



Universidad Técnica Particular de Loja
Escuela de Ingeniería Química

**Estudio DFT de la eliminación
catalítica de CO₂ por formación de
carbonatos sobre una superficie
(110) pura y modificada de TiO₂**

Jorge Eduardo Ontaneda Rojas

*Proyecto de fin de carrera previo a la obtención del título de
Ingeniero Químico*

Directora: Ph. D. Silvia González Pérez

Loja, marzo de 2011

Cesión de derechos:

Yo, Jorge Eduardo Ontaneda Rojas, declaro ser autor del presente trabajo y eximo expresamente a la Universidad Técnica Particular de Loja y a sus representantes legales de posibles reclamos o acciones legales.

Adicionalmente declaro conocer y aceptar la disposición del Art. 67 del Estatuto Orgánico de la Universidad Técnica Particular de Loja que su parte pertinente textualmente dice: “Forman parte del patrimonio de la Universidad la propiedad intelectual de investigaciones, trabajos científicos o técnicos y tesis de grado que se realicen a través, o con el apoyo financiero, académico o institucional (operativo) de la universidad”.

Jorge E. Ontaneda R.

Certificación:

Ph. D. Silvia González Pérez

DIRECTORA DE TESIS

CERTIFICA:

Que el presente trabajo de investigación, titulado “Estudio DFT de la eliminación catalítica de CO₂ por formación de carbonatos sobre una superficie (110) pura y modificada de TiO₂”, realizado por Jorge Eduardo Ontaneda Rojas, ha sido cuidadosamente revisado, por lo que he podido constatar que cumple con todos los requisitos de fondo y de forma establecidos por la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Técnica Particular de Loja, por lo que autorizo su presentación.

Loja, marzo de 2011

Ph. D. Silvia González P.

DIRECTORA DE TESIS

Autoría:

Las ideas, resultados, conclusiones y recomendaciones del presente trabajo son de exclusiva responsabilidad de su autor.

Jorge Eduardo Ontaneda Rojas

Agradecimientos:

Este trabajo de investigación ha sido producto de extensos días de dedicación, los mismos que han sido los más gratificantes de mi vida estudiantil. Gracias al presente es que he podido conocer personas maravillosas, las cuales me hicieron ver a este mundo como un lugar en el que delante del ser humano todavía resulta ser un mundo de fantasía. Y al terminar la presente investigación, me he dado cuenta que aquello no hubiese sido posible si en el transcurso de su ejecución, no hubiese recibido el apoyo de muchas personas maravillosas, que de una u otra manera, han sido un pilar importante en el desarrollo del presente trabajo.

Agradezco antes que nada a Dios, por estar conmigo en cada paso que doy, por fortalecer mi corazón e iluminar mi mente y por haber puesto en mi camino a aquellas personas que han sido mi soporte y compañía durante todo el periodo de estudio. Agradezco ese algo mejor, que me ha tenido planeado. ¡Gracias Padre Mío!

Agradezco a mi pequeño hogar, mi hija Daniela y mi esposa Joana por ser las personas con las que compartido los momentos más inolvidables de mi vida, porque en su compañía las cosas malas se convierten en buenas, la tristeza se transforma en alegría y la soledad no existe. Su apoyo ha sido vital para estar donde estoy ahora.

Quiero agradecer hoy y siempre a mi familia, porque está claro que si no fuese por el esfuerzo realizado por ellos, mis estudios de licenciatura no hubiesen sido posibles. A mis padres Bolívar y Digna, mis hermanos Fabián y Pablo, por el ánimo, apoyo y alegría que me brindan, me dan la fortaleza necesaria para seguir adelante.

Agradezco a mis eternos amigos del colegio, en especial a Ricardo, Julia, José, María Cristina, Jhuliana, Patricia, Daniel, Napoleón, Sergio, Andrés, Diego, Fernando, Manuel; quienes brindaron y me brindan todo el apoyo, colaboración y cariño sin ningún interés. Son las personas por las cuales hoy por hoy puedo afirmar que pesar del tiempo desde nuestra graduación como bachilleres, nuestra amistad ha permanecido intacta en el tiempo.

De igual manera mi más sincero agradecimiento a mis compañeros de carrera, que en todo este tiempo hemos ido ganando batallas para alcanzar nuestras metas. A mis eternos amigos de batalla Carlos, Galo; Rodrigo, Freddy; demostrando que en nuestro contexto saber es querer poder.

Un agradecimiento muy pero muy especial a mi directora de tesis, la Ph. D. Silvia González, por haberme permitido conocer este maravilloso campo de la ciencia, no sabe el

inmenso acontecimiento que esto ha causado en vida. Siempre le estaré agradecido por haberme devuelto esas ganas de planear metas, de mirar atrás y aceptar que Dios siempre nos tiene algo mejor en nuestra vida que lo que nuestra mente nos permite ver. ¡Muchas gracias!

Agradezco a ese pequeño grupo humano, quienes hemos hecho el Grupo de Fisicoquímica de Materiales del IQA, que sin sus aportes no hubiese sido posible la presente. Al Ph. D. Arvids Stashans por unir al grupo; Richard por ayudarnos a comprender lo que hacemos con “palabras entendibles”.

Y por último pero no menos importante un agradecimiento especial al Dr. Ricardo Grau-Crespo por sus agudas observaciones, no sólo para la realización de la presente investigación, sino más bien para ser una mejor persona como esposo, amigo y alentarme a seguir siendo curiosos de la ciencia. Al Instituto de Química Teórica Computacional de la Facultad de Química de la Universidad de Barcelona y al CESCA, por las horas de cálculo concedidas.

Dedicatoria:

A mi hija, esposa, padres, hermanos y amigos.

Presentación:**Fin del trabajo de investigación:**

Aportar conocimiento teórico y sistemático sobre la formación de carbonatos a partir de la oxidación de CO_2 en superficies de TiO_2 , y proponer una forma de eliminación de CO_2 en base a los resultados obtenidos, que pueden utilizarse para un posible diseño de un proceso catalítico que conlleve a la transformación de este gas mediante el uso de superficies de rutilo (TiO_2).

Propósito del trabajo de investigación:

Desarrollar un mecanismo teórico que describa la formación de carbonatos a partir de la oxidación catalítica de CO_2 mediante el uso de superficies de TiO_2 .

Componentes del trabajo de Investigación:

- Obtener carbonatos a partir de la oxidación de CO_2 en la superficie de rutilo TiO_2 no modificada.
- Obtener carbonatos a partir de la oxidación de CO_2 en la superficie de rutilo TiO_2 modificada con calcio.

DFT study of catalytic CO₂ elimination by formation of carbonates on pure and modified (110) TiO₂ surface

Jorge Ontaneda, Silvia González*

Instituto de Química Aplicada, Universidad Técnica Particular de Loja, San Cayetano Alto, Loja, Ecuador.

Abstract.-

A systematic DFT study of the oxidation of CO₂ on TiO₂-rutile pure and Ca-modified (110) surfaces was carried out using a periodic supercell approach. The surface model used for this study presents a termination in Ti-O layer, which is very reactive for the CO₂ adsorption and formation of carbonates. The active sites for this purpose are the anions which are present in the surface, in that case the CO₂ molecule has to be oriented parallel with respect to the TiO₂ surface, favouring the C-O bond. Calculated properties demonstrate that the adsorption of CO₂ over these surfaces could lead to the carbonate and calcium carbonate formation, respectively, being in both cases exothermic processes.

This surface is also reactive towards the CO₂ dissociation into CO+O when the molecule is oriented perpendicular and is placed in an O-bridge or Ti-bridge sites, in this case the oxygen atom of the CO₂ interacts directly on these sites. This is also possible when the molecule interacts with an O-vacancy under the same circumstances. Unfortunately, both catalytic reactions are more favourable than formation of carbonates.

Key words: *CO₂ adsorption, formation of carbonates, formation of calcium carbonate.*

Estudio DFT de la eliminación catalítica de CO₂ por la formación de carbonatos sobre una superficie (110) pura y modificada de TiO₂

Jorge Ontaneda, Silvia González*

Instituto de Química Aplicada, Universidad Técnica Particular de Loja, San Cayetano Alto, Loja, Ecuador.

Resumen.-

Un estudio sistemático DFT de la oxidación de CO₂ sobre una superficie (110) pura y modificada con Ca de TiO₂-rutilo fue llevada a cabo bajo la aproximación de supercelda periódica. El modelo de superficie usado en este estudio presenta una capa de átomos terminada en Ti-O, la cual es muy reactiva hacia la adsorción de CO₂ y formación de carbonatos. Los sitios activos para este propósito son los aniones presentes en la superficie, en los cuales, la molécula de CO₂ debe orientarse paralelamente con respecto a la superficie del óxido, favoreciendo el enlace C-O. Las propiedades calculadas demuestran que la adsorción de CO₂ sobre estas superficies puede conducir a la formación de carbonatos y carbonato de calcio respectivamente, siendo ambos casos procesos exotérmicos.

Esta superficie también es reactiva hacia la disociación de CO₂ en CO+O, cuando la molécula es orientada perpendicularmente y es ubicada sobre un puente de Ti o un puente de O; en el que el átomo de oxígeno del CO₂ interactúa directamente con estos sitios. Esto también es posible si la molécula interactúa con una vacante de oxígeno bajo las mismas circunstancias. Desafortunadamente, ambas reacciones catalíticas son más favorables que la formación de carbonatos.

Palabras clave: *adsorción de CO₂, formación de carbonatos, formación de carbonato de calcio.*

ÍNDICE GENERAL

Introducción	11
Antecedentes	13

I. FUNDAMENTOS TEÓRICOS Y METODOLOGÍA

1. La catálisis heterogénea.....	16
1.1 Clasificación de las reacciones catalíticas.....	17
1.2 Teoría de la catálisis heterogénea	18
1.3 Mecanismo general de la catálisis heterogénea.....	19
1.4 Adsorción en superficies	19
1.5 Tipos de adsorción	20
1.6 Importancia de los estudios teóricos en la catálisis heterogénea	21
2. Fundamentos químico-cuánticos	22
2.1 La Teoría del Funcional de la Densidad	24
2.2 Funcionales de intercambio y correlación.....	26
2.2.1 LDA, aproximación local de la densidad	26
2.2.2 GGA, aproximación de gradiente generalizado.....	27
2.2.3 Funcionales híbridos.....	27
2.2.4 Meta-GGA.....	28
2.3 DFT dependiente del tiempo	28
2.4 Pseudopotenciales y método PAW.....	28
2.5 Funciones de onda periódica	29
2.6 Procesos iterativos para cálculos DFT	31
2.7 Código computacional empleado: VASP.....	31
2.7.1 Parámetros computacionales	32
2.8 Modelos de superficie.....	33
2.8.1 Modelos utilizados.....	34

II. DISCUSIÓN DE RESULTADOS, CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

3. Resultados.....	37
3.1 Formación de carbonatos	40
3.2 Formación de carbonato de calcio.....	43

3.3 Disociación de la molécula de CO ₂ : formación de CO	46
CONCLUSIONES.....	49
RECOMENDACIONES.....	50
BIBLIOGRAFÍA	51

Introducción

La presencia del dióxido de carbono en la atmósfera es necesaria para la vida en nuestro planeta debido a su participación en la fotosíntesis, que es el proceso químico más importante en la naturaleza [1]. Sin embargo el exceso de este gas, al parecer es uno de los principales responsables del efecto invernadero. Si bien puede surgir a partir de ciertas manifestaciones de la naturaleza (fuentes naturales), más bien su concentración se ha incrementado en la atmósfera debido a los diferentes procesos productivos del hombre (fuentes antropogénicas), que anualmente liberan millones de toneladas de CO_2 a la atmósfera, de las cuales la mayor fuente de emisión es el uso de combustibles fósiles [2].

El poder de depuración de la naturaleza no parece ser suficiente con esta problemática [3]. Por ello, una preocupación actual se centra en eliminar este gas de la atmósfera [4]. Se han propuesto muchas alternativas para este fin, siendo una de ellas, mediante el uso de catalizadores especialmente de superficies de óxidos metálicos, debido a su amplio rango de aplicaciones en adsorción y catálisis. La idea es fijar el CO_2 en dichas superficies para producir otras moléculas termodinámicamente estables e inofensivas. Esta tecnología permitiría la ejecución de procesos y de combustión más limpios [5].

Existen algunos estudios experimentales sobre la oxidación de CO_2 a carbonatos mediante catalizadores [6], además de estudios teóricos de la actividad para esta reacción en superficies de óxido de titanio (TiO_2), en particular sus estructuras de anatasa y rutilo, puro y modificado con metales.

Dentro de este marco, el presente proyecto de investigación propone determinar la actividad de diferentes modelos de superficies de TiO_2 para la adsorción de CO_2 y la formación de carbonatos, a través de métodos químico-cuánticos.

La primera parte de esta memoria está dedicada a los fundamentos teóricos de la presente investigación, así como a la descripción de los modelos periódicos y parámetros computacionales empleados. En un primer capítulo se describe los aspectos más relevantes de la catálisis heterogénea, por su aplicación en la presente investigación. En un segundo capítulo, se describen las bases de la Teoría del Funcional de Densidad, como una herramienta mecano-cuántica para efectuar estudios teóricos de sólidos. Conforme se describe la teoría de estos estudios, se ha descrito la metodología de diseño de estructuras y los parámetros de cálculo empleados.

En la segunda parte, se muestran los resultados y sus análisis, los cuales se discuten con respecto a otros autores, así mismo se presentan las conclusiones y recomendaciones de la presente investigación. Antes de discutir los resultados se ha hecho una breve síntesis de la investigación, así como una breve descripción de los aspectos relevantes que es necesario considerar para su análisis. Finalmente, se indican los resultados obtenidos en el estudio de modelación cuántica, para la obtención de carbonatos tras la adsorción de dióxido de carbono en una superficie de TiO_2 en su estructura cristalina de rutilo, con las respectivas conclusiones y recomendaciones para un futuro, que se aportan tras el análisis de los resultados.

Antecedentes

La adsorción de CO₂ sobre óxidos metálicos ha sido tema de estudio de algunas investigaciones experimentales y teóricas [7,8]. Los estudios realizados por Schneider con CaO indican que el CO₂ es preferentemente adsorbido sobre un oxígeno presente en la superficie formando un carbonato [9]. Pacchioni ha llevado a cabo cálculos *ab-initio* sobre clústeres de MgO, de los que concluye que la fisorción de CO₂ puede ser debido a las interacciones Coulómbicas de esta molécula con iones de Mg²⁺ y O²⁻ presentes en la superficie [10]. Otros óxidos han sido estudiados por su actividad para la adsorción de CO₂, en tales estudios, los autores suponen que la actividad catalítica de los óxidos metálicos para la adsorción de CO₂ puede ser atribuida al carácter básico o ácido de estas superficies; tomando en consideración el carácter ácido del CO₂, la fuerza de atracción con la superficies de los óxidos se incrementa con la basicidad de los mismos. Por tanto la afinidad de esta molécula entre los varios óxidos metálicos es como sigue: óxidos metálicos básicos (MgO, CaO) > óxidos metálicos anfóteros (Al₂O₃, TiO₂, MnO) > óxidos ácidos (SiO₂) [11-13].

Dentro de la variedad de óxidos metálicos, el TiO₂ es uno de los más estudiados, principalmente por su rol como soporte para catalizadores metálicos, como por sus propiedades foto y electro catalíticas; lo que lo constituye como un sistema modelo para cualquier nueva técnica [14,15]. Muchos de estos estudios tratan sobre la adsorción de CO₂ en superficies de rutilo y anatasa, los mismos que sugieren que la adsorción de CO₂ puede deberse a su estructura electrónica y a irregularidades o defectos en su superficie. La naturaleza de los defectos de la superficie de TiO₂ está bien explicada por Diebold [14].

Estudios experimentales recientes sobre la actividad foto-catalítica de TiO₂ demuestran su actividad química para la formación de carbonatos sobre Cu(I)/TiO₂, el cual aparentemente es muy reactivo para adsorber CO₂ y CO a temperatura ambiente, formando otras especies como carboxilatos y bicarbonatos [6]. Funk realizó un estudio en una superficie (110) de rutilo-TiO₂ con el fin de determinar el efecto de las vacancias de oxígeno en la adsorción de CO₂ utilizando el método de dispersión de haces moleculares, en el que se sugiere que la adsorción de CO₂ decrece con el incrementos de estos defectos y se incrementa con la pre-exposición de oxígeno [16].

Markovits presentó dos modelos teóricos para la adsorción de CO₂ en rutilo: un modelo polimérico y otro de *slab*. Este estudio revela que el mejor modo de adsorción de CO₂ sobre rutilo corresponde al CO₂ orientado perpendicularmente, interactuando el

oxígeno de la molécula con un átomo insaturado de titanio, por lo que se atribuye la alta reactividad de la superficie (110) del TiO_2 -rutilo al carácter ácido de los cationes insaturados. Según este mismo estudio la energía de adsorción es de 79.5 kJ/mol (para el modelo de polímero) y 151.0 kJ/mol (para el modelo de *slab*). Cabe resaltar que en estos estudios, se habla de la posible formación de especies de CO_3^{2-} , a partir de la molécula de CO_2 y un átomo de oxígeno de la superficie de rutilo: para ello el CO_2 deber orientarse paralelamente a la superficie favoreciendo el enlace C-O, aunque esta interacción es débil, pues involucra una energía de adsorción de 26.4 kJ/mol ; ya que al parecer el átomo de oxígeno no es lo suficientemente básico para adsorber CO_2 [17].

Takashi realizó estudios de la interacción de CO_2 con un modelo de clúster de la superficie (110) de rutilo, en los cuales probó que la transferencia de carga es la que más contribuye a la energía total de estabilización, por lo que la introducción de elementos con menor electronegatividad que el titanio (por ejemplo un catión como el Ca, Mg, Na o K), incrementaría el flujo de carga de la superficie a la molécula, lo cual estabilizaría a esta última [18].

En el caso de la anatasa, los estudios realizados para la adsorción de CO_2 indican que se dan en sitios ácidos que corresponden a centros de titanio y la adsorción de CO_2 es acompañada por la formación de CO_3^{2-} [19], esta conclusión está en acuerdo con los estudios hechos por Tanaka y White [20].

Se pueden citar otros estudios de la adsorción de CO_2 sobre superficies de TiO_2 [21-24], varios de los cuales han obtenido la formación de carbonatos. Por lo que surge la pregunta ¿Qué factores intervienen y favorecen la adsorción de CO_2 y la formación de CO_3^{2-} en el rutilo? Y tomando la conclusión a la que llegó Takashi, y si en la superficie de TiO_2 se introdujera átomos de Ca ¿se formaría carbonato de calcio como producto? Es así que en la presente tesis se estudia la formación de carbonatos sobre una superficie de rutilo, introduciendo impurezas de Ca a fin de obtener CaCO_3 como producto de la adsorción de CO_2 , y aunque el rutilo y la anatasa presentan actividad catalítica hacia la adsorción CO_2 , en la presente tesis se ha estudiado el rutilo como sistema modelo, que es un sistema frecuentemente usado para estudios experimentales y teóricos [14].

PARTE I

Fundamentos Teóricos y Metodología

Capítulo 1

La catálisis heterogénea

La velocidad de algunas reacciones químicas cambia con la presencia de ciertas sustancias, las mismas que no se consumen durante la reacción, Berzelius en 1836 acuñó el término catálisis para este fenómeno [25], y tales sustancias se las conoce con el nombre de *catalizadores* [26]. Por definición, un catalizador es una *sustancia*, el calor o la luz pueden ayudar a activar una reacción, pero no son catalizadores [27]. La catálisis ha permitido en las últimas décadas optimizar procesos industriales, modificar temperaturas de operación, reducir los tiempos de producción, orientar la reacción hacia la obtención de determinado producto y disminuir la inversión en reactivos y la cantidad de desechos generados. Por otra parte, ha contribuido a la solución de muchos problemas ambientales.

Los parámetros que determinan la eficiencia de acción de un catalizador son la actividad, la selectividad y la estabilidad.

- La actividad de un catalizador es la propiedad de modificar en miles o hasta millones de veces la velocidad de una reacción química.
- La selectividad del catalizador, se refiere a la capacidad del catalizador de orientar hacia determinados productos la reacción catalizada.
- La estabilidad de un catalizador hace referencia a mantener su vida útil; ya que durante la reacción puede perder su actividad por diversos factores: adsorción de sustancias que lo envenenan (tal es el caso de la presencia de azufre en catalizadores de Pt durante la reformación catalítica en la refinación de petróleo), desgaste mecánico, o la acumulación de impurezas que inhiben su actividad.

Un catalizador puede tener una composición altamente compleja, sin embargo se pueden distinguir tres componentes básicos: la fase activa, el soporte y el promotor.

- La fase activa es directamente responsable de la actividad catalítica, de la transformación química. Cuando se habla de la fase activa, se habla del catalizador en sí.

- El soporte es la parte responsable de dispersar, estabilizar y proporcionar mejores propiedades mecánicas a la fase activa. Es la matriz sobre la que se deposita la misma y permite optimizar sus propiedades catalíticas.
- El promotor es la sustancia que incorporada a la fase activa o al soporte en pequeñas cantidades, permite mejorar las características de un catalizador ya sea en su función de actividad, de selectividad o estabilidad [28].

La función de los catalizadores es modificar la *energía de activación* de los reactivos, la cual al disminuir o aumentar, provoca el aumento de la *velocidad de reacción* o viceversa. La reacción debe ser, naturalmente, termodinámicamente posible. Al influir directamente en la energía de activación, el catalizador permite un mecanismo de reacción diferente al que se llevaría a cabo cuando sólo están presentes los reactivos. Esto se debe principalmente a que, el catalizador provoca la formación de compuestos intermedios de menor energía que permite a los reactivos sobrepasar la barrera energética con mayor facilidad [29].

1.1 Clasificación de las reacciones catalíticas

Conforme al número y tipo de fases implicadas en el sistema reaccionante, se pueden agrupar en tres grandes grupos: catálisis enzimática, homogénea y heterogénea.

En la catálisis enzimática, el catalizador es una sustancia orgánica de naturaleza proteica llamada enzima, un ejemplo es la ureasa. Muchas de ellas incorporan en su estructura iones metálicos como Fe, Co, Mn, Zn, etc. Éstas se encuentran en la naturaleza, en el interior de los sistemas animales y vegetales, catalizando casi todas las reacciones que ocurren en su organismo. Su mecanismo es complicado y desconocido; aunque se supone que la molécula que juega el papel de reactivo, llamada sustrato, al aproximarse a una enzima se une a una parte determinada de la misma, justamente donde la reacción va a tener lugar. Probablemente existan cientos de miles en la naturaleza, cuya estructura es muy compleja, aunque se sabe con certeza que son altamente selectivas y sólo son activas en condiciones de pH y temperatura muy específicas; lo que evidentemente asegura su correcto funcionamiento dentro de los seres vivos [30].

En una reacción catalítica homogénea, los reactivos, productos y el catalizador están presentes en una misma fase. En este grupo también se incluyen los casos en el que uno de los reactivos es gas y el otro es líquido, puesto que el reactivo gaseoso se disuelve y la reacción se lleva a cabo en el seno del líquido, y no en la interfase gas-líquido. En este tipo de catálisis se tiene un acceso más fácil al mecanismo de reacción, por lo que consecuentemente se tiene un mejor dominio del proceso catalítico. Otras ventajas

importantes son la escasa posibilidad de envenenamiento y la posibilidad de obtener altos rendimientos y productos de alta pureza. Aunque uno de los inconvenientes que presenta es el inconveniente de separar el catalizador del medio reaccionante, lo que representa un costo adicional en procesos industriales. Finalmente, el último impulso que han dado los complejos organometálicos a la catálisis homogénea ha sido decisivo en su aplicación industrial a gran escala, como la carbonilación de olefinas para la obtención de ácido acético [31].

En el caso de la catálisis heterogénea, el catalizador se encuentra en una fase diferente a la de los reactivos, por lo general en fase sólida, de manera que la reacción se lleva a cabo en la superficie de contacto con el catalizador, y el fluido circundante contiene las sustancias que reaccionan y los productos formados (en fase gaseosa o líquida). Desde sus inicios, la catálisis heterogénea ha sido considerada como una disciplina empírica, pues los primeros descubrimientos de catalizadores fueron producto de ensayo-error. A pesar de ello, a partir de los años setenta del siglo XX el estudio de este fenómeno se ha consolidado como una ciencia dentro de la física y la química. Al ser este el tipo de catálisis de interés en la presente tesis, se abordarán los aspectos más importantes de su fundamento.

1.2 Teoría de la catálisis heterogénea

En la *catálisis heterogénea* el fenómeno catalítico está relacionado con las propiedades químicas de la superficie del catalizador, siendo por supuesto estas propiedades superficiales un reflejo de la química del sólido. Pero ¿qué factores son los que otorgan estas propiedades superficiales a un sólido para que pueda ser utilizado como catalizador? Antes que nada, el hecho de que un material reordene sus enlaces para romper y generar nuevos enlaces entre las moléculas que lo rodean, no es trivial, los átomos de la superficie sólida sufren un reestructuramiento geométrico y una redistribución en su densidad de carga, cuando se forma el enlace de superficie con las sustancias adsorbidas. Así mismo, los átomos o moléculas adsorbidas sufren cambios en su estructura electrónica debido a esta interacción.

Actualmente son dos los factores que podrían explicar las propiedades superficiales de los sólidos. El primero, el factor geométrico, propuesto por H. S. Taylor, explica que la reacción catalítica sólo se lleva a cabo en algunos lugares específicos llamados *sitios activos* [32]. Esta teoría postula que para que se efectúe el efecto catalítico, debe existir un acoplamiento geométrico entre los átomos de los reactivos y los sitios activos del catalizador. El segundo factor, propuesto por Volkenstein, denominado teoría electrónica,

manifiesta que la disponibilidad de electrones controlar la reacción y, la actividad, depende de la dificultad de ceder o atraer electrones desde y hacia la superficie [26].

1.3 Mecanismo general de la catálisis heterogénea

Es generalmente aceptado que las reacciones de este tipo transcurren, al menos, según estas cinco etapas:

1. Difusión de las moléculas reaccionantes de la fase fluida hacia la superficie del catalizador.
2. Adsorción de las moléculas reaccionantes en la superficie del catalizador.
3. Reacción en la superficie catalítica.
4. Desorción de los productos de la superficie catalítica.
5. Difusión de los productos hacia el seno de la fase fluida.

Los pasos determinantes del mecanismo son los correspondientes a las etapas 2, 3 y 4, debido a que son los que tienen mayores energías de activación. En superficies en donde la adsorción es rápida, la etapa 3, que comprende la formación y rompimiento de enlaces, es el paso limitante para la reacción catalítica: es el paso más lento en el mecanismo de reacción del fenómeno catalítico.

1.4 La adsorción en superficies

En el estudio de la catálisis heterogénea, se ha demostrado que la reacción tiene lugar sobre la superficie del catalizador, y que el proceso de adsorción es fundamental [27]. Es común en la superficie de todos los sólidos la propiedad de fijar o adsorber moléculas, átomos, o iones, pues los átomos de la superficie poseen una o más valencias libres. El número y tipo de estas valencias depende de la estructura del sólido y del corte del cristal para formar la superficie. Cualquier átomo que se localice en la superficie posee un número de vecinos diferente al que tenía en forma de cristal y experimenta un conjunto de fuerzas no balanceadas. Esta situación conduce al fenómeno de energía libre superficial, comparable con la tensión superficial de los líquidos, aunque con mayor fuerza. Si una molécula o átomo con afinidad hacia estas valencias libres se acerca lo suficiente, se producirá un rearrreglo electrónico entre ellos, tal como sucede en una reacción química. En este sistema, a la superficie se le denomina *sustrato*, y a la sustancia adsorbida, *adsorbato*.

La fuerza de los enlaces formados en el sistema dependerá de su afinidad electrónica. Considerando esto, es importante recomendar que la afinidad que pueda tener el

catalizador hacia un adsorbato de interés, no deba ser tan grande que impida el curso de la reacción. Esto se debe a que si el catalizador adsorbe un compuesto con demasiada fuerza, puede inhibir su actividad al quedar envenenada la superficie, puesto que los adsorbatos que permanecen adheridos a la superficie, eliminan sitios activos.

1.5 Tipos de adsorción

Dependiendo de la fuerza del enlace formado entre el sustrato y el adsorbato, se distinguen dos tipos de adsorción.

La adsorción química o *quimisorción*, la fuerza de interacción entre las moléculas adsorbidas y la superficie es lo suficientemente fuerte como para considerarse un auténtico enlace químico e involucra energías de enlace mayores a 20 kJ/mol e incluso llegar a ser de cientos de kJ/mol . Por ejemplo, el oxígeno diatómico se adsorbe en varios metales con una fuerza de alrededor de 500 kJ/mol . Algunas de las características importantes de la quimisorción son:

- Hay especificidad, sólo algunos sitios superficiales quimisorben ciertas moléculas.
- Hay una interacción de los estados electrónicos del adsorbato (gas) y del sustrato (sólido), lo que se traduce en la formación de un verdadero enlace químico.
- Como consecuencia de la reacción química superficial (rompimiento y formación de enlaces) hay energía involucrada en el proceso.
- La quimisorción requiere del suministro de una cierta cantidad de energía para iniciar el proceso (energía de activación), es decir, es un proceso activado no espontáneo.

El otro tipo es la adsorción física o *fisorción*. Se caracteriza principalmente por no haber rearrreglo electrónico en el sistema. En la interacción entre una molécula o un átomo y la superficie sólo intervienen fuerzas de tipo Van der Waals, fuerzas de London o parecidas. En este tipo de adsorción, se pueden formar multicapas, es decir que se forman una o más capas de adsorbato sobre la primera monocapa formada sobre la superficie. Las energías de enlace involucradas oscilan entre 0 y 20 kJ/mol [27,33,34].

La quimisorción y fisorción normalmente se estudian midiendo, de forma directa o indirecta, el recubrimiento de una superficie en función de la temperatura. La variable recubrimiento se define como la fracción decimal de posiciones posibles en la superficie ocupada con una molécula o átomo de gas adsorbida en ella. La cobertura se representa por medio de la letra griega θ y varía entre 0 (en el caso de no haber cobertura) y 1 (para

una monocapa de cobertura). Las energías de interacción normalmente se reportan como calores de adsorción [34].

1.6 Importancia de los estudios teóricos en la catálisis heterogénea

La catálisis heterogénea es un fenómeno asociado con la topología de la superficie y su estructura electrónica. Estas características superficiales permiten la adsorción de moléculas o átomos circundantes. Es importante por tanto, caracterizar los sitios de adsorción de una superficie para un posible catalizador. Esta caracterización implica el estudio de su geometría (planos expuestos, posición cristalográfica, etc.) y su naturaleza química (clase de átomos que lo forman, carácter ácido-básico, electronegatividad, etc.).

Es así pues que, los estudios teóricos de modelación de sistemas catalíticos buscan caracterizar estos sitios activos, su mecanismo de reacción, configuración electrónica y más. Así mismo, las posibles consecuencias de defectos, dopantes e impurezas, en un catalizador para el posible mejoramiento en su actividad catalítica. En fin, estos estudios teóricos contribuyen sustancialmente para la búsqueda de nuevos catalizadores, no como una disciplina empírica, sino como parte de la ciencia de superficies [35,36].

Capítulo 2

Fundamentos químico-cuánticos

Los métodos químico-cuánticos, sean *ab-initio* o semi-empíricos, se basan en la resolución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (2.1) [37]. Para tal efecto, se emplea el operador Hamiltoniano (\hat{H}) no relativista (2.2), que incluye tanto las aportaciones cinéticas (T) de electrones, con coordenadas r , como las de los núcleos atómicos, con coordenadas R ; además de las interacciones potenciales existentes entre dichas partículas (V).

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

$$\hat{H}(r, R) \equiv \hat{T}(\dot{r}) + \hat{T}(\dot{R}) + \hat{V}(r) + \hat{V}(R) + \hat{V}(r, R) \quad (2.2)$$

Los sistemas polielectrónicos se caracterizan por tener una gran cantidad de electrones interactuando, por ello la ecuación (2.2) no tiene solución analítica conocida para estos sistemas (para sistemas mono-electrónicos si existe). Para acercarse a la solución de estos sistemas, es necesario incluir aproximaciones. Una de ellas es la *aproximación de Born-Oppenheimer* [38], que radica en desacoplar el movimiento de los electrones y núcleos, fundamentándose en que la masa relativa de los núcleos es muy superior a la de los electrones. De esta manera la energía cinética de los electrones no depende del movimiento de los núcleos, pues es posible suponer que los núcleos se mueven mucho más lentamente que los electrones, de tal manera que el movimiento de un electrón puede aproximarse como si los núcleos estuvieran inmóviles. Esto permite separar la energía del sistema (E_{total}) en la energía de los núcleos ($E_{nuclear}$) y de los electrones (E_{electr}):

$$E_{total} = E_{nuclear} + E_{electr} \quad (2.3)$$

Esta aproximación permite tratar la repulsión entre núcleos como una constante para una determinada configuración nuclear.

$$E_{nuclear} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.4)$$

Así pues el problema se reduce considerablemente a resolver el Hamiltoniano electrónico (\hat{H}_{electr}), y la función de onda depende sólo paramétricamente de las posiciones de los núcleos atómicos.

$$\hat{H}_{electr} \equiv \hat{T}_e + V_{ee} + V_{Ne} \quad (2.5)$$

A pesar de esta importante simplificación, el problema sigue siendo complejo, pues el obstáculo llegado a este punto es la imposibilidad de encontrar la solución exacta a la ecuación de Schrödinger para un sistema polielectrónico, debido a las interacciones instantáneas electrón-electrón. Los electrones se repelen entre sí debido a la interacción Coulómbica entre sus cargas. La antisimetría (debido a la naturaleza fermiónica de los electrones) produce una separación espacial entre electrones que tienen el mismo espín, por lo que conlleva a reducir la energía Coulómbica del sistema electrónico. Esta reducción energética es la que se conoce como *energía de intercambio*. Así mismo, la energía Coulómbica puede ser reducida por la separación espacial de electrones con diferente espín, con el costo de incrementar la energía cinética de los electrones. En cambio a ésta se la conoce como *energía de correlación* [39].

Los movimientos de los electrones no son independientes entre sí, están *correlacionados*. El método Hartree-Fock es el primero en incluir el efecto de intercambio, con los determinantes de Slater, por lo que los métodos *post-HF* se centraron en incluir en alguna medida la correlación entre electrones de diferente espín, ya sea con métodos perturbativos o variacionales. Sin embargo, es extremadamente difícil incluir la energía de correlación, aún para unos cuantos átomos.

Los métodos basados en la Mecánica Cuántica, permiten aproximarse a la solución de los sistemas polielectrónicos. Estos métodos pueden agruparse en dos tipos:

- Por una parte están los basados en la obtención de la función de onda, como el método Hartree-Fock (*HF*) con el cual se inició la ciencia llamado química teórica cuántica y computacional [40-46].
- Y por otra parte, los basados en el cálculo de la densidad electrónica, la DFT (por sus siglas en inglés, *Density Functional Theory*), que obtienen la energía teniendo como variable básica a la densidad electrónica, de forma que la energía se expresa como un funcional de la densidad [47-49].

Debido a que los métodos basados en la función de onda han sido cuidadosamente explicados en la literatura especializada, en adelante se presenta sólo una revisión breve sobre la DFT, que es la utilizada para el tratamiento de los sistemas de estudio en la presente tesis.

2.1 La Teoría del Funcional de la Densidad

La base de la Teoría del Funcional de la Densidad radica en la idea de que la energía del estado fundamental de un sistema polielectrónico dado, puede determinarse a partir de la *densidad electrónica* en lugar de usar la función de onda que describe al sistema. La DFT supone una gran ventaja en términos computacionales, como una alternativa a la resolución de la energía de un sistema usando la función de onda puesto que en la práctica los cálculos de sistemas complejos son más accesibles, aunque cabe señalar que la idea de expresar la energía de un sistema en términos de la densidad electrónica ha estado presente desde los inicios de la Mecánica Cuántica, principalmente en el estudio de la física del estado sólido, con los trabajos de Thomas, Fermi, Dirac y Wigner [50].

Hohenberg y Kohn [51] postularon que el potencial externo (o un múltiplo suyo) es un funcional único de la densidad electrónica del estado fundamental de un sistema electrónico no degenerado. De este teorema se deriva que la energía del estado fundamental del sistema puede ser obtenida a partir de la densidad electrónica del estado fundamental. Es decir, la energía puede escribirse como un funcional de la densidad, la cual a su vez, es función de la posición de cada partícula del sistema.

$$E_{total} = E_{nuclear} + E_{electr}[\rho(r)] \quad (2.6)$$

Además plantearon la existencia de un funcional E_{electr} que toma su valor mínimo para la densidad de carga electrónica correcta, correspondiente a un sistema de N electrones dentro de un potencial externo V_{ext} . Ese valor mínimo corresponde a la energía del estado fundamental.

La implementación práctica de estos teoremas fue hecha posteriormente por Kohn y Sham [52], quienes formularon la energía de un sistema de partículas interactuantes en términos de un sistema de partículas independientes, por medio de un funcional único, cuya forma es la siguiente:

$$E_{electr}[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + E_{xc}[\rho(r)] \quad (2.7)$$

De donde T_s es la energía cinética del sistema (considerado como un sistema de partículas independientes), V_{ext} es el potencial externo al que están sujetos los electrones (interacción electrón-núcleo), el tercer término corresponde a la interacción electrostática entre cada par de electrones y E_{xc} es la energía de intercambio y correlación, obtenida como el funcional de intercambio y correlación. Con el aporte de Kohn y Sham, fue posible transformar una ecuación de $3N$ variables en un conjunto de $3N$ ecuaciones mono-electrónicas auto-consistentes. El funcional para un conjunto de estados electrónicos doblemente ocupados Ψ_i tiene la forma:

$$E[\{\Psi_i\}] = 2 \sum_i \int \Psi_i \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \right] \nabla^2 \Psi_i dr + \int V_{Ne}(r) \rho(r) dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} dr dr' + E_{xc}[\rho(r)] + V_N(\{R\}) \quad (2.8)$$

Donde V_{Ne} es la interacción Coulómbica entre los núcleos y electrones, $E_{xc}[\rho(r)]$ es el funcional de intercambio y correlación y $\rho(r)$ es la densidad electrónica, dada por:

$$\rho(r) = 2 \sum_i |\Psi_i(r)|^2 \quad (2.9)$$

Para obtener la energía del sistema es necesario determinar el conjunto de funciones de onda Ψ_i que minimice el funcional de la energía Kohn-Sham, el cual está dado por las soluciones auto-consistentes a las ecuaciones de Kohn-Sham:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{Ne}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \right] \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (2.10)$$

Donde Ψ_i es la función de onda del estado electrónico i , ε_i es el valor propio Kohn-Sham y V_H es el potencial electrónico de Hartree, dado por la siguiente ecuación:

$$V_H(r) = \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' \quad (2.11)$$

V_{xc} es el potencial de intercambio y correlación y está dado formalmente por la derivada del funcional de intercambio y correlación:

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (2.12)$$

A pesar de ello, el desconocimiento de la forma exacta del funcional de intercambio y correlación, obliga a emplear funcionales modelo dentro de alguna aproximación para expresarlo.

2.2 Funcionales de intercambio y correlación

El funcional de intercambio y correlación es la clave para el correcto uso de la DFT. Es por eso que el desarrollo de funcionales que describan estos efectos ha sido y continúa siendo de suma importancia dentro de la química computacional. Cabe hacer notar que no se conoce un solo funcional y que los funcionales propuestos hasta la fecha tienen deficiencias, el más típico es la auto-interacción electrónica dentro del funcional de intercambio y correlación.

A pesar de ello, la disponibilidad de funcionales en los diferentes programas computacionales ha permitido realizar descripciones razonablemente buenas de varios sistemas de interés. Actualmente se desarrollan cientos de estudios teóricos con DFT, inclusive muchos de esos trabajos han ayudado a diseñar trabajos experimentales, pues sus predicciones son bastante precisas [38].

Existen diferentes aproximaciones en torno a esta teoría, en adelante se mencionan las más representativas:

2.2.1 LDA, aproximación local de la densidad

La aproximación local de la densidad (LDA, *Local Density Approximation*), es el método más simple para describir la energía de intercambio y correlación. Dentro de esta aproximación la energía de intercambio y correlación depende localmente de la densidad, la cual no varía con la posición. Para ello la densidad se iguala con un gas electrónico hipotético, uniforme, neutro e ideal (llamado sistema *Jellium*, del que se conoce el funcional de intercambio y correlación). Esto permite ignorar cambios de densidad electrónica debido a su inhomogeneidad. Por tanto, se asume que un electrón del sistema real y un electrón del sistema hipotético tienen igual energía de intercambio y correlación [53].

El formalismo matemático es el siguiente:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(r) [\rho(r)] dr \quad (2.13)$$

En el cual, el intercambio y la correlación pueden ser expresados en forma de contribuciones independientes:

$$\varepsilon_{xc}[\rho(r)] = \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)] \quad (2.14)$$

La expresión para el intercambio es la siguiente:

$$\varepsilon_x[\rho(r)] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho(r)^{1/3} \quad (2.15)$$

Para sistemas abiertos, se utiliza la llamada aproximación local de la densidad de espín (LSDA, *Local Spin-Density Approximation*), que es matemáticamente equivalente a lo expuesto anteriormente aunque teniendo dos funciones de densidad electrónica para los electrones de espín α y los de espín β .

A pesar de su simplicidad da buenos resultados con metales cristalinos (al ser semejantes a los sistemas *Jellium*), provee buenas constantes de red y las distancias de enlace concuerdan muy bien con las experimentales. Aunque falla al intentar describir, incluso cualitativamente, sistemas fuertemente correlacionados como por ejemplo óxidos magnéticos.

2.2.2 GGA, aproximación de gradiente generalizado

La aproximación de gradiente generalizado (GGA, *Generalized Gradient Approximation*) [54], en contraste con el LDA, supone que la energía de intercambio y correlación no es un efecto local, depende exclusivamente del valor de la densidad electrónica en cada punto. La GGA introduce en su formalismo un gradiente de densidad, es decir variaciones de la densidad alrededor de cada punto. Se trata por tanto de una aproximación semilocal:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int f(\rho(r), \nabla\rho(r)) dr \quad (2.16)$$

Para algunas propiedades los funcionales GGA dan mejores resultados que los LDA, en particular para geometrías moleculares y energías del estado fundamental, aunque para otras no representan una mejora sustancial. También es conocido el problema de sobreestimar distancias de enlace.

2.2.3 Funcionales híbridos

Se presentan una variedad de funcionales híbridos, los cuales son el resultado de la combinación de una parte de intercambio y otra de correlación, las cuales han sido propuestas por separado. Se definen como una combinación lineal de términos de intercambio *HF*, local y gradiente-correctado. Algunos de ellos tienen parámetros semi-empíricos. Por ejemplo la parte de correlación del funcional B3LYP; para muchos teóricos es la mejor combinación existente. Se han definido una variedad de funcionales híbridos,

entre los que se puede mencionar a los funcionales B3PW91, B1B95, B1B96, K2-BVWN, etc. Algunos autores manifiestan que los funcionales híbridos parecen describir de la mejor forma una gran cantidad de sistemas DFT [38].

2.2.4 Meta-GGA

Estos funcionales añaden la densidad de energía cinética, o lo que es lo mismo, proponen que el funcional de correlación e intercambio depende también de la Laplaciana (segunda derivada) de la densidad. En general éstos no presentan una gran mejora con respecto a los GGA, incluso fallan al tratar con sistemas periódicos, al ser numéricamente inestables, con la salvedad del funcional meta-GGA de Perdew del año 1999, que ha demostrado funcionar sensiblemente bien tanto para sistemas periódicos como aislados.

2.3 DFT dependiente del tiempo

La Teoría del Funcional de la Densidad fue planteado como un método para tratar solamente sistemas en el estado fundamental, sin embargo la necesidad de tratar sistemas excitados (y otros fenómenos físicos dependientes del tiempo) hizo surgir una modificación de esta teoría: DFT dependiente del tiempo (TD-DFT, *Time Dependent DFT*). En 1984 Runge y Gross publican la generalización del teorema de Hohenberg y Kohn para el caso dependiente del tiempo, bajo condiciones suficientemente generales. Lo que sentó las bases para el desarrollo y la aplicación de la TD-DFT [55-57].

2.4 Pseudopotenciales y método PAW

Representar a todos los electrones de un sistema dado es sinónimo de un coste computacional muy elevado. Una propuesta para subsanar esta dificultad es mediante el uso de *pseudopotenciales*, que se basan en la idea de que no todos los electrones tienen igual comportamiento. Los electrones más internos, o del *core*, experimentan una fuerte atracción hacia el núcleo atómico, por lo que no participan en enlaces químicos. Al contrario, la fuerza que ejerce el núcleo sobre los electrones de valencia es menor, y al ser los más externos son los directamente responsables de los fenómenos químicos. De esta manera, se puede sustituir el fuerte potencial nuclear y los electrones del *core* por un pseudopotencial más suave que actúa sobre *pseudofunciones* de onda. El resultado final es que se consigue ahorrar considerablemente la extensión del grupo de funciones base, porque sólo se describen los electrones de valencia y no los electrones del *core*.

El proyector de ondas aumentadas (PAW, *Projector Augmented Wave*) [58,59] es el pseudopotencial utilizado en la presente tesis. Existen otros, como los conservantes de la norma [60] y los ultrasuaves [61]. El método PAW combina diferentes funciones de onda para cada región del átomo. La región de valencia, se resuelve usando una función de onda suavizada, expandida sobre todo el espacio llamada pseudofunción de onda, la cual no presenta nodos. La región del *core*, se resuelve restando ondas parciales a la pseudofunción, eliminando la región sin nodos de la misma. Se impone que la función de onda de ambas regiones coincida en valor y derivada en el punto de tránsito entre regiones. Por último, se incorpora la parte nodal de la función de onda completa, obtenida con un método *ab-initio*.

El éxito del método PAW se debe a que el pseudopotencial siendo de bajo coste computacional, incluye una descripción de los electrones del *core*, asemejándolo a un cálculo con todos los electrones.

2.5 Funciones de onda periódicas

La solución mecano-cuántica exacta de un sólido es de suma complejidad, debido a que un sistema de estas características puede considerarse como un número infinito de núcleos atómicos ordenados (con sus respectivos electrones) con cierta periodicidad. Por otra parte, su función de onda se puede representar con una combinación de *funciones de base*, y debido a que la precisión de la misma aumenta con el número de estas funciones, se espera que la función de onda exacta esté construida con un número infinito de funciones de base.

Sin embargo, la periodicidad de los sólidos permite aplicar ciertas simplificaciones para su descripción, considerando una pequeña porción del sólido, la *celda unitaria* que al repetirse infinitamente forma al sólido macroscópico. Aprovechando esta propiedad singular, se simplifica el estudio de dichos sólidos resolviendo la ecuación de Schrödinger sólo para los átomos de la celda unitaria, bajo la condición de que la función de onda (o densidad electrónica, según sea el caso) tenga la periodicidad de la celda, por tanto al aplicar el operador de traslación sobre la celda unitaria se replica en todas las direcciones, representando todo el sólido.

Para este caso se puede aplicar el *teorema de Bloch* [62], el cual propone que cada función de onda electrónica se exprese como el producto de dos funciones: una que es una *onda plana*, y otra que tiene la periodicidad intrínseca de la celda:

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} f_i(\mathbf{r}) \quad (2.17)$$

La primera parte de la ecuación (2.17) es una onda plana con vector de onda k , y $f_i(r)$ es la función periódica, que se puede expandir usando funciones de base compuestas de un conjunto de ondas planas, cuyos vectores de onda G son recíprocos a los vectores de la red directa.

$$f_i(r) = \sum_G c_{i,G} e^{iGr} \quad (2.18)$$

Combinando las ecuaciones (2.17) y (2.18) se obtiene una expresión en la que la función de onda se escribe como una suma de ondas planas:

$$\Psi_i(r) = \sum_G c_{i,k+G} e^{i(k+G)r} \quad (2.19)$$

Es necesario indicar que cada onda plana está caracterizada por una energía cinética concreta $|k+G|^2 (\hbar^2/2m)$. Añadido este punto, hay que destacar dos cosas importantes:

1. El uso del *espacio recíproco* es un artificio matemático útil cuando se trabaja con sistemas periódicos. La descripción de la celda primitiva se puede realizar estudiando su correspondiente celda primitiva del espacio recíproco (primera zona de Brillouin). Siendo así, se puede aprovechar elementos de simetría de la zona de Brillouin, considerando que los valores propios de los *vectores de onda* k cercano en el espacio son básicamente iguales, por lo tanto sólo es necesario resolver el sistema con un número discreto de vectores de onda k , también llamados *puntos- k* (*k-points*).
2. En principio, las ondas planas con energía cinética pequeña son, por lo general, más importantes que aquellas con energía cinética grande. Por lo tanto, se puede definir un límite para la base de ondas planas, tomando en cuenta sólo aquellas que tienen energía cinética menor que un cierto valor de energía, *energía de corte* (*cutoff energy*). De esta manera se pueden elegir las ondas planas que representan mejor al sistema, definiendo un límite para su energía cinética, teniendo así una base finita de funciones de base.

Es importante definir una correcta energía de corte para limitar la cantidad de ondas planas, así mismo como calcular con suficientes puntos- k del espacio recíproco; hasta observar convergencia en un observable sensible, como la energía. El compromiso entre precisión y costo computacional es un factor a considerar.

2.6 Procesos iterativos para cálculos DFT

El procedimiento de los cálculos DFT requiere una estimación de prueba de la densidad de carga electrónica, desde el cual el potencial de Hartree y el potencial de intercambio-correlación son calculados. Estos procedimientos computacionales, son similares en todos los paquetes computacionales, los cuales se esquematizan brevemente en la figura 1.

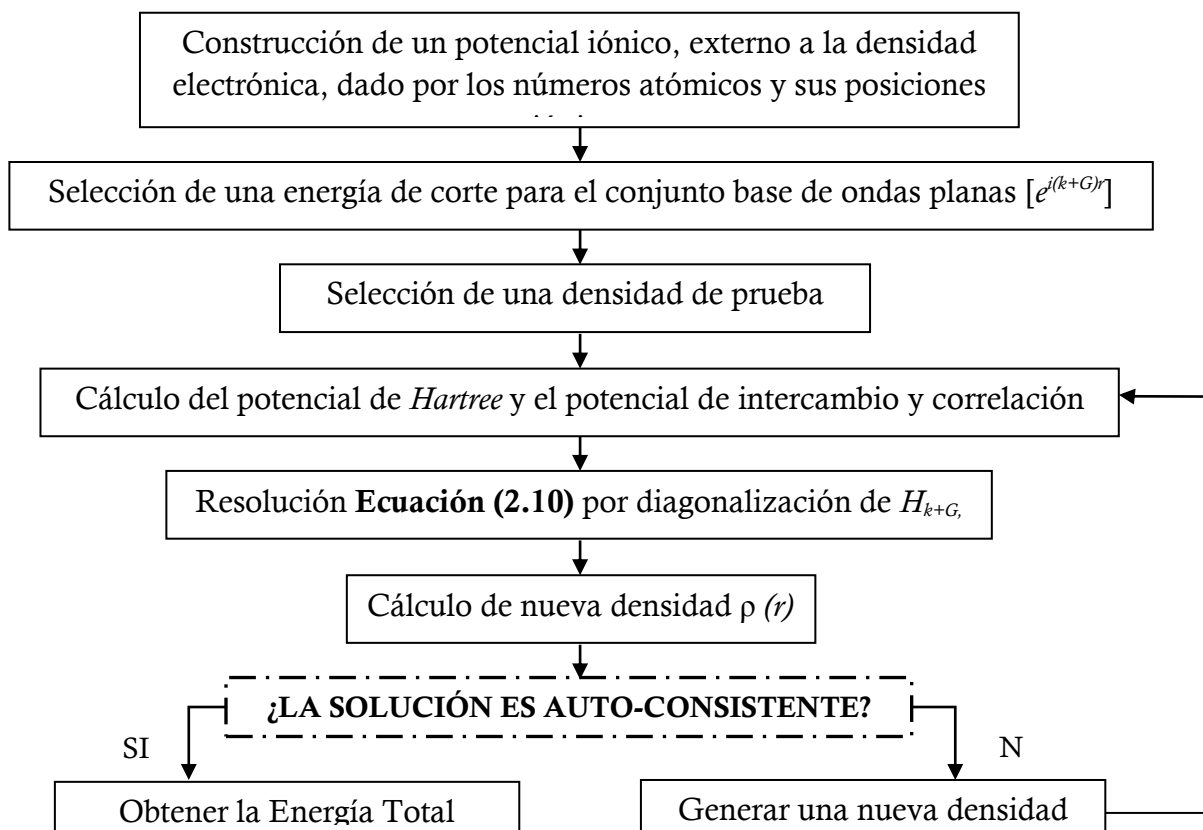


Fig. 1. Diagrama de flujo describiendo el procedimiento computacional para el cálculo de la energía total de un sólido.

2.7 Código computacional empleado: VASP

En la actualidad, existen algunos paquetes computacionales en la que se implementa la DFT. Los cálculos correspondientes de la presente tesis se han realizado mediante el código VASP (*Vienna Ab initio Simulation Package*) [63-66], el cual posee las siguientes características:

- Permite realizar cálculos mecano-cuánticos *ab-initio* a través del uso de ondas planas y pseudopotenciales.

- Permite resolver las ecuaciones de Kohn-Sham (2.10) de forma iterativa, utilizando funcionales de intercambio y correlación tipo LDA y GGA.
- Maneja librerías de pseudopotenciales *ultrasoft*, PAW-LDA y PAW-GGA.
- Permite cálculos espín-polarizados, semi-relativistas, relativistas, magnetismo no-colinear, aproximación LDA (GGA)+U para sistemas correlacionados.
- Permite generar las rejillas de Mohkhorst-Pack [67].
- Es aplicable a sistemas cristalinos, superficies y moléculas.
- Permite cálculos de energías totales, fuerzas en cada núcleo y frecuencias de vibración.
- Utiliza esquemas de diagonalización de matriz iterativos rápidos (RMM-DIIS, Davidson, etc.).
- Permite realizar dinámica molecular *ab-initio*.

Información más completa, así como la guía del programa puede ser revisada en la referencia [68].

2.7.1 Parámetros computacionales

Para la presente investigación, las energías de intercambio y correlación han sido estimadas usando el funcional propuesto por Perdew y Wang en el año 1991 (PW91) [69], dentro de la aproximación de gradiente generalizado (GGA) [54], el cual se ha elegido porque varios sistemas similares a los de la presente tesis, fueron tratados con este funcional.

Solamente fueron consideradas ondas planas con una energía cinética por debajo de 415 eV, ya que considerando aquellas con una energía cinética por debajo de 420 eV disminuye la energía de adsorción en 2.3 kJ/mol. Para representar el efecto del núcleo y de los electrones del *core* sobre los electrones de valencia, se usaron los pseudopotenciales PAW-PW91. Solo el punto-*k* *gamma* en la primera zona de Brillouin fue considerado para muestrear la energía, puesto que el uso de una malla de 3x3x3 puntos-*k* disminuye la energía de adsorción en 8.2 kJ/mol. La geometría de optimización fue calculada usando un algoritmo de gradiente conjugado con un criterio de energía de 0.0001 eV asegurando que las fuerzas en los átomos sean menor de 0.04 eV/Å, mientras que el algoritmo RMM-DIIS fue usado para realizar la optimización electrónica. Las frecuencias armónicas vibracionales fueron obtenidas a través de un esquema de diferenciación finita, considerando únicamente las fuerzas que actúan sobre cada núcleo de la molécula en las tres coordenadas espaciales, con un criterio de fuerza en los átomos menor de 0.01 eV/Å.

La energía de interacción fue calculada usando la siguiente expresión:

$$\Delta E = E_{supercelda} - E_{slab} - E_{molécula}$$

Donde ΔE representa la energía de interacción, que puede ser en este caso de adsorción o disociación, según el caso; $E_{supercelda}$ es la energía del modelo de TiO_2 propuesto en interacción con el CO_2 , E_{slab} es la energía del modelo de la estructura TiO_2 sola; y $E_{molécula}$ es la energía del CO_2 sólo. Se ha tomado la consideración de que un valor negativo indica que el proceso es exotérmico y espontáneo. Para la visualización de las estructuras de interés se usó el programa VMD (versión 1.8.7) [70].

Los cálculos fueron hechos bajo el modelo de *capa cerrada* en virtud del bajo costo computacional, por otra parte el objetivo de esta investigación es explorar la actividad de los diferentes sitios para adsorber CO_2 , no determinar comparativamente las energías exactas de interacción. En todo caso, los resultados con capa cerrada se han contrastado con el modelo de *capa abierta*, y los resultados indican el mismo efecto observado en los modelos de capa cerrada. Por tanto utilizar el modelo de capa abierta no supone una mayor precisión con respecto al de capa cerrada, a pesar del costo computacional más elevado.

2.8 Modelos de superficie

El estudio de las superficies de sólidos se puede realizar mediante el modelo llamado *slab*, el cual representa un corte del material sólido. El modelo de *slab* se construye a partir de la celda unitaria del sólido, aumentando el *espacio vacío* en la dirección del plano de interés. Esto por dos razones: se permite que los átomos de la primera capa tengan las mismas características que los átomos de una superficie real; y, evita interacciones entre un *slab* y su réplica en la dirección del vacío. Un vacío de 10 Å es un valor razonable para la mayoría de los sistemas, aunque se debe probar si por el hecho de incrementarlo, hay cambios en la energía, por ejemplo.

El modelo de *slab* implica tener una serie de capas atómicas, suficientes como para que haya una correcta descripción de las propiedades electrónicas de la superficie así como del seno del sólido, por lo que es importante considerar el número de capas atómicas, y asegurar la convergencia con un observable sensible, como puede ser por ejemplo la energía superficial. El conjunto de capas atómicas que conforman el modelo más el espacio vacío es lo que se denomina *supercelda*.

Aunque al ser una estructura ideal, un *slab* no representa los defectos propios de una superficie real, pues esta tiene dislocaciones, bordes y esquinas. Y precisamente los átomos de estos sitios suelen ser los más activos para interactuar con otros sistemas, aunque por otra parte, permiten el estudio de las propiedades de largo alcance, como el nivel de Fermi, las constantes elásticas, el efecto del recubrimiento y la energía de quimisorción; y facilitan la descripción de materiales que tienen superficies perfectas, obtenidas cortando un cristal y en condiciones controladas.

2.8.1 Modelos utilizados

La adsorción de CO₂ sobre superficies (110) de rutilo se estudió usando el modelo periódico de *slab*, dentro de la aproximación de supercelda. Se escogió la superficie (110) de rutilo-TiO₂ por ser la más estable y con bastante actividad catalítica [71]. Para construir las estructuras de interés se usó el software Accelrys Materials Studio 4.4 [72], aprovechando su potencial para el diseño de estructuras y moléculas, así como su amplia base de datos optimizada para un gran número de compuestos. Los parámetros de red del cristal de rutilo utilizados en los cálculos son los experimentales, sin embargo, al optimizarlos teóricamente usando una celda unitaria tetragonal estequiométrica con 6 átomos, se obtuvo que los parámetros calculados son comparables a los datos experimentales [73] (entre paréntesis): 4.596 (4.594) Å y 2.961 (2.959) Å, para $a=b$ y c respectivamente. Para optimizar la dimensión de la celda, se varió el volumen, manteniendo la relación c/a constante. El uso de un número de 11x11x11 puntos- k fueron suficientes para obtener convergencia de los parámetros de red y la energía.

El modelo de *slab* empleado consiste de (3x2) celdas primitivas de la superficie (110), de 66 átomos en total (42 oxígenos y 24 titanios), con 5 capas atómicas de grosor y 12 Å de espacio vacío ubicado en la dirección normal a la superficie. Se probaron dos cortes, uno con átomos de O en la primera capa (considerando la primera capa como la que estará en contacto con el adsorbato) y otro corte con átomos de Ti y O en la misma, que según los resultados obtenidos es el corte más activo para la formación de carbonatos. Las dimensiones de la supercelda son de 8.88 x 12.99 x 16.52 Å. En la figura 2 (izquierda) se muestra a detalle la representación de la supercelda de TiO₂ considerada. Se ha relajado sólo la primera capa, en virtud del coste computacional y principalmente debido a que la reorganización atómica es más significativa en la misma, lo que convenientemente permite evitar relajar átomos que están por debajo de ella. Como consecuencia de la relajación, los átomos de titanio de la capa superior tienden a internarse hacia el *bulk*, desplazándose alrededor de 0.05 Å; en cambio los átomos de oxígeno tienden a alejarse de la superficie, aproximadamente una distancia de 0.44 Å (ver figura 2).

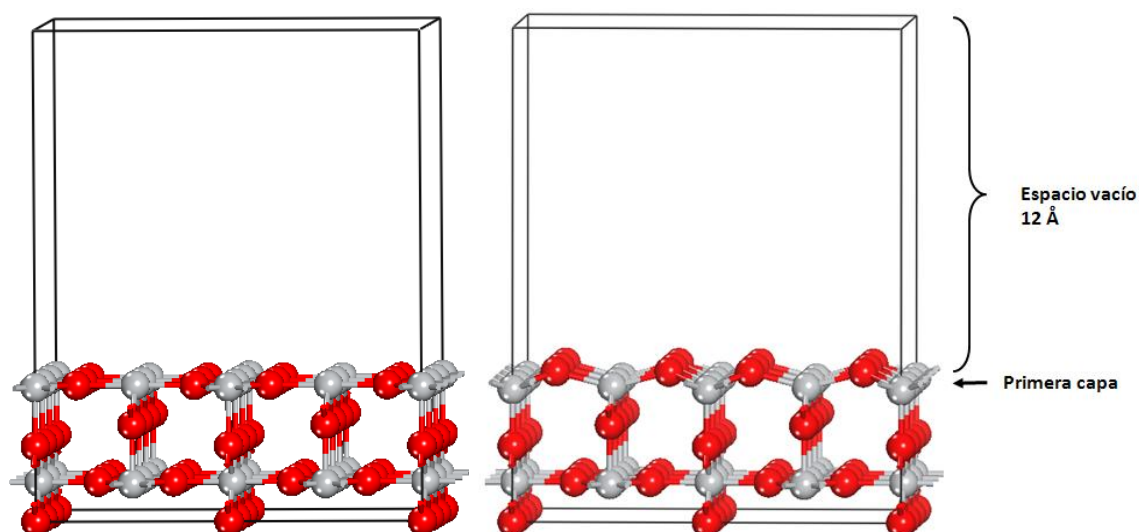


Fig. 2. Representación de la supercelda de TiO_2 considerada para el presente estudio, la imagen de la izquierda es el modelo de la superficie sin relajar. Las esferas rojas representan a los átomos de O de la superficie y las esferas grises los átomos de Ti. Se ha relajado únicamente la primera capa atómica. Nótese los desplazamientos de los átomos superficiales, como consecuencia de la relajación (imagen de la derecha).

El modelo considerado se eligió como suficiente para la exploración de sitios activos para la reacción propuesta, sin embargo se probó que con un modelo más grande no se obtienen diferencias considerables con respecto al modelo empleado. Así mismo también se comprobó que con un modelo estequiométrico, los resultados obtenidos son similares.

Para la molécula de CO_2 los mismos parámetros de la celda fueron considerados. El átomo de carbono fue fijado, permitiendo la relajación de los átomos de oxígeno y dejando libre el ángulo O-C-O. Con el espacio vacío de la celda se garantizó su no interacción con sus réplicas y permite comparar sus propiedades con respecto a la situación en la que interactúa con la superficie del óxido. Los parámetros geométricos obtenidos (1.175 \AA , \sphericalangle O-C-O 180°) son aceptables comparados con el experimental (1.162 \AA , \sphericalangle O-C-O de 180°) [74]. Una representación de la molécula de CO_2 se puede apreciar en la figura 3.

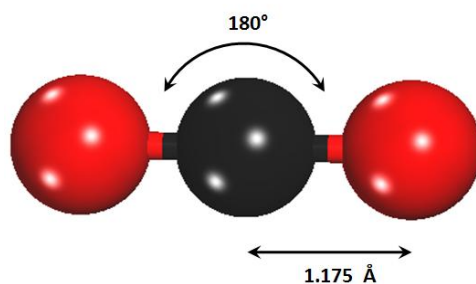


Fig. 3. Representación de la molécula de CO_2 considerada para el presente estudio, detallando su geometría optimizada. La esfera negra representa al carbono de la molécula.

PARTE II

***Discusión de resultados, conclusiones
y recomendaciones***

Capítulo 3

Resultados

El cambio climático es uno de los principales problemas que afecta actualmente el planeta, como consecuencia del efecto invernadero. Se cree que la presencia en exceso de CO_2 en la atmósfera, debido a la actividad humana a escala industrial y por el uso de combustibles fósiles, es uno de los responsables de este fenómeno [2].

Es por ello que una preocupación actual se centra en reducir de alguna forma su expulsión hacia la atmósfera. Una alternativa es mediante el uso de catalizadores, por el cual se podría fijar el CO_2 en la superficie catalítica y transformarlo químicamente en otras sustancias estables e inofensivas. Los óxidos metálicos han sido los más adecuados para este propósito, tanto en estudios experimentales como teóricos; haciendo un énfasis especial en el TiO_2 dada su actividad catalítica hacia el CO_2 [7, 8].

Estudios experimentales y teóricos sobre la interacción de estos sistemas, indican la posible obtención de CO_3^{2-} producto de la oxidación del CO_2 en la superficie de TiO_2 [16-18]. Desde un punto de vista químico y ambiental, este producto catalítico es inofensivo.

Por ello, en el presente proyecto de fin de carrera se investigó la interacción entre una superficie (110) de TiO_2 (en su estructura de rutilo) con una molécula de CO_2 , empleando un método químico-cuántico basado en la Teoría del Funcional de Densidad [47-49], con el principal objetivo de determinar los sitios teóricamente activos para oxidar el CO_2 y obtener un carbonato, como consecuencia de la conocida actividad catalítica de la superficie (110) de TiO_2 , en su forma cristalina de rutilo [14].

Para ello, se ha empleado la modelación periódica de *slab*, representando un corte de la superficie (110) de rutilo, usando el potencial de modelación químico-cuántica del software Accelrys Materials Studio 4.4 [72]. El modelo de *slab* empleado consiste, como se ha mencionado, de una celda (3x2) con 5 capas atómicas con la primera capa formada por Ti-O. El modelo empleado ha sido validado comparándolo con un modelo estequiométrico, con el cual se han obtenido resultados similares. Se ha empleado un espacio vacío de 12 Å en dirección normal a la superficie de interés. Las dimensiones de la supercelda son de 8.88 x 12.99 x 16.52 Å. Para la representación de la molécula de CO_2 se

consideraron los mismos parámetros anteriores, para facilitar su comparación con respecto a la molécula en interacción con el TiO_2 . Los cálculos periódicos DFT fueron hechos empleando el código computacional VASP [63-66]. Las energías de intercambio y correlación fueron descritas con el funcional PW91 [69], dentro de la aproximación de gradiente generalizado [54]. Sólo fueron consideradas ondas planas con una energía cinética por debajo de 415 eV. Para representar el efecto del núcleo y de los electrones del *core* sobre los electrones de valencia, se usaron los pseudopotenciales PAW-PW91. Solamente el punto-*k gamma* fue considerado para representar la primera zona de Brillouin.

La Mecánica Cuántica ha permitido comprender varios fenómenos, incluyendo los niveles de energía de átomos, enlaces iónicos y covalentes, e inclusive prediciendo el comportamiento de sólidos como metales o aislantes. La razón de estos éxitos es debido a que las propiedades físicas de un sistema atómico están íntimamente relacionadas con su estructura electrónica descrita por la Mecánica Cuántica. En el caso de estudio de fenómenos catalíticos usando métodos químico-cuánticos, los átomos que conforman el sustrato y el adsorbato son tratados como partículas con una configuración geométrica inicial que se optimiza iterativamente por medio de métodos matemáticos conforme a la energía calculada, usando su función de onda en la ecuación de Schrödinger o bien su densidad electrónica en el caso de métodos DFT. La energía mínima total obtenida de este cálculo es comparada con la calculada antes de la reorganización geométrica atómica.

Todo ello implica la búsqueda de estados estacionarios dentro de una hiper-superficie de energía potencial con respecto a $3N$ variables independientes. Un *estado estacionario* es una configuración geométrica tal que la derivada de la energía con respecto a todos los desplazamientos de los núcleos es cero. El proceso de determinar estados estacionarios es conocido como *optimización de geometría*. Para determinar estructuras moleculares por optimización de geometría es necesario calcular la primera derivada de la energía con respecto a todas las coordenadas atómicas. Pero un solo sistema puede representar muchas configuraciones moleculares, y cada configuración puede ser un mínimo local sobre la hiper-superficie de energía potencial creada a partir de la energía total como una función de las coordenadas de todos los núcleos. Un *mínimo local* es un estado estacionario donde cualquier desplazamiento conlleva a un incremento de energía. El mínimo local con el más bajo incremento de energía es llamado *mínimo global* y corresponde a la configuración más estable. Si sólo una coordenada de la configuración al cambiar conlleva a la reducción de la energía total, entonces el estado estacionario es una *estructura o estado de transición* y la coordenada es la coordenada de reacción.

Esta complejidad obliga a asegurar que los estados calculados son realmente estacionarios. Para ello se evalúa la segunda derivada, lo que permite predecir las *frecuencias de vibración*, lo cual a su vez permite caracterizar estados estacionarios. Las frecuencias son atribuidas a los *eigenvalores* (valores propios) de la matriz hessiana de la energía del estado estacionario, la misma que contiene segundas derivadas. Si los eigenvalores son todos positivos, entonces las frecuencias son todas reales y el estado estacionario es un mínimo local. Si un eigenvalor es negativo (una frecuencia imaginaria), entonces el estado estacionario es una estructura de transición. Si más de un eigenvalor es negativo, entonces el estado estacionario es un complejo más, y por lo general es de poco interés. Si se obtiene uno, es necesario redireccionar la búsqueda.

El análisis de las frecuencias de vibración de estados estacionarios, por tanto, confirma la existencia de un mínimo local o un estado de transición. También permite corregir las energías al punto cero, calcular propiedades macroscópicas del sistema, obtener en una primera aproximación de las constantes de reacción para un determinado proceso. Y algo muy importante, la caracterización teórica de un sistema se puede contrastar con valores experimentales, por ejemplo con los obtenidos con espectroscopia infrarroja (*IR*).

En el presente estudio cada estado estacionario ha sido caracterizado bajo estos criterios, que en lo posterior, validarán las discusiones en torno a los resultados obtenidos. Para ello, en el cálculo de la matriz hessiana, sólo las fuerzas que actúan sobre cada núcleo de la molécula de CO₂ en las tres coordenadas espaciales fueron incluidas y los átomos del sustrato fueron fijados en sus posiciones de equilibrio. Como en todos los casos los valores propios obtenidos a partir de la matriz hessiana fueron todos positivos, por tanto *los estados estacionarios obtenidos fueron caracterizados como mínimos locales*. Además, como la molécula es lineal, sólo se mencionan los cuatro modos normales de vibración.

Considerando los aspectos descritos, se ha estudiado la interacción entre la molécula de CO₂ sobre los diferentes modelos de superficies, la cual ha sido llevada a cabo colocando dicha molécula en un lado del *slab*, en diferentes sitios y orientaciones. Así mismo se ha considerado estudiar la influencia de vacancias tanto de oxígeno como de titanio. Y por último, la influencia de introducir impurezas de calcio en la superficie, para estudiar la factibilidad de obtener una molécula de carbonato de calcio.

En adelante, se procede a discutir los resultados obtenidos.

3.1 Formación de carbonatos

En la exploración de los diferentes sitios activos para la adsorción de CO_2 en el modelo de superficie (110) de rutilo, se obtuvo que un requisito indispensable para la adsorción es que la molécula esté orientada paralelamente, de tal manera que el carbono de la molécula se ubique sobre un átomo de oxígeno de la superficie (110) de rutilo- TiO_2 (imagen izquierda de la figura 4). La tabla 1 presenta los parámetros geométricos calculados y la energía de adsorción obtenida. Según estos datos, la configuración geométrica de molécula de CO_2 inicial (imagen izquierda de la figura 4) cambia, la distancia C-O de la molécula adsorbida no corresponde a un característico doble enlace C=O de una molécula de CO_2 estimado en 1.16 \AA y tampoco el ángulo O-C-O de 180° [74], más bien la geometría final es semejante a la de un carbonato (imagen derecha de la figura 4), por ejemplo un ion CO_3^{2-} de una molécula de la calcita que tiene una distancia de enlace C-O de 1.28 \AA y un ángulo O-C-O de 120° [72,75]. Este proceso catalítico involucra una energía de adsorción calculada en -77.2 kJ/mol , comparable con la estimada experimentalmente en -63.2 kJ/mol [76].

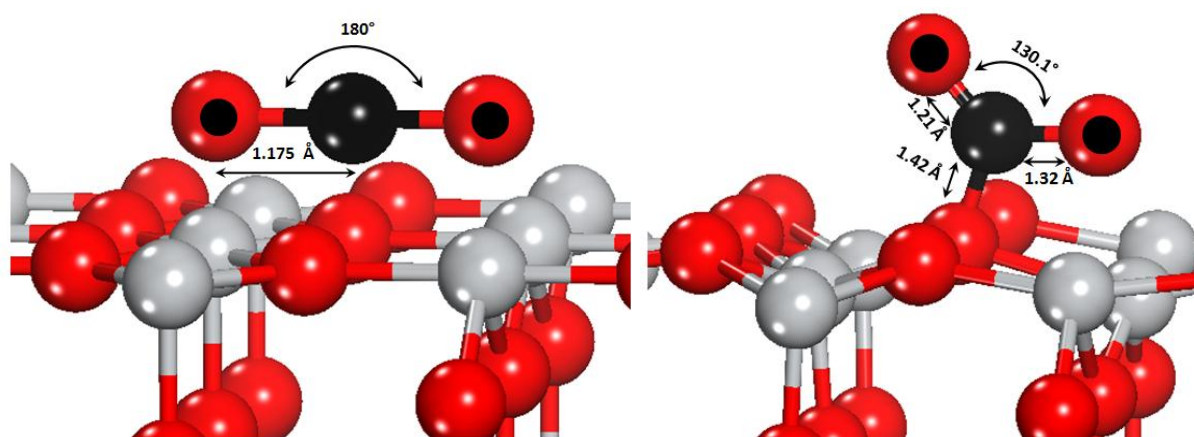


Fig. 4. Interacción de la molécula de CO_2 con la superficie de rutilo, su orientación paralela a la superficie es un requisito para la oxidación de la misma. Las esferas rojas marcadas corresponden a los oxígenos de la molécula. Izquierda: Interacción de la molécula de CO_2 con un O superficial vía C-O a fin de obtener una especie química en forma de carbonato. Derecha: Geometría final tras la oxidación de CO_2 .

Con el fin de determinar el efecto de vacancias en la superficie se modificó el modelo de rutilo generando una vacancia de oxígeno y de titanio. En el caso de una vacante de oxígeno se determinó una $E_{ads} = -78.3 \text{ kJ/mol}$, y en el caso de la vacante de titanio, una $E_{ads} = -111.2 \text{ kJ/mol}$, lo que significa una diferencia de 1.1 y 34 kJ/mol respectivamente con respecto a la superficie sin modificar. Al parecer la presencia de vacantes de oxígeno no modifica la energía de adsorción, a diferencia de la vacante de titanio que al parecer

estabiliza la molécula. En todo caso, los defectos no modifican la formación de la especie CO_3^{2-} . Más detalles de los datos obtenidos se resumen en la tabla 1.

Defecto superficial	$d_{\text{C-Omol1}}$ (Å)	$d_{\text{C-Omol2}}$ (Å)	$d_{\text{C-Osup}}$ (Å)	\angle (OCO)	E_{ads} (kJ/mol)
Sin modificaciones	1.21	1.32	1.42	130.1°	-77.2
Vacancia de O	1.26	1.29	1.36	129.5°	-78.3
Vacancia de Ti	1.20	1.39	1.37	125.8°	-111.2

Tabla 1. Propiedades calculadas en la adsorción de CO_2 en superficies puras. En la tabla, $d_{\text{C-Omol1}}$ y $d_{\text{C-Omol2}}$ corresponde a la distancia entre el carbono y los oxígenos del CO_2 , mientras que $d_{\text{C-Osup}}$ es la distancia entre el carbono y un oxígeno de la superficie. E_{ads} es la energía de adsorción.

En la tabla 2 se resume el cálculo de frecuencias vibracionales en los tres modelos de superficie considerados, en la que se presenta también una comparación de las frecuencias de la molécula libre con respecto a los datos experimentales, con los cuales guardan una buena aproximación [77]. El principal resultado de esta tabla es que, en todos los casos, las frecuencias de tensión asimétrica y simétrica del CO_2 adsorbido tienen una frecuencia considerablemente más baja que el valor de la fase gaseosa de la molécula, debido a que su adsorción sobre la superficie del óxido implica reducción de la libertad de movimiento de sus átomos; por otra parte, las frecuencias de flexión degeneradas cambian a estados no degenerados y a frecuencias de vibración más altas, lo que indica en este caso mayor libertad de movimiento atómico. Por tanto, las frecuencias vibracionales de la especie adsorbida indican que la naturaleza de la molécula ha cambiado.

CO_2 Exp. (cm^{-1})	CO_2 libre (cm^{-1})	CO_2/TiO_2 (cm^{-1})	CO_2/TiO_2 con Vac. O (cm^{-1})	CO_2/TiO_2 con Vac. Ti (cm^{-1})
2349 (T.A.)	2445	1780	1593	1823
1388 (T.S.)	1360	1163	1252	932
667 (F)	644	783	825	777
667 (F)	643	748	659	704

Tabla 2. Valores de las frecuencias vibracionales calculados de la molécula de CO_2 libre y adsorbida comparados con datos experimentales. Sólo se mencionan los 4 modos normales de vibración. En la tabla, con las siglas T.A. se indica el movimiento de tensión asimétrica, y con T. S. la tensión simétrica y F es el movimiento de flexión. Nótese los dos últimos modos normales doblemente degenerados de la molécula libre.

Conforme a los resultados analizados, uno de los átomos de oxígeno de la superficie es el sitio activo para la oxidación de CO_2 , lo cual es confirmado con los resultados del análisis de densidad de cargas de Bader de la tabla 3. Lo que indica que cada átomo de oxígeno puede ser un sitio activo para la adsorción de la molécula.

Defecto Superficial	Átomo	Q (inicial)	Q (final)	Q (final-inicial)
Sin modificación	C	0.00	0.00	0.00
	O _{mol1}	8.04	7.98	-0.06
	O _{mol2}	7.96	7.89	-0.07
	O _{interact.}	7.42	7.66	0.24
Con vacancia de O	C	0.00	0.00	0.00
	O _{mol1}	8.04	7.92	-0.12
	O _{mol2}	7.96	7.89	-0.07
	O _{interact.}	7.47	7.78	0.31
Con vacancia de Ti	C	0.00	0.00	0.00
	O _{mol1}	8.04	7.72	-0.32
	O _{mol2}	7.96	7.98	0.02
	O _{interact.}	7.29	7.81	0.52

Tabla 3. Análisis topológico de la densidad de carga de Bader. Se ha considerado incluir solamente las cargas de la molécula y las cargas del átomo de oxígeno interactuante; esto con el fin de probar la formación de un ión CO_3^{2-} . Valores positivos indican ganancia de densidad de carga electrónica y valores negativos, pérdida. Nótese los valores en negrita que indican ganancia de carga.

Los valores resumidos en la tabla 3 se pueden interpretar de la siguiente forma. Antes de la interacción catalítica, los átomos de oxígeno superficiales del óxido tienen deficiencia de electrones (alrededor de 0.58 unidades de carga electrónica), y por tanto, son susceptibles de recibir carga electrónica, lo que justamente sucede en la interacción del CO_2 con la superficie, en la cual hay una ganancia neta de la carga electrónica del oxígeno del TiO_2 , y por otra parte los átomos de oxígeno de la molécula, la pierden. De esta forma, la densidad electrónica de los tres átomos de oxígeno, dos de la molécula y uno de la superficie, se equilibra y su distribución entre los tres átomos es muy similar. Lo mencionado se corrobora con el perfil de la función ELF (*Electron Localization Function*), presentada en la figura 5, en la que se observa que la probabilidad de densidad electrónica es uniforme entre los tres átomos, lo que indica la formación de un enlace tipo covalente entre la molécula y el sustrato y por consiguiente confirma la formación de una especie química totalmente diferente a una molécula de CO_2 libre.

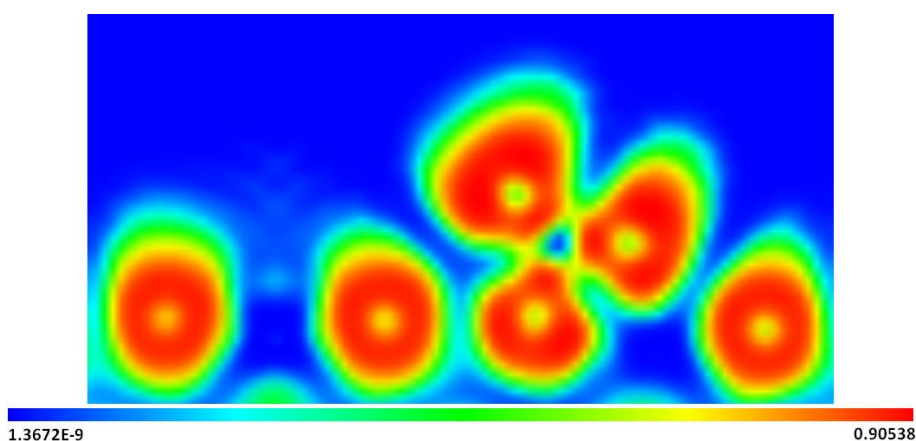


Fig. 5. Imagen de la función de la localización electrónica (ELF) de la adsorción de una molécula de CO_2 en una superficie (110) de rutilo.

Por ende es evidente que los parámetros geométricos obtenidos, efectivamente, describen a una estructura adsorbida más similar a un ión CO_3^{2-} que a una molécula de CO_2 . Las frecuencias vibracionales de la molécula adsorbida, junto con el análisis de población electrónica de Bader y la imagen de la ELF confirman la obtención de una especie en forma de carbonato tras la adsorción.

En fin para culminar este punto, se ha encontrado que para que haya adsorción de CO_2 sobre una superficie (110) de rutilo- TiO_2 en forma de CO_3^{2-} se debe favorecer al enlace entre un oxígeno superficial y el carbono, orientando la molécula paralelamente con respecto a la superficie, siendo éste un proceso exotérmico. Al parecer los oxígenos superficiales sí son lo suficientemente básicos como para asumir la adsorción química de CO_2 , contrariamente a lo que Markovits manifestó, que los aniones no son lo suficientemente básicos para tal propósito, aunque es necesario recalcar que el método usado en dicho estudio fue el de Hartree-Fock, además de considerar un modelo con sólo oxígenos en la superficie [17].

3.2 Formación de carbonato de calcio

Con el fin de estudiar la influencia de un átomo de calcio, se realizó el dopaje de la superficie cerca al sitio de adsorción. La presencia de un calcio en la superficie, no impide la adsorción de CO_2 y la energía para este proceso exotérmico se estimó en -82.6 kJ/mol , correspondiente a una verdadera transformación química. La geometría final del CO_3^{2-} es similar a la configuración discutida en el punto anterior. Pero con respecto a la introducción de vacancias, en este caso sí tiene un efecto importante a considerar. En el caso de la vacancia de oxígeno, la energía de adsorción se incrementó a -170.8 kJ/mol , es

decir este defecto tiende a estabilizar más la adsorción de CO₂ que una superficie dopada y sin defectos, inclusive mejor que con una superficie pura y con vacante de titanio. En el caso de la vacancia de titanio, su efecto se nota en la espontaneidad del proceso, el cual requeriría un suministro de energía estimado en +47.1 *kJ/mol*, lo que evidencia que en este caso la vacancia de Ti no favorece la adsorción de la molécula, en contraparte a una superficie pura y con vacante de Ti. Las propiedades calculadas se resumen en la tabla 4.

Defecto superficial	$d_{C-Omol1}$ (Å)	$d_{C-Omol2}$ (Å)	d_{C-Osup} (Å)	$d_{Ca-Omol1}$ (Å)	$d_{Ca-Osup}$ (Å)	\angle (OCO)	E_{ads} (<i>kJ/mol</i>)
Sin modificaciones	1.22	1.34	1.38	2.63	2.59	128.3°	-82.6
Vacancia de O	1.25	1.29	1.38	2.37	2.38	129.5°	-170.8
Vacancia de Ti	1.21	1.37	1.38	2.32	2.40	124.8°	47.1

Tabla 4. Propiedades calculadas en diferentes superficies (110) de rutilo dopadas con un átomo de calcio.

Con respecto al análisis de frecuencias de vibración, cuyos valores se muestran en la tabla 5, la tendencia en los mismos es muy similar al caso de la superficie sin calcio.

CO ₂ (<i>cm</i> ⁻¹)	CO ₂ /Ca-TiO ₂ (<i>cm</i> ⁻¹)	CO ₂ /Ca-TiO ₂ con Vac. O (<i>cm</i> ⁻¹)	CO ₂ /Ca-TiO ₂ con Vac. Ti (<i>cm</i> ⁻¹)
2445 (T.A.)	1722	1652	1788
1360 (T.S.)	1099	1244	994
644 (F)	790	823	792
643 (F)	742	749	730

Tabla 5. Frecuencias vibracionales calculadas en la adsorción de CO₂ en forma de carbonato de calcio.

En la tabla 6 se presenta el análisis de Bader para superficies dopadas con un átomo de calcio. Según los datos obtenidos, hay una ligera transferencia de carga neta del átomo de calcio a su entorno. No obstante, la aproximación teórica utilizada no permite calcular con exactitud que la transferencia electrónica del calcio haya sido hacia la molécula adsorbida o hacia su entorno. En todo caso, los datos obtenidos son similares a los obtenidos en el punto anterior, por ello las conclusiones son las mismas en este caso, en lo referente a la obtención de carbonatos.

Defecto superficial	Átomo	Q (inicial)	Q (final)	Q (final-inicial)
Sin modificación	Ca	0.06	0.04	-0.02
	C	0.00	0.00	0.00
	O _{mol1}	8.04	7.99	-0.05
	O _{mol2}	7.96	7.85	-0.10
	O _{interact.}	7.48	7.83	0.36
Con vacancia de O	Ca	0.13	0.08	-0.05
	C	0.00	0.00	0.00
	O _{mol1}	8.04	7.89	-0.15
	O _{mol2}	7.96	8.00	0.04
	O _{interact.}	7.49	7.79	0.30
Con vacancia de Ti	Ca	0.11	0.07	-0.03
	C	0.00	0.00	0.00
	O _{mol1}	8.04	7.83	-0.21
	O _{mol2}	7.96	7.97	0.01
	O _{interact.}	7.34	7.82	0.48

Tabla 6. Análisis de la densidad de carga de Bader para superficies con un átomo de calcio.

Sin embargo, con la presencia de la impureza de calcio en la superficie cerca del sitio de adsorción, se espera la obtención de una molécula de carbonato de calcio. Las distancias de enlace C-O de la calcita es de 1.28 Å y la de Ca-O es de 2.36 Å [72,75]. Las distancias obtenidas (tabla 4) en el presente trabajo son aceptables, en virtud de que la geometría final obtenida corresponde a una especie adsorbida. La figura 6 muestra la geometría final de una molécula de CO₂ adsorbida sobre una superficie (110) de Ca-TiO₂. Es evidente la semejanza con una molécula de calcita. Sin lugar a dudas, los datos analizados, permiten prever que el producto final de la adsorción catalítica puede ser una molécula de carbonato de calcio adsorbida en la superficie.

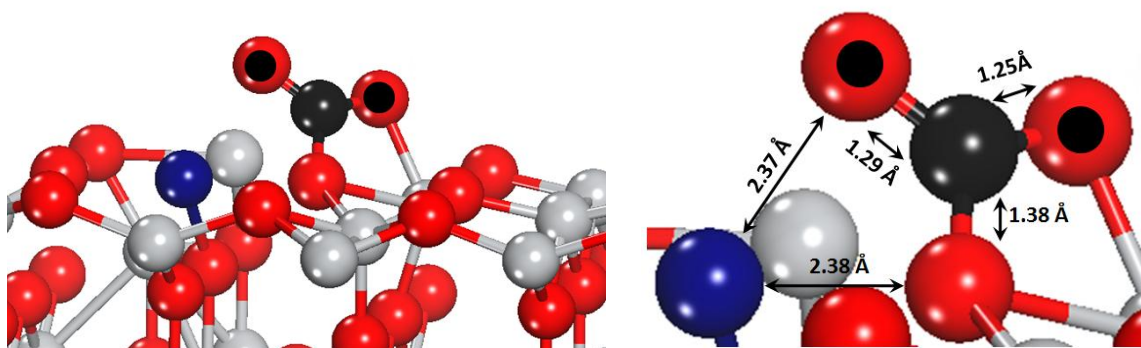


Fig. 6. Geometría final tras la adsorción de CO₂ en una superficie de rutilo modificada con Ca, correspondiente a una superficie con una vacante de O. Las esferas azules corresponden a la impureza de calcio. Izquierda: Una vista panorámica. Derecha: Distancias de enlace en la especie química en forma de carbonato de calcio.

Al parecer la presencia de átomos de calcio en la superficie, no cambia las propiedades de adsorción del CO_2 . Takashi manifestó que la introducción de átomos con menor electronegatividad mejoraba la energía de adsorción, aunque para concluir esto empleó el método Hartree-Fock y con un modelo de clúster con un oxígeno en puente [18]. En todo caso, y de acuerdo a los datos obtenidos, con la introducción de átomos de calcio, se forma una molécula de carbonato de calcio adsorbida.

3.3 Disociación de la molécula de CO_2 : formación de CO

En la búsqueda de sitios activos para la oxidación de CO_2 , también se ha obtenido que la misma superficie tiene actividad para disociar la molécula de CO_2 y formar CO y O. Se ha encontrado este fenómeno catalítico en dos modelos de superficie. Para el caso de la superficie sin ninguna modificación para la disociación de la molécula de CO_2 , ésta tiene que ubicarse perpendicular a la superficie, de tal manera que un oxígeno de la molécula interactúe con un puente de oxígeno o de titanio como lo muestra la figura 7-izquierda. Bajo estas circunstancias, se produjo una ruptura de enlace $\text{O}=\text{CO}$, obteniéndose un átomo de oxígeno adsorbido sobre la superficie y la formación de CO como producto de reacción. El oxígeno separado, se ubicó en puente entre los dos titanios más cercanos al sitio de disociación y el CO formado, se desorbió de la superficie (figura 7-derecha). Esta reacción fue exotérmica e involucró una energía de disociación de -228.0 kJ/mol . La distancia de enlace C-O es de 1.141 \AA , muy similar a la distancia experimental (1.128 \AA) de una molécula de CO [74].

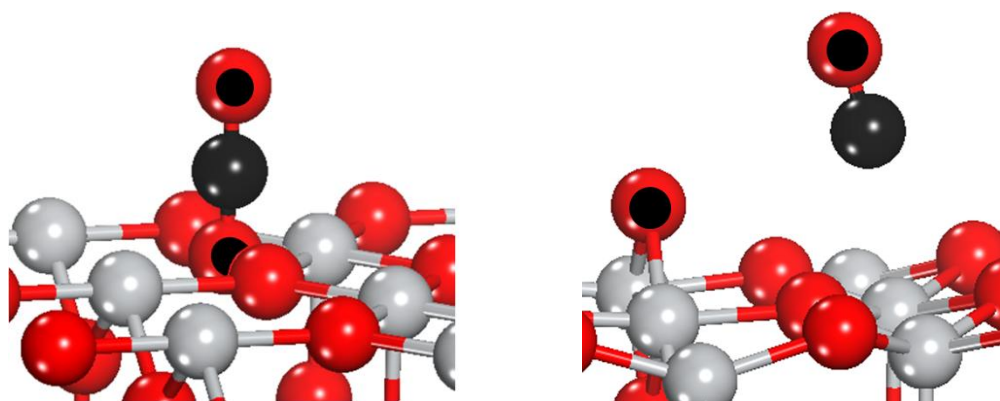


Fig. 7. Disociación catalítica de la molécula de CO_2 en $\text{CO}+\text{O}$ sobre una superficie (110) sin modificaciones y perfecta de rutilo. A la izquierda, el estado inicial: aproximación de CO_2 en un puente de oxígeno. A la derecha el estado final: CO desorbido y adsorción de un átomo de oxígeno en la superficie.

En el caso de la superficie con una vacante de oxígeno y el CO_2 en forma perpendicular a la superficie, de tal manera que un oxígeno de la molécula interactúe con la

vacancia de oxígeno (Figura 8-izquierda), también se rompe el enlace O=CO. El oxígeno adsorbido llenó la vacante de oxígeno de la superficie y el fragmento CO formado se adsorbió en un átomo de titanio (figura 8-derecha). Esta reacción fue exotérmica e involucra una energía de disociación de -415.5 kJ/mol . La distancia de enlace C-O formado es de 1.23 \AA .

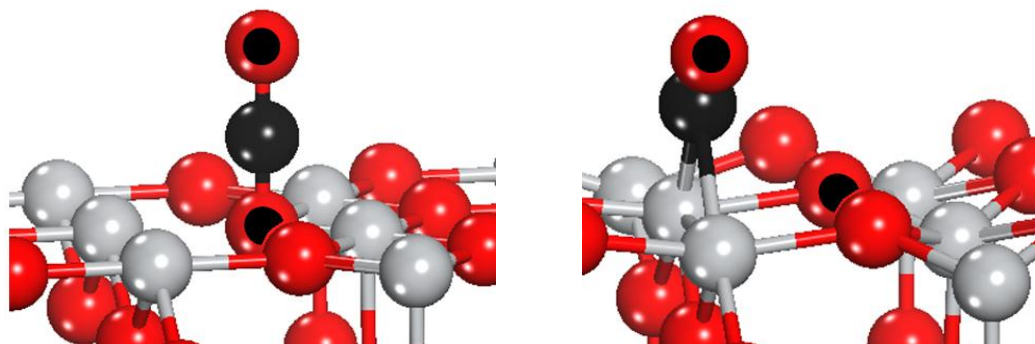


Fig.8. Disociación catalítica de la molécula de CO_2 en $\text{CO}+\text{O}$ sobre una superficie (110) con vacante de oxígeno. Izquierda, estado inicial: aproximación de CO_2 en sobre la vacancia de O. Derecha, estado final: CO adsorbido sobre un Ti y la vacancia de O llenado con el átomo de O disociado.

La tabla 7 resume los resultados obtenidos en este punto. Según los datos obtenidos, se concluye que la disociación de la molécula de CO_2 se daría preferentemente en vacancias de oxígeno presentes en la superficie antes que saturar los titanios superficiales no coordinados con oxígeno. Es sabido que las vacancias de oxígeno son muy activas catalíticamente en las superficies de óxidos metálicos. Las especies moleculares adsorbidas se difunden en la superficie hasta que son adsorbidas en las vacantes de oxígeno, en los que se pueden fijar o bien transformarse en nuevas entidades químicas [78]. Y segundo, las superficies consideradas al parecer son muy ácidas, siendo una situación muy favorable para la reacción ácido-base con un átomo de oxígeno del CO_2 para formar monóxido de carbono.

sitio/orientación CO_2	característica superficial	$d_{\text{C-Omol1}}$ (Å)	$d_{\text{C-Omol2}}$ (Å)	$d_{\text{Omol1-Ti1}}$ (Å)	$d_{\text{Omol1-Ti2}}$ (Å)	$d_{\text{C-Ti}}$ (Å)	E_{dis} (kJ/mol)
Puente-O-Perp.	Sin modificaciones	1.14	3.09	1.86	1.86	2.49	-228.0
O-vac-Perp.	Vacancia de O	1.23	2.79	2.02	1.97	1.96	-415.5

Tabla 7. Datos obtenidos teniendo de la disociación catalítica de la molécula de CO_2 en $\text{CO}+\text{O}$ sobre una superficie (110) no modificada y con vacancia de oxígeno. En la tabla, $d_{\text{Omol1-Ti1}}$ y $d_{\text{Omol1-Ti2}}$ corresponde a la distancia entre el los oxígenos del CO_2 y los titanios más cercanos.

Probablemente, la ruptura catalítica del enlace O=CO de la molécula de CO₂ puede deberse a la baja coordinación de los titanios superficiales, que rompen el enlace O=CO para tomar el O disociado y compensar su baja coordinación; o en el caso de las vacancias de oxígeno, a la densidad electrónica de los átomos cercanos a la vacante favorecen el rompimiento del enlace O=CO para tomar el O disociado y compensarla, lo cual es muy favorable termodinámicamente.

Al parecer la adsorción del CO₂ es menos probable que la disociación, en virtud de las energías de interacción calculadas, es interesante resaltar que la preferencia catalítica del rutilo hacia la adsorción o disociación de CO₂ parece estar determinada por la orientación de la molécula con respecto a la superficie: si se da una orientación paralela se esperaría la adsorción y con una orientación perpendicular se obtendría la disociación de la molécula, para formar monóxido de carbono. Se sabe que el CO₂ tiene un momento dipolar neutro, pero la molécula en sí es no polar debido a que el enlace C-O tiene una alta polaridad negativa hacia los oxígenos; lo que puede ser un factor que ayude a controlar la orientación de la molécula a través de campos electromagnéticos.

CONCLUSIONES

En el presente proyecto de investigación se ha estudiado la obtención de carbonatos tras la adsorción catalítica de CO_2 sobre una superficie (110) de la estructura de rutilo de TiO_2 , del cual se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- La oxidación de CO_2 en una superficie (110) de rutilo- TiO_2 es posible si la orientación de la molécula es paralela con respecto a la superficie favoreciendo de esta manera la interacción entre el carbono de la molécula y un anión de la superficie.
- El CO_2 se oxida espontáneamente sobre una superficie que tenga una terminación en Ti-O, debido a que los oxígenos superficiales son aparentemente lo suficientemente básicos como para adsorber químicamente una molécula de CO_2 .
- En superficies puras, las vacancias de Ti tienden a estabilizar la adsorción y las vacancias de O no la alteran.
- La introducción de átomos de calcio en la superficie permite la formación de carbonato de calcio tras la adsorción de CO_2 , siendo éste un proceso espontáneo. En este caso, las vacancias de oxígeno favorecen considerablemente la adsorción, en cambio las vacancias de Ti tiene el efecto contrario.
- La superficie (110) de rutilo- TiO_2 con un corte en una terminación en Ti-O también presenta actividad para disociar la molécula de CO_2 en $\text{O}+\text{CO}$. Este fenómeno catalítico es más espontáneo y exotérmico que la adsorción de CO_2 . La disociación de la molécula se da preferentemente en las vacancias de oxígeno, pues tienden a ser llenadas antes que compensar la pobre coordinación catiónica.
- Conforme a las energías calculadas, la disociación catalítica es más probable que la adsorción, y que la ruta de reacción la determina la orientación de la molécula.

RECOMENDACIONES

A base de los resultados obtenidos en la presente investigación, se recomienda que:

- Se introduzca átomos con mayor electronegatividad para determinar cómo influye en estos casos, la introducción de estas impurezas en la adsorción de CO_2 .
- Se realice estudios similares en la anatasa en una superficie (001), a fin de comparar que sistema responde mejor para los objetivos propuestos, dados sus antecedentes en la investigación experimental y teórica de esta estructura cristalina de TiO_2 .
- Se estudien las razones por las que existe diferencia de exotermicidad de las reacciones discutidas, a fin de optimizar el proceso.
- Se considere dinámica molecular en el presente estudio, a fin de determinar que probabilidades tendría la formación de carbonatos antes que la disociación de CO_2 .
- Se busquen formas de orientar la reacción catalítica hacia la adsorción o anular la disociación de la molécula.
- Se deba medir cuánta energía se necesitaría para el dopaje de estas superficies con Ca, como la creación de vacantes atómicos.
- Se determine cuánta energía se necesitaría para arrancar la molécula de carbonato de calcio de la superficie.

BIBLIOGRAFÍA

- ¹ Braunstein, P.; Matt, D.; Nobel, D.; *Chem. Rev.* **88** (1988) 747.
- ² Haywood, H.; Eyro, J. M.; Schols, H.; *Environ. Geol.* **41** (2001) 11-16.
- ³ Lackner, K. S.; Wendt, C. H.; Butt, D. P.; Joyce Jr., E. L.; Sharp, D. H.; *Energy* **20** (1995) 1153-1170.
- ⁴ Amestoy, J.; *El planeta Tierra en peligro: calentamiento global, cambio climático, soluciones* (Editorial Club Universitario, España, 2010).
- ⁵ Pérez, A.; *Ingeniería del Medio Ambiente* (Editorial Club Universitario, España, 2010).
- ⁶ Yang, C.; Yu, Y.; Van der Linden, B.; Jeffrey, W.; Mul, G.; *J. Am. Chem. Soc.* **132** (2010) 3898-8406.
- ⁷ Burghaus, U.; *Catalysis Today* **148** (2009) 212-220.
- ⁸ Bonenfant, D.; Kharoune, L.; Sauvé, S.; Hausler, R.; Niquette, P.; Mimeault, M.; Kharoune, M.; *J. Greenhouse Gas Control* **3** (2009) 20-28.
- ⁹ Schneider, W.; *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 273-282.
- ¹⁰ Pacchioni, G.; *Surf. Sci.* **281** (1993) 207.
- ¹¹ Takaba, H.; Katagiri, M.; Kubo, M.; Vertrivel, R.; Broclawik, E.; Miyamoto, A.; *Energy Conv. Manag.* **36** (1995) 439-442.
- ¹² Dulub, O.; Boatner, L.; Diebold, U.; *Surf. Sci.* **519** (2002) 201.
- ¹³ Funk, S.; Nurkic, T.; Hokkanen, B.; Burghaus, U.; *Surf. Sci.* **253** (2007) 7108.
- ¹⁴ Diebold, U.; *Surf. Sci. Rep.* **48** (2003) 53-229.
- ¹⁵ Kisch, H.; Macyk, W.; *ChemPhysChem* **3** (2002) 399.
- ¹⁶ Funk, S.; Hokkanen, B.; Johnson, E.; Burghaus, U.; *Chem. Phys. Letters* **422** (2006) 461-465.
- ¹⁷ Markovits, A.; Fahmi, A.; Minot, C. J.; *Mol. Struct.* **371** (1996) 219-235.
- ¹⁸ Takahashi, H.; Yuki, K.; Nitta, T.; *Fluid Phase Equilib.* **194-197** (2002) 153-160.
- ¹⁹ Mguig, B.; Calatayud, M.; Minot, C.; *J. Mol. Struct.* **709** (2004) 73-78.
- ²⁰ Tanaka, K.; White, J. M.; *J. Phys. Chem.* **86** (1982) 3977.
- ²¹ Koci, K.; Obalova, L.; Lacny, Z.; *Chem. Pap.* **62** (1) (2008) 1.
- ²² Thompson, L. T.; Diwald, O.; Yates, J. T., Jr.; *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 11700-11704.
- ²³ Raskó, J.; Solymosi, F.; *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 7147-7152.
- ²⁴ Göpel, W.; Rocker, G.; Feierabend, R.; *Phys. Rev. B* **28** (1983) 3427.
- ²⁵ Berzelius, J. J.; *Edimburg New Phylos. Journal* **XXI** (1836) 223.
- ²⁶ Fuentes, S.; Díaz, G.; *Catalizadores: la piedra filosofal del siglo XX?* (Serie: la ciencia para todos del Fondo de Cultura Económica, México, 2000).
- ²⁷ Logan, S. R.; *Fundamentos de Cinética Química* (Addison Wesley Iberoamericana, Madrid, 2000).
- ²⁸ Ramos, P. A.; *Medio Ambiente: calidad ambiental* (Ediciones Universidad de Salamanca, España, 2002).
- ²⁹ Morales, J. V.; Sánchez, J. A.; *Física y Química* (MAD S. L., España, 2003).
- ³⁰ Fersht, A.; *Estructura y mecanismo de las enzimas* (REVERTÉ S. A., España, 1980).
- ³¹ Arvery, H. E.; *Cinética química básica y mecanismos de reacción* (REVERTÉ S.A., España, 1982).
- ³² Taylor, H. S.; *Proc. R. Soc. A.* **132** (1925) 105.
- ³³ Carballo, L.; *Introducción a la catálisis heterogénea* (Ediciones Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 2002).
- ³⁴ Ball, D.; *Fisicoquímica*, (International Thomson Editores, México, 2004).
- ³⁵ Zaera, F.; *Progr. Surf. Sci.* **69** (2001) 1.

-
- ³⁶ Neyman, K. M.; Illas, F.; *Catal. Today* **105** (2005) 2.
- ³⁷ Jammer, M.; *The conceptual development of Quantum Mechanics* (McGraw-Hill, 1966).
- ³⁸ Levine, I.; *Química Cuántica 5ta Edición* (Pearson Educación, S. A., Madrid, 2001).
- ³⁹ Fetter, A. L.; Walecka, J. D.; *Quantum Theory of Many-Particle Systems* (McGraw-Hill, New York, 1971).
- ⁴⁰ Hartree, D. R.; *Proc. Camb. Phil. Soc.* **24** (1928) 89.
- ⁴¹ Fock, V. Z.; *Physik* **61** (1939) 126.
- ⁴² Hylleraas, A.; *Z. Physik* **48** (1928) 469.
- ⁴³ Craig, D. P.; *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **200** (1950) 474
- ⁴⁴ Boys, F.; *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **201** (1950) 125.
- ⁴⁵ Moller, C.; Plesset, M. S.; *Phys. Rev.* **46** (1934) 618.
- ⁴⁶ Slater, J. C.; *Quantum theory of molecules and solids, Vol. 4: The self-consistent-field for molecules and solids* (McGraw-Hill, New York, 1974).
- ⁴⁷ Parr, G.; Yang, W.; *Density functional theory of atoms and molecules* (Oxford, New York, 1989).
- ⁴⁸ Koch, W.; Holthausen, M. C.; *A Chemist's Guide to Density Functional Theory* (Wiley-VCH Verlag, Germany, 2000).
- ⁴⁹ Payne, M. C.; Teter, M. P.; Allan, D. C.; Arias, T. A.; Joannopoulos, J. D.; *Rev. Mod. Phys* **64** (1992) 1045.
- ⁵⁰ Laird, B. B.; Ross, R. B.; Ziegler, T.; *Chemical Applications of Density Functional Theory* (ACS Symposium Series 629, Am. Chem. Soc., Washington D. C., 1996).
- ⁵¹ Hohenberg, P.; Kohn, W.; *Phys. Rev.* **136** (1964) B864.
- ⁵² Kohn, W.; Sham, L. J.; *Phys. Rev.* **140** (1965) A1133.
- ⁵³ Perdew, J. P.; Zunger, A.; *Phys. Rev. B* **23** (1981) 5048.
- ⁵⁴ Becke, A.; *J. Chem. Phys.* **88** (1988) 3098.
- ⁵⁵ Runge, E.; Gross, E. K. U.; *Phys. Rev. Lett.* **59** (1984) 997.
- ⁵⁶ Petersilka, M.; Gossman, U. J.; Gross, E. K. U.; *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996) 1212.
- ⁵⁷ Burke, E.; Gross, E. K. U.; *A guided tour of time-dependant density functional theory* (Springer, Berlin, 1998).
- ⁵⁸ Blöchl, P. E.; *Phys. Rev. B* **50** (1994) 17953.
- ⁵⁹ Kresse, G.; Joubert, D.; *Phys. Rev. B* **59** (1999) 1758.
- ⁶⁰ Hamman, D. R.; Schlüter, M.; Chiang, C.; *Phys. Rev. Lett.* **43** (1979) 1494.
- ⁶¹ Vanderbilt, D.; *Phys. Rev. B* **41** (1990) 7892.
- ⁶² Ashcroft, N.; Mermin, D. *Solid State Physics* (Saunders College Publishing, New York, 1976).
- ⁶³ Kresse, G.; Hafner, J.; *Phys. Rev. B* **47** (1993) 558.
- ⁶⁴ Kresse, G.; Hafner, J.; *Phys. Rev. B* **49** (1994) 14251.
- ⁶⁵ Kresse, G.; Furthmüller, J.; *Comput. Mat. Sci.* **6** (1996) 15.
- ⁶⁶ Kresse, G.; Furthmüller, J.; *Phys. Rev. B* **54** (1996) 11169.
- ⁶⁷ Monkhorst, H. J.; Pack, J. D.; *Phys. Rev. B* **13** (1976) 5188.
- ⁶⁸ <http://cms.mpi.univie.ac.at/VASP/>
- ⁶⁹ Perdew, J. P.; Wang, Y.; *Phys. Rev. B* **45** (1992) 13244.
- ⁷⁰ Humphrey, W.; Dalke, A.; Schulten, K.; *J. Molec. Graphics* **14** (1996) 33-38.
- ⁷¹ Ramamoorthy, M.; Vanderbilt, D.; *Phys. Rev. B* **49** (1994) 16721.
- ⁷² <http://accelrys.com/products/materials-studio/>
- ⁷³ Howard, C. J.; Sabine, T. M.; Dickson, F.; *Acta Crystallogr. B* **47** (1991) 462-468.
- ⁷⁴ Sutton, L. E.; Phil, D.; *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions* (The Chemical Society, London, 1958).
- ⁷⁵ Geissman, T. A.; *Principios de Química Orgánica 3ra Edición* (Reverté S. A., España, 1974).
- ⁷⁶ Göpel, W.; Rocker, G.; Feierabend, R.; *Phys. Rev. B* **6** (1983) 3427-3438.
- ⁷⁷ Adamson, A. W.; *Química Física* (Reverté S. A., España, 1979).
- ⁷⁸ Pacchioni, G.; *ChemPhysChem* **4** (2003) 1041-1047.