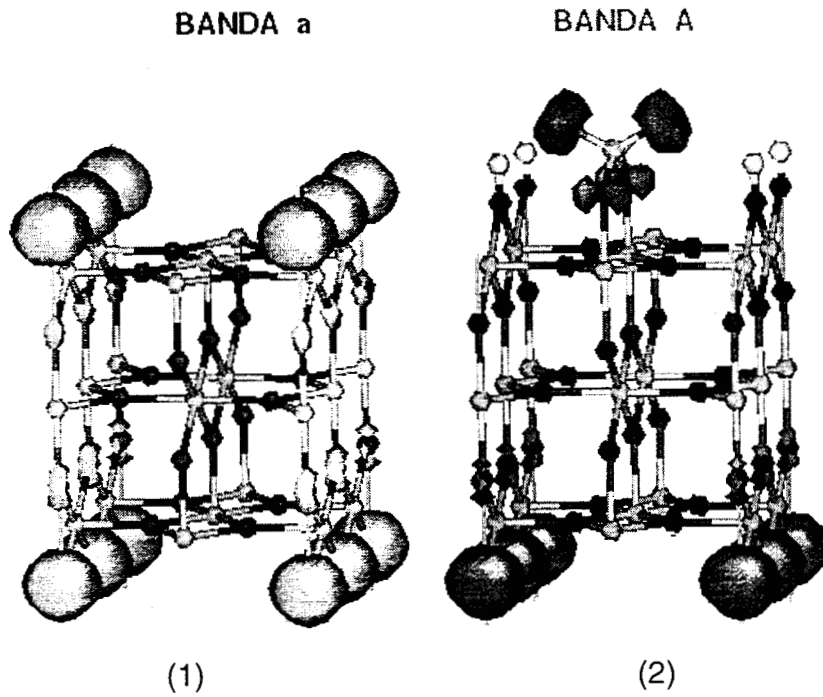


Figura 17.- Banda A de valencia para superficie: (1) limpia, en este caso se considera la suma de las bandas a y a', y (2) sulfatada.

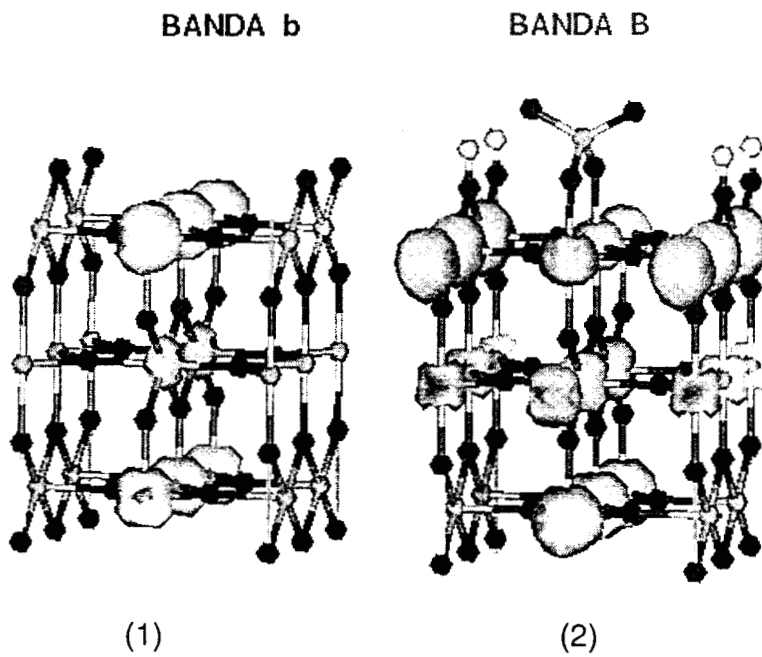


Figura 18.- Banda B de conducción para (1) superficie limpia y (2) sulfatada.

4.4 Diferencia de Densidades.

Como otra forma para comprender el efecto que tiene la adsorción del H_2SO_4 sobre la superficie del óxido, se estudió la diferencia de densidades $\Delta\rho$, calculada como la diferencia entre la densidad electrónica de la superficie sulfatada (ρ_{TiO_2/H_2SO_4}) menos la suma de las densidades de la superficie limpia (ρ_{TiO_2}) y la densidad de una monocapa de H_2SO_4 , ($\rho_{H_2SO_4}$), con la geometría en que ocurrió la adsorción. Es decir:

$$\Delta\rho = \rho_{TiO_2/H_2SO_4} - (\rho_{TiO_2} + \rho_{H_2SO_4}) \quad \dots(23)$$

Con el fin de visualizar esta diferencia de densidades, se mapeó $\Delta\rho$ a dos superficies, como se muestra en la figura 19.

Los valores positivos en la escala, señalados con el color azul, indican un incremento en la densidad electrónica debido a la interacción del H_2SO_4 con la superficie. Mientras que los valores negativos (color rosa en la escala) indican que ha habido una disminución en la densidad de carga producida por la adsorción.

Una disminución en la densidad de carga implica, de acuerdo a la definición de una base, que ha habido una disminución del carácter negativo en ese sitio y por lo tanto hubo una conversión de un sitio básico a un sitio ácido, como consecuencia de la adsorción del sulfato y de los protones. En el caso contrario, en donde hay una disminución de la densidad electrónica, se tienen sitios que posibilitan la aceptación de especies con carácter positivo lo cual es característico de las especies ácidas.

En los átomos de oxígeno del sulfato que apuntan hacia el vacío hay un aumento en la densidad electrónica (figura 19a), lo cual indica que estos oxígenos tendrán la capacidad de aceptar una especie positiva, es decir éstos átomos de oxígeno actúan como sitios con carácter básico.

En el caso de los oxígenos “puente” hay una disminución de la densidad electrónica (figura 19b) . Antes de la sulfatación estos átomos tenían un carácter básico, sin embargo, una vez que se forman los grupos hidroxilos, se tienen sitios ácidos.

Con respecto a los átomos de titanio, que antes de la sulfatación tenían un número de coordinación 5, la densidad electrónica disminuye. Lo anterior indica que estos átomos tienen, después de la sulfatación, un cierto carácter positivo; característica de los sitios ácidos de Lewis (figura 19c).

Por otro lado y como se puede apreciar en la figura 19d, los átomos que se encuentran en la tercer capa no reciben influencia por la adsorción del sulfato y protones, aquí la diferencia de densidades es prácticamente cero.

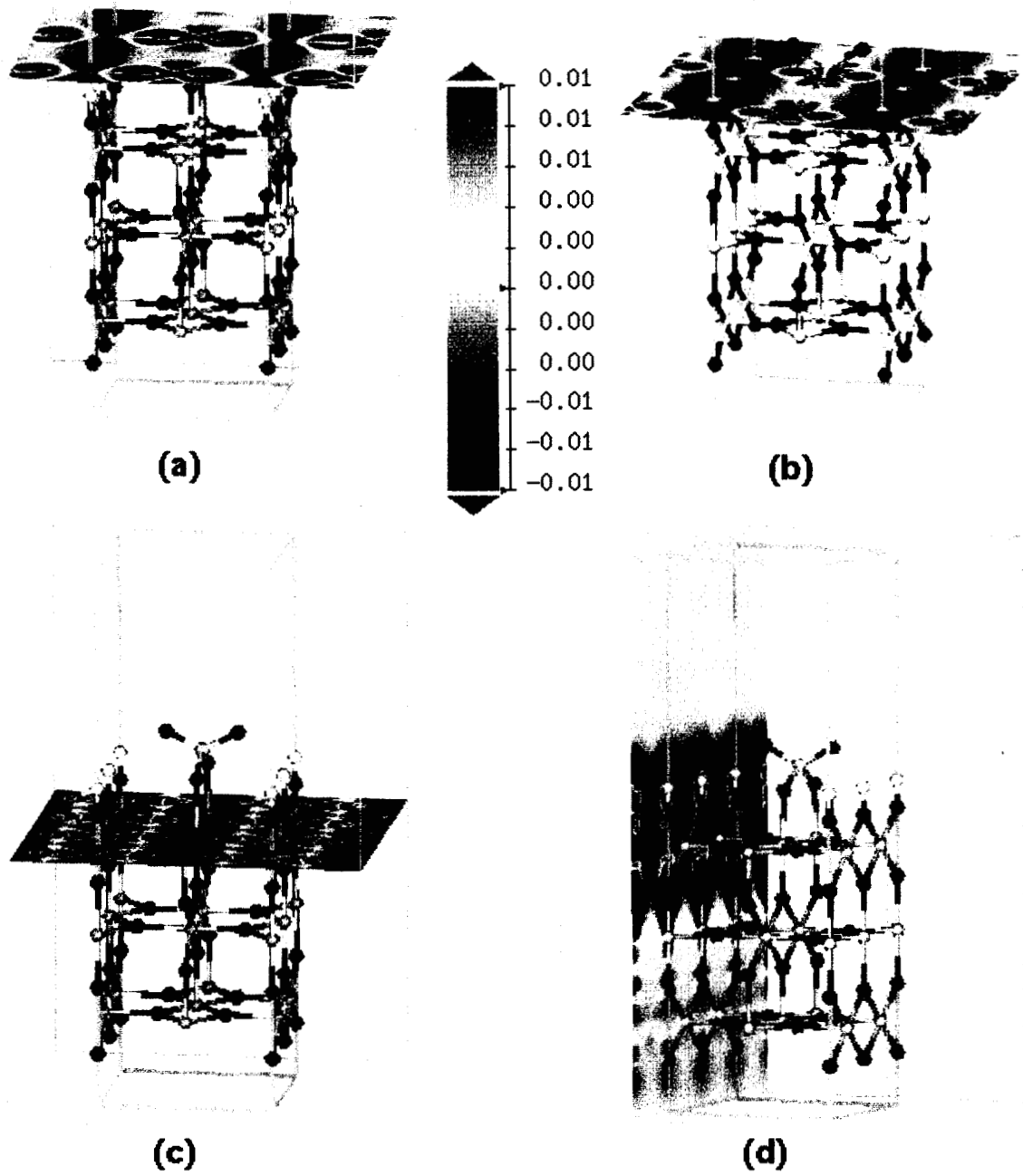


Figura 19.- Diferencia de densidades.

5 CONCLUSIONES

Una vez que se ha llevado a cabo la adsorción del H_2SO_4 , en la superficie del óxido, se pueden observar una serie de cambios, tanto estructurales como electrónicos.

A).- Con relación a la estructura, podemos mencionar las variaciones que se dan en: 1) las especies adsorbidas y 2) la primera capa de átomos de la superficie (átomos superficiales).

1).- En el caso del ión sulfato, éste inicialmente es simétrico, sin embargo, una vez adsorbido en la superficie adquiere una estructura muy similar a la del ácido sulfúrico aislado. Los protones por otro lado forman enlaces hidroxilos típicos.

2).- Con respecto a la geometría de la primera capa en la superficie sulfatada, al llevarse a cabo la relajación y habiéndose llevado a cabo un restablecimiento de la coordinación con respecto a la del bulto, se restablece también la estructura del bulto.

B).- Los cambios electrónicos, que son sin duda el aspecto más importante en el análisis de las propiedades ácidas de la superficie, reflejan lo siguiente:

1).- En la superficie limpia los oxígenos "puente" tienen la capacidad de donar carga, sin embargo una vez que en ellos se han adsorbido los protones, dicha capacidad prácticamente desaparece.

2).- Los átomos de oxígeno pertenecientes al sulfato, y que apuntan al vacío, son las principales especies donadoras que tiene la superficie sulfatada. Es decir, ahí se encuentran sitios básicos de Lewis. Estos sitios se pueden transformar sitios ácidos de Brönsted si los oxígenos son susceptibles de protonarse.

3).- En la superficie limpia, los sitios ácidos de Lewis corresponden a los titanios con número de coordinación 5, sin embargo una vez que se da la adsorción, los sitios ácidos están localizados en los átomos de titanio de la hilera contigua, con número de coordinación 6. Así, estos sitios donadores en la superficie sulfatada podrán atrapar protones cuando éstos se encuentren en el medio.

Es importante mencionar también que el efecto de la adsorción del H_2SO_4 sólo se dá hasta la segunda capa.

Como una forma de esquematizar los cambios inducidos por la adsorción del sulfato en las propiedades ácidas de la superficie se presenta la figura 20. En esta figura se señalan los sitios Brönsted y Lewis en la superficie limpia y en la superficie sulfatada.

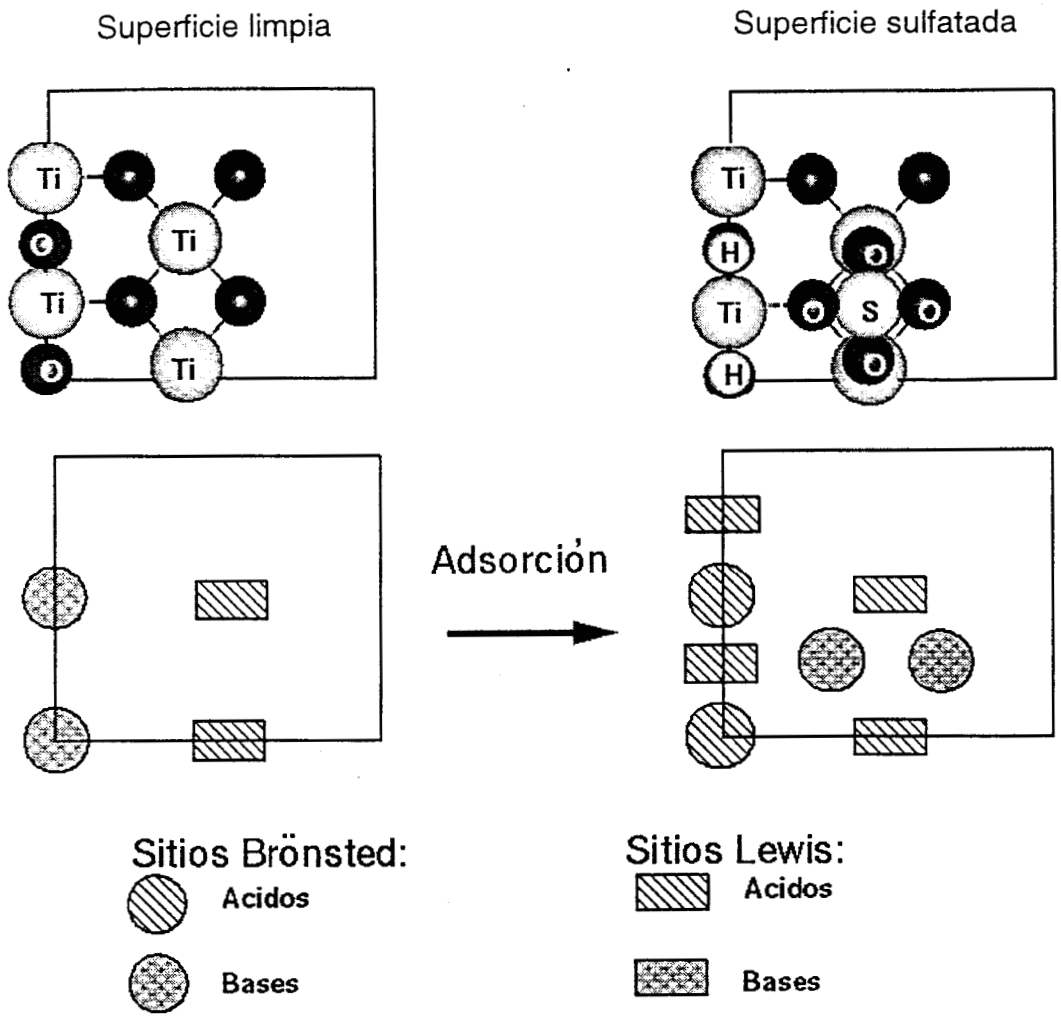


Figura 20.- Ubicación de los sitios Lewis y Brønsted en la superficie, antes y después de la adsorción.

El modelo de adsorción de los dos sitios a un nivel de monocapa sugiere un incremento del 100% de los sitios ácidos de Brønsted de la primera capa de la superficie.

APÉNDICE A

Método de Gradientes Conjugados:

El método de gradientes conjugados nos permite encontrar el mínimo relativo de una función en un espacio multidimensional.

Supongamos que se desea encontrar el mínimo de la función cuadrática :

$$\Phi(x) = c^T x + \frac{1}{2} x^T G x \quad \dots(A1),$$

donde G es simétrica y positivo-definida. Supongamos que x_k es una aproximación al mínimo de Φ . Dados $k+1$ vectores linealmente independientes p_0, p_1, \dots, p_k que desarrollan el subespacio R_k , considérese que P_k sea la matriz con columnas p_0, p_1, \dots, p_k .

El mínimo de Φ sobre el conjunto de vectores, $x_k + R_k$ está definido como la solución del problema de minimización: minimizar $F(x_k + P_k w)$.

Si $x_k + R_k$ es sustituido en la expresión (A1), se encuentra que el valor w óptimo minimiza la función cuadrática:

$$w^T P_k^T g_k + (1/2) w^T P_k^T G P_k w \quad \dots(A2),$$

donde $g_k = \nabla \Phi(x_k) = c + G x_k$. La función (A2) es minimizada en el punto: $w = -(P_k^T G P_k)^{-1} P_k^T g_k$, y consecuentemente x_{k+1} (el punto donde Φ es minimizada) está dado por.

$$x_{k+1} = x_k - P_k (P_k^T G P_k)^{-1} P_k^T g_k \quad \dots(A3).$$

En este apéndice los vectores son indicados con letras minúsculas simples.

La iteración en este procedimiento muestra varias propiedades interesantes. En primer lugar, g_{k+1} , el gradiente de Φ en x_{k+1} , es ortogonal a los vectores $\{p_i\}$ (las columnas de P_k). Nótese que:

$$P_k^T g_{k+1} = P_k^T (c + Gx_{k+1}) = P_k^T g_k - P_k^T G P_k (P_k^T G P_k)^{-1} P_k^T g_k = 0$$

Entonces, $g_{k+1}^T p_i = 0$, $i=0, \dots, k$.

Por lo tanto, si cada iteración previa x_j , ($j=1, \dots, k$) ha sido obtenida por minimización de Φ sobre el conjunto de vectores $x_{j-1} + P_{j-1}$, por inducción es válido que para $j=1, \dots, k$:

$$g_j^T p_i = 0, \quad j > i \quad \dots(A4)$$

La expresión A3 se transforma entonces en:

$$x_{k+1} = x_k + \gamma P_k (P_k^T G P_k)^{-1} e_k \quad \dots(A5),$$

donde e_k es la columna k -ésima de la matriz identidad y $\gamma = -g_k^T p_k$.

Se presentan grandes simplificaciones cuando la matriz $P_k^T G P_k$ es diagonal.

Supóngase que los vectores $\{p_j\}$, con $j = 0, \dots, k$ son mutuamente conjugados con respecto a la matriz G , i.e. que para $i = 0, \dots, k$ y $j = 0, \dots, k$:

$$p_i^T G p_j = 0, \quad i \neq j \quad \dots(A6)$$

Cuando la ecuación (A6) se satisface, la ecuación (A3) se vuelve la ecuación (A7):

$$x_{k+1} = x_k + \alpha_k p_k \quad \dots(A7),$$

donde $\alpha_k = -g_k^T p_k / p_k^T G p_k$. El valor de α_k es el paso al mínimo de Φ a lo largo p_k .

Entonces la ecuación (A7) indica que el vector k -ésimo p_k puede ser considerado como una dirección de búsqueda en el modelo algorítmico usual para una optimización no restringida, cuando las iteraciones son obtenidas por minimización de Φ en el conjunto definido por direcciones conjugadas sucesivas.

Por definición de Φ ,

$$g_{i+1} - g_i = G(x_{i+1} - x_i) = \alpha_i G p_i \quad \dots(A8),$$

Considérese que y_i denota el vector $g_{i+1} - g_i$. Entonces la condición de conjugación $p_i^T G p_i = 0$ es equivalente a la condición de ortogonalidad $y_i^T p_i = 0$, así, se usa esta condición de manera intercambiable.

Un conjunto de direcciones mutuamente conjugadas puede ser obtenido tomando a p_0 como la dirección de descenso más rápido $-g_0$ y calculando cada dirección subsecuente como una combinación lineal de g_k y las direcciones de búsqueda previa k ,

$$p_k = -g_k + \sum_{j=0}^{k-1} \beta_{kj} p_j \quad \dots(A9).$$

Cuando la dirección p_k está definida por (A9), g_k es una combinación lineal de p_0, \dots, p_{k-1} , y entonces para $1 \leq i \leq k$, $g_i \in R_k$. también se cumple que $g_0 \in R_k$. Por lo tanto, de la ecuación (A4) :

$$g_k^T g_i = 0 \quad i < k \quad \dots(A10)$$

Además p_k puede ser construida de tal manera que sea conjugada de p_0, \dots, p_{k-1} . Multiplicando previamente (A9) por $p_i^T G$ y usando (A6) y (A8) se obtiene para $i=0, \dots, k-1$:

$$p_i^T G p_k = -p_i^T G g_k + \sum_{j=0}^{k-1} \beta_{kj} p_i^T G p_j = -\frac{1}{\alpha_k} (g_{i+1} - g_i)^T g_k + \beta_{ki} p_i^T G p_i \quad \dots(A11)$$

La relación (A10) implica que el primer término del segundo miembro se anula para $i < k-1$; entonces, para lograr que p_k sea conjugado de p_i , se puede simplemente escoger a $\beta_{ki}=0$. Dado que sólomente el coeficiente β_{ki} es distinto de cero, se puede quitar el primer subíndice en β . Para obtener el valor de β_{k-1} (que asegura que p_k es conjugado de p_{k-1}) se multiplica previamente la ecuación (A9) por y_{k-1}^T y se aplica la condición de ortogonalidad $y_{k-1}^T p_k=0$; ésto dá:

$$0 = -y_{k-1}^T g_k + \beta_{k-1} y_{k-1}^T p_{k-1}, \quad \text{ó} \quad \beta_{k-1} = \frac{y_{k-1}^T g_k}{y_{k-1}^T p_{k-1}} \quad \dots(A12).$$

Por ende, p_k puede ser escrito como:

$$p_k = -g_k + \beta_{k-1} p_{k-1} \quad \dots(A13),$$

donde β_{k-1} está dado por (A12).

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- P. Hohenberg, W. Kohn, *Physics Review*, 136, (1964), 864B.
- 2.- W. Kohn, L. J. Sham. *Physics Review* , 140, (1965), 1133A.
- 3.- R. Car and Parrinello. *Physics Review Letters* , 55, (1985), 2471.
- 4.- M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias and J. D. Joannopoulos. *Review of Modern Physics*, 64, 4, (1992), 1045.
- 5.- M. Ramamoorthy, R. D. King-Smith, D. Vanderbilt. *Physical Review B*, 49, (1994), 7709.
- 6.- M. Ramamoorthy, R. D. King-Smith, D. Vanderbilt. *Physical Review B*, 49, (1994), 16721.
- 7.- J. Goniakowski, J. M. Holender, L. N. Kantorovich, M. Gillan. *Physical Review B*, 53, (1996), 957.
- 8.- P. J. D. Lindan, N. M. Harrison, J. M. Holender, M. J. Gillan, M. C. Payne. *Surface Science*, 364, (1996), 431.
- 9.- D. Vogtenhuber, R. Podloucky, A. Neckel, S. G. Steinmann, A. J. Freeman. *Physical Review B*, 49, (1994), 2099.
- 10.- P. Reinhardt, B. A. Hess. *Physical Review B*, 50, (1994), 12015.
- 11.- G. Charlton, P. B. Howes, C. L. Nicklin, P. Steadman, J. S. G. Taylor, C. A. Muryn, S. P. Harte, J. Mercer, R. McGrath, D. Norman, T. S. Turner, G. Thornton. *Physical Review Letters*, 78, (1997), 495.
- 12.- K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono, H. Hattori. *New Solid Acids and Bases. Their Catalytic Properties*. Elsevier, (1989).
- 13.- K. Arata. *Advances in Catalysis*, 37, (1990), 165.
- 14.- T. Yamaguchi. *Applied Catalysis*, 61, (1990), 1.
- 15.- R. S. Drago, N. Kob. *J. Phys. Chem. B* , 101, (1997), 3360.
- 16.- H. H. Kung. *Transition Metal Oxides: Surface Chemistry and Catalysis*. Elsevier, (1989).
- 17.- V. E. Henrich. *Rep. Prog. Physics* , 48, (1985), 1481.

- 18.- Podloucky, S. C. Steineman. *New. J. Chem.* , 16, (1992), 1139.
- 19.- A. Shultz, W. Jang, W. M. Hetherington III, D. R Baer, L. Q. Wang, M. H. Engelhard. *Surface Science*, 339, (1995), 114.
- 20.-A. Azoulay, N. Shamir, E. Fromm, M. H. Mintz. *Surface Science*, 370 (1997) 1.
- 21.- P. Zschack, J. B. Cohen Y. W. Chung. *Surface Science*, 262, (1992), 395.
- 22.- S. Fischer, A. W. Munz, K. D. Schierbaum, W. Göpel. *Surface Science*, 337, (1995), 17.
- 23.- P. W. Murray, N. G. Gordon, G. Thornton. *Physical Review B*, 51, (1995), 10989.
- 24.- J. Purton, D. W. Bullet, P. M. Oliver, S. C. Parker. *Surface Science*, 336, (1995), 166.
- 25.- V. E. Henrich, R. L. Kurtz. *Physical Review B*, 23, (1981), 6280.
- 26.- J. Goniakowski, M. Gillan. *Surface Science*, 350, (1996), 145.
- 27.- P. J. D. Lindan, N. M. Harrison, J. M. Holender, M. J. Gillan, M. C. Payne. *Chemical Physics Letters*, 261, (1996), 246.
- 28.- Y. Yanagisawa, T. Sumimoto. *Applied Physics Letters*, 64, (1994), 3343.
- 29.- M. C. Torquemada, J. L. Segovia, E. Román. *Surface Science*, 337, (1995), 31.
- 30.- H. Kobayashi M. Yamaguchi. *Surface Science*, 214, (1989), 466.
- 31.-A. Markovits, J. Ahdjoudj, C. Minot. *Surface Science*, 365, (1996), 649.
- 32.- J. R. Sambrano, J. Andrés, A. Beltrán, F. R. Sensato, E. R. Leite, F. M. L. G. Stamato, E. Longo. *International Journal of Quantum Chemistry*, 65, (1997), 625.
- 33.- R. Heise, R. Courths. *Surface Science*, 331-333, (1995), 1460.
- 34.- H. Onishi, T. Aruga, Ch. Egawa, Y. Iwasawa. *Surface Science*, 193, (1988), 33
- 35.- K. D. Schierbaum, et al, *Surface Science* , 345, (1996), 261.
- 36.- H. Onishi, T. Aruga, Ch. Egawa, Y. Iwasawa. *Surface Science*, 199, (1988), 54.

- 37.- D. R. Warburton, D. Purdie, C. A. Muryn, K. Prabhakaran, P. L. Wincott, G. Thornton. *Surface Science*, 269/270, (1992), 305.
- 38.- D. A. Ward, E. I. Ko. *Journal of Catalysis*, 150, (1994), 18.
- 39.- B. A. Morrow, R. A. Mc Farlane, M. Lion, J. C. Lavalley. *Journal of Catalysis*, 107, (1987), 232.
- 40.- L. M. Kustov, V. B. Kazansky, F. Figueras, D. Tichit. *Journal of Catalysis*, 150, (1994), 143.
- 41.- M. Benaissa, J. G. Santiesteban, G. Diaz, C. D. Chang, M. José-Yacamán. *Journal of Catalysis*, 161, (1996), 694.
- 42.- R. G. Parr, W. Yang. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, (1989).
- 43.- J. P. Perdew, A. Zunger. *Physical Review B*, 23, (1981), 5048.
- 44.- J. Ireta Moreno, Tesis de maestría UAM-I (1995) México.
- 45.- A. Rappe. *ab initio* theoretical studies of transition-metal, molecular and photonic band-gap materials, Massachusetts Institute of Technology, (1992).
- 46.- A. Rappe, K. Rabe, E. Kaxiras, J. D. Joannopoulos. *Physical Review B*, 41, (1981), 1227.
- 47.- L. Kleinman, D. M. Bylander. *Physical Review Letters*, 48, (1982), 1425.