



Universitat Jaume I
Departament de Ciències Experimentals
Àrea de Química Física

Estudis teòrics de *clusters*,
superfícies i cristalls
d'òxids metàl·lics. Propietats
estructurals, electròniques i
catalítiques.

PRESENTADA PER:
Mònica Calatayud i Antonino

Castelló de La Plana, Juny 2001

En Juan Andrés Bort, Catedràtic d'Universitat de Química Física,
Director del Departament de Ciències Experimentals de la Universitat Jaume
I de Castelló,

AUTORITZA:

La presentació a tràmit de la Tesi Doctoral de Na Mònica Calatayud i An-
tonino, que porta per títol

**Estudis teòrics de *clusters*, superfícies i cristalls d'òxids metàl·lics.
Propietats estructurals, electròniques i catalítiques**

que ha sigut duta a terme al Departament de Ciències Experimentals de la
Universitat Jaume I de Castelló sota la direcció dels Doctors Juan Andrés
Bort i Armando Beltran Flors.

Castelló de La Plana, 21 de Maig de 2001.
El Director del Departament

Juan Andrés Bort

En Juan Andrés Bort i N'Armando Beltran Flors,
Catedràtic d'Universitat i Titular d'Universitat del Departament de Ciències
Experimentals de la Universitat Jaume I de Castelló,

CERTIFIQUEN:

Que el treball amb títol **Estudis teòrics de *clusters*, superfícies i cristalls d'òxids metàl·lics. Propietats estructurals, electròniques i catalítiques** ha sigut realitzat per Na Mònica Calatayud i Antonino sota la seua direcció, per a optar al grau de Doctora en Química – Doctorat Europeu.

Així, autoritzen la presentació d'aquest treball per tal de seguir els tràmits corresponents davant la Universitat Jaume I de Castelló.

Castelló de La Plana, 21 de maig de 2001.

Juan Andrés Bort

Armando Beltran Flors

Agraïments

Al llarg dels anys que he desenvolupat aquest treball han sigut moltes les persones que m'han ajudat. Vull fer constar el meu agraïment:

Als companys de l'àrea de Química Física Rosa Llusar, Vicent Moliner, Sixte Safont, Ximo Queralt, Rafa Tortonda i Santi Peris i especialment als meus directors Juan Andrés i Armando Beltran per la seua dedicació i interès.

Als companys i amics, (alguns d'ells també de l'àrea de Química Física!) Guillermo Peris *desfa*; Vicent Mas *uve*; Raquel Castillo *Quel*; Toia Ibáñez *LaToia*; Mónica Oliva *l'exiliada*; Maite Roca, Silvia Ferrer i Lourdes Gracia *las chiquillas*; Nacho Climente i Jose Díaz *T & P*; Toni Alcaraz i Sergio Martí QTrEXCreative's; i com no, a tots els culebres. També a la gent que ens ha visitat com Fabrício Sensato i Slawek Berski. I no podia faltar el meu agraïment a les meues amigues. Tots ells han fet possible, d'una manera o una altra, que jo haja pogut arribar fins ací.

Els grups que m'ha acollit quan he estat fora mereixen també el meu reconeixement: els grups del Prof. Minot i el Prof. Silvi a la Université Pierre et Marie Curie de Paris, i el grup del Prof. Jug de la Universitat de Hannover. Amb ells he tingut enriquidores discussions científiques, i m'he sentit sempre com a casa. Vull també agrair Joao B. Lopes Martins, Julio Sambrano i Jose M. Recio pels treballs en que hem collaborat.

Molt especialment voldria agrair ma mare, mon pare i el meu germa, el seu suport incondicional i el seu ànim en els moments difícils. Aquest projecte va començar ara fa quatre anys, i vull recordar aci a aquells que ens van deixar en aquest temps.

Finalment, a la persona que mes paciència ha tingut amb mi, sobretot aquests últims mesos: Ximo. Gràcies pel teu recolzament sincer i constant, per estar sempre al meu costat.

Aquesta Tesi Doctoral ha estat escrita amb el programa L^AT_EX. Vull donar les gràcies al grup de Química Quàntica de la Universidad de Oviedo i a Xexo per l'ajuda que m'han donat en quan a l'elaboració del text.

Vull expressar el meu agraïment a la Conselleria de Cultura, Educació i Ciència (Generalitat Valenciana), per la concessió d'una beca FPI que m'ha permès dedicar-me en exclusiva a aquest treball, així com les ajudes per a estades en altres centres i les ajudes per a l'assistència a congressos. Al Departament de Ciències Experimentals i al Servei d'Informàtica agraïsc els mitjans posats al meu abast per poder realitzar aquesta Tesi Doctoral.

Als meus pares i al meu germà

A Ximo

Índex

Introducció	1
Objectius	7
Part I Fonaments i Metodologia	11
1 Clusters, Sòlids i Superfícies	13
1.1 <i>Clusters</i>	15
1.2 Sòlids	17
1.2.1 Estructura cristal·lina	17
1.2.2 Estructura electrònica	21
1.2.3 Equacions d'estat	22
1.3 Superfícies	24
1.3.1 Estructura	24
1.3.1.1 L'energia superficial	25
1.3.2 Catàlisi	26
1.3.2.1 Quimisorció i fisorció	26
1.3.2.2 Termodinàmica d'adsorció	27
1.3.3 Interacció metall/superfície	28
1.4 Models per a <i>clusters</i> , sòlids i superfícies	29
1.4.1 Model de <i>cluster</i>	29
1.4.2 Models periòdics	31
2 Mètodes de càlcul per a molècules	33
2.1 Fonaments	35
2.2 Mètode Hartree-Fock	38
2.2.1 Equacions de Roothan-Hall	41
2.2.2 El procés SCF	44
2.3 Teoria dels Funcionals de la Densitat	45
2.3.1 Teoremes de Hohenberg i Kohn	46

2.3.2	Les equacions de Kohn-Sham	47
2.3.3	Funcionals de la Densitat	48
3	Mètodes de càlcul per a sistemes periòdics	51
3.1	La Teoria de Bandes	54
3.1.1	El Teorema de Bloch	55
3.1.2	Condicions de contorn periòdiques	56
3.1.3	Estructura de bandes i densitat d'estats	57
3.2	Mètodes de càlcul periòdics	61
3.2.1	Hamiltonians	61
3.2.2	Funcions de base	62
3.2.3	Pseudopotencials	63
3.2.4	Tècniques de resolució	64
4	Topologia de la densitat electrònica	67
4.1	Descripció quàntica de l'enllaç químic	70
4.1.1	L'anàlisi de població	70
4.1.2	Propietats locals	72
4.2	Teoria de sistemes dinàmics gradients	74
4.3	Topologia de la densitat electrònica	79
4.3.1	Definició topològica de l'àtom	79
4.3.2	Propietats	81
4.3.3	Definició topològica de l'estructura	82
4.3.4	Anàlisi de la laplaciana de la densitat	83
4.4	Ions en cristalls	85
4.4.1	Simetria espacial i topologia	85
4.4.2	Feixos primaris	86
4.4.3	Aproximacions lineals a les conques atòmiques	87
4.5	La funció de localització electrònica ELF	89
4.5.1	Definició	89
4.5.2	Anàlisi topològica de la ELF	90
4.5.3	Propietats	91
4.5.4	Jerarquia de conques	93
5	Programes	97
5.1	GAUSSIAN	99
5.2	CRYSTAL	100
5.3	TopMod	101
5.4	critic	102
5.5	Gibbs	103
5.6	Programes de representació	104

5.6.1	<i>XCrysDen</i>	104
5.6.2	<i>SciAn</i>	105
5.6.3	Altres	105
5.7	Equips	105
Part II Aplicacions		107
6	$V_xO_y^+$ i V_xO_y	109
6.1	Objectius	111
6.2	Metodologia	112
6.3	Resultats	113
6.3.1	Estructura	113
6.3.2	Estabilitat relativa i canals de dissociació	114
6.3.3	Anàlisi vibracional	115
6.3.4	Anàlisi topològica de la densitat electrònica: AIM i ELF	115
7	Adsorció: CH_3OH/SnO_2, O_2/SnO_2 i Cu/ZnO	119
7.1	Objectius	122
7.2	Metodologia	122
7.3	Resultats	123
7.3.1	Adsorció de CH_3OH i O_2 sobre SnO_2	123
7.3.1.1	El cristall SnO_2	123
7.3.1.2	La superfície SnO_2 (110)	124
7.3.1.3	Adsorció de CH_3OH	126
7.3.1.4	Interacció amb O_2	128
7.3.2	Adsorció de Cu sobre ZnO ($10\bar{1}0$).	130
7.3.2.1	El cristall ZnO	130
7.3.2.2	Superfície ($10\bar{1}0$)	131
7.3.2.3	Cu/ZnO	133
8	TiO_2 anatasa	135
8.1	Objectius	138
8.2	Metodologia	138
8.3	Resultats	139
8.3.1	Material <i>bulk</i>	139
8.3.1.1	Estructura	139
8.3.1.2	Estructura electrònica	139
8.3.1.3	Anàlisi AIM	141
8.3.1.4	EOS	142
8.3.2	Superfícies	142

8.3.2.1	Superfícies ideals	143
8.3.2.2	Superfícies relaxades	145
Conclusions i perspectives		147
	Estudis teòrics de <i>clusters</i> $V_xO_y^+$ i V_xO_y ($x=1-4$, $y=1-10$)	147
	Processos d'adsorció	148
	El sistema TiO_2 en fase anatasa. Equació d'estat i superfícies.	149
	Perspectives de futur	150
Apèndixs		151
A	A theoretical study on the structure...	151
B	The hierarchy of localization basins...	165
C	A systematic density functional study...	177
	C.1 Informació suplementària	221
	C.2 Figures	229
D	An AIM and ELF study on the interaction...	241
E	A theoretical analysis of adsorption...	267
F	Periodic study on the structural and electronic...	279
G	Theoretical study of $ZnO(10\bar{1}0)$...	311
H	Quantum mechanical analysis of anatase...	321
I	Static simulation of bulk and selected...	351
Bibliografia		375

Índex de taules

4.1	Nomenclatura dels punts crítics en l'espai \mathfrak{R}^3	79
4.2	Simetria de les posicions fixes que asseguren la presència d'un punt crític	86
4.3	Nomenclatura de les conques de valència atenent l'ordre sinàptic (connectivitat a conques de <i>core</i>)	91
4.4	Codi de colors utilitzat per nomenar les conques de valència atenent l'ordre sinàptic	94
6.1	Comparació de dades experimentals i calculades per a les molècules $O_2(^3\Sigma_g^-)$ i $VO(^4\Sigma^-)$	113
7.1	Paràmetres geomètrics per al SnO_2 rutil (en Å).	123
7.2	Energies d'adsorció en $kJ\ mol^{-1}$ per a diferents models i recobriments.	128
7.3	Paràmetres geomètrics en Å per a l'estructura wurtzita ZnO	130
8.1	Dades estructurals a pressió zero per a l'anatasa TiO_2 . Distàncies en Å i angles en graus. AE= <i>all electrons</i> . PS= <i>pseudo potential</i>	140

Índex de figures

1.1	Imatge STM d'una superfície de Pt. S'observen clarament defectes originats per vacants atòmiques.	13
1.2	Cel·les de Wigner-Seitz per a un sistema cúbic centrat al cos (esquerra) i primitiu (dreta).	18
1.3	Plànols per a una cel·la cúbica	19
1.4	Diagrama d'energies per als processos de quimisorció i fisorció. El pou de potencial més profund correspon a la quimisorció dissociativa.	28
2.1	Representació de la densitat electrònica a la molècula d'azulé. La densitat de càrrega es localitza a l'anell de 5 membres. . . .	33
3.1	Cel·la unitat de TiC. La part inferior mostra la densitat electrònica del compost.	51
3.2	Generació de la primera i successives zones de Brillouin a una xarxa bidimensional quadrada.	55
3.3	Nivells energètics per a a) un àtom b) una molècula menuda c) una molècula gran d) un sòlid e) Densitat d'estats	58
3.4	Estructura de bandes per a un sistema gas homogeni d'electrons amb potencial zero. La zona de color correspon a la IR de Brillouin.	59
3.5	Estructura de bandes per a un sistema de gas homogeni d'electrons amb un potencial feble. Els nivells als punts $-\pi$ i π no estan degenerats.	59
3.6	Densitat d'estats (DOS) per a un sistema de gas homogeni d'electrons amb un potencial zero. ϵ_F indica el nivell de Fermi.	60
4.1	Superfície (100) del Si. En morat, les conques de <i>core</i> , en verd les disinàptiques d'enllaç, en roig les de parells solitaris, en blau les dels hidrògens (saturant el model).	67
4.2	Sistema dinàmic.	75

4.3	Retrat de fase d'un sistema dinàmic amb dos atractors A i B. Les línies blaves contínues indiquen trajectòries. La línia verda puntejada indica la separatriu.	76
4.4	Diferents tipus de punts crítics en a) 1, b) 2 i c) 3 dimensions.	78
4.5	Densitat electrònica a diferents plànols de la molècula C_2H_4 [12].	80
4.6	Mapa del gradient de la densitat electrònica $\nabla\rho$ al plànol que conté els nuclis de la molècula C_2H_4 [12].	81
4.7	Graf molecular per a diferents hidrocarburs.	82
4.8	Laplaciana de la densitat electrònica per a ClF_3 [12].	84
4.9	Dominis per a la molècula d'aigua i diagrama de bifurcació.	95
5.1	Representació de l'enzim corismat-mutasa.	97
6.1	<i>Cluster</i> V_4O_{10}	109
7.1	Superfície (110) del SnO_2 en fase rutil.	119
7.2	Model de 6 capes per a la superfície (110) del SnO_2 . a) Superfície no-relaxada, b) superfície relaxada.	125
7.3	Models d'adsorció de metanol sobre la superfície (110) del SnO_2 rutil: adsorció dissociativa (models D1 i D2) i molecular (model M).	126
7.4	Estructura de bandes del ZnO wurtzita, calculada amb B3LYP.	131
7.5	Model de 8 capes per a la superfície $(10\bar{1}0)$ del ZnO	132
7.6	Paràmetres de relaxació de la superfície $(10\bar{1}0)$ del ZnO	132
8.1	Cel·la unitat del TiO_2 en fase anatasa.	135
8.2	Estructura de bandes per a l'anatasa.	140
8.3	Densitat d'estats per a l'anatasa.	141
8.4	Superfícies del TiO_2 en fase anatasa.	144

Introducció

“The era of computing chemists, when hundreds, if not thousands of chemists will go to the computing machines instead of the laboratory for increasingly many facets of information is already at hand.” *R. S. Mulliken (1966)*

Al començament el segle XXI, aquest enunciat, pronunciat per Mulliken en el discurs d'acceptació del Premi Nobel de Química l'any 1966, ha demostrat ser més que encertat. La Química Teòrica i Computacional constitueix un camp interdisciplinari que combina les lleis fonamentals de la química i la física amb els mètodes matemàtics, per a la descripció de sistemes d'interés químic. El seu desenvolupament ve estretament lligat als avanços en la informàtica.

Les eines informàtiques s'han convertit en un factor essencial en qualsevol camp d'investigació, i la Química i la Física no són una excepció. D'una banda, els ordinadors són cada vegada més ràpids i potents, disposen de millors prestacions en espai de disc i memòria, i són accessibles a un cost raonable. D'altra banda, nous mètodes de càlcul i algorismes matemàtics, junt amb programes de representació gràfica excel·lents, es desenvolupen i s'implementen en programes comercials disponibles per a tota la comunitat científica. La combinació d'aquest *software* i *hardware* en estacions de treball s'ha convertit d'aquesta manera en una ferramenta fonamental per al químic, de forma que la predicció de l'estructura, propietats i reactivitat de sistemes químics de diversa naturalesa és ara habitual mitjançant tècniques computacionals. L'acadèmia de les Ciències sueca reconeixia, en atorgar el premi Nobel de Química de 1998 a W. Kohn i J. A. Pople, que “la química ha deixat de ser una ciència purament experimental”. La Química Computacional, junt a la Química de Materials, la Biologia i la Ciència relacionada amb els límits de tamany i velocitat dels sistemes químics, ha sigut una de les àrees més fructíferes del panorama científic actual, tal i com Whitesides va predir l'any 1990 [1].

L'enorme interès que ha despertat l'estudi de sistemes sòlids i les seues superfícies està directament relacionat amb les seues aplicacions tecnològiques. La catàlisi, l'electrònica o la ceràmica es troben entre els camps de la Ciència de Materials on més esforços s'han dedicat [2, 3, 4, 5, 6], tal i com va

anunciar Whitesides. Un requisit per a l'avanç en aquesta àrea es el desenvolupament de tècniques experimentals potents i sofisticades, en particular mètodes espectroscòpics, per estudiar sòlids i superfícies a escala microscòpica. No obstant això, els resultats obtinguts desafien els químics teòrics fent plantejar-se diverses qüestions: quines estructures produeixen un determinat efecte? Quines propietats presenten unes determinades geometries? Quina és la naturalesa dels enllaços involucrats? Quin tipus d'interacció té lloc entre un adsorbat i una superfície? La simulació d'estructures cristal·lines i de les seues superfícies ha demostrat ser una eina de gran valor en l'anàlisi de les propietats de materials amb característiques específiques, i participa per tant en els processos de disseny, millora i predicció de propietats en condicions extremes d'aquests [6, 7, 8, 9, 10, 11].

Els mètodes teòrics permeten l'estudi dels sistemes sòlids i les seues superfícies, constituint tècniques alternatives i complementàries als experiments en la determinació de geometries, vibracions, estructura electrònica i reactivitat. El que dificulta la seua utilització és precisament la dimensió infinita dels sistemes. Açò obliga a un compromís entre l'exactitud del mètode químic-quàntic a utilitzar i el realisme del model, per tal de garantir-ne una descripció de qualitat. A part dels enfocaments tradicionals HF i DFT, han aparegut recentment dos mètodes basats en conceptes topològics per a l'estudi de l'estructura. El mètode AIM (Atoms In Molecules), desenvolupat per Bader [12] es basa en la partició de l'espai mitjançant una anàlisi del camp vectorial del gradient de la densitat monoelectrònica ρ i la seua laplaciana $\nabla^2\rho$. Una interacció enllaçant és aquella on apareix un punt crític (3,-1) en una regió internuclear de ρ , del qual es poden definir dos trajectòries úniques que acaben als nuclis atòmics (camí d'enllaç). L'altre mètode es basa en l'anàlisi topològica del camp vectorial del gradient de la funció de localització electrònica de Becke i Edgecombe [13] (ELF), en la proposta de Silvi i col·laboradors [14, 15]. En el marc de la ELF hi ha bàsicament dos tipus de conques, a les posicions nuclears, o de *core*, i les que s'organitzen a l'espai restant, o de *valència*. L'ordre sinàptic de les conques de valència (el nombre de connexions a conques de *core*) determina el tipus d'interacció: conques di- o polisinàptiques indiquen interaccions per compartició d'electrons, monosinàptiques indiquen parells solitaris, l'absència de conques di- o polisinàptiques indiquen interaccions sense compartició d'electrons.

Tal i com s'ha exposat, la Ciència de Materials és un dels camps que més s'ha desenvolupat les últimes dècades. La investigació dels efectes que pateixen els sòlids en condicions extremes, com altes temperatures o pressions, és una de les àrees que més interès susciten, gràcies a la seua aplicació en l'obtenció de nous materials. A banda de les estructures sòlides, en el camp de les nanopartícules s'ha experimentat també un gran avanç, amb continus in-

tents de correlacionar l'estructura, propietats i reactivitat d'un sistema amb el seu tamany: el coneixement dels canvis en aquests aspectes en passar de molècules menudes a *clusters* i a sòlids és un dels motors del desenvolupament de la Ciència dels Materials. Els agregats o *clusters* generats a partir de materials sòlids mitjançant tècniques de *laser* presenten comportaments a mitat camí entre aquells dels sòlids i els de molècules discretes. La determinació de l'estructura de mínima energia teòricament no és senzilla, ja que el nombre d'isòmers creix exponencialment amb el tamany; el problema és difícil d'abordar experimentalment. Açò justifica que durant els anys on la recerca en aquests sistemes ha sigut intensa, la font principal de dades haja estat precisament el càlcul teòric. Mentre aquests estudis es duïen a terme fonamentalment per a metalls [16], els últims anys s'han extés també a òxids metàl·lics i altres sistemes [17, 18, 19].

La Ciència de Superfícies, d'altra banda, juga un paper cada vegada més important en el camp de la catàlisi. El principal focus d'atenció durant molt de temps ha estat l'estudi de superfícies metàl·liques, la qual cosa ha aconseguit una millor comprensió dels mecanismes catalítics. L'estudi de metalls i semiconductors havia desplaçat aquell dels sistemes amb major complexitat, com poden ser els òxids, carburs o halurs metàl·lics. Els òxids metàl·lics, però, constitueixen uns sistemes fascinants des del punt de vista físico-químic. Les seues superfícies intervenen en una àmplia gamma de fenòmens, com ara el passivat de superfícies metàl·liques per corrosió, la catàlisi de multitud de reaccions a nivell industrial, els sensors de gasos o la superconductivitat a alta temperatura. Açò justifica l'atenció que s'ha prestat darrerament a aquests sistemes tant a nivell teòric com experimental [17, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26].

A més de la complexitat estructural, els òxids metàl·lics exhibeixen una combinació complicada de propietats físicoquímiques. Els metalls de transició poden presentar una gran varietat d'estats d'oxidació i per tant òxids de diferents composicions. Per exemple, els òxids de vanadi no sols inclouen VO, V₂O₃, VO₂ i V₂O₅, sino també fases intermitges, algunes de composició definida com V₄O₉ i altres bàsicament no estequiomètriques. Aquesta complexitat química té serioses implicacions per a la química de superfícies, ja que per una banda els materials no poden ser obtinguts de forma reproducible, i per l'altra el nombre d'interaccions entre molècules adsorbides i la seua superfície pot ser molt gran. Aquestes característiques fan els òxids de metalls de transició especialment atractius des del punt de vista científic i industrial, i per aquest motiu s'han estudiat extensament, com és el cas del V₂O₅ [27, 28, 29, 30]. L'estudi de *clusters* d'òxids de metalls de transició també s'ha extés els últims anys, gràcies a les tècniques que utilitzen làser. La caracterització d'agregats de xicotet tamany permet conèixer l'estructura

que els materials presenten a escala microscòpica, i per tant analitzar-ne les seues propietats, a cavall entre aquelles dels sòlids i les molècules. En particular, Castleman i el seu equip han generat *clusters* catiònics d'òxids de vanadi i analitzat la seua reactivitat [31, 32, 33, 34]. En aquesta Tesi s'aborda l'estudi teòric de les seues possibles estructures, freqüències de vibració, estructura electrònica i tipus d'enllaç.

En quan a l'activitat catalítica dels òxids metàl·lics, aquèsts poden exhibir-ne en la seua composició pura. El TiO_2 , per exemple, té aplicacions com material fotoelèctric per les propietats catalítiques de les seues superfícies [35, 36]. En concret, l'estructura anatasa s'utilitza en cel·les solars i altres dispositius fotocatalítics [37, 38]. Aquest material presenta un ric polimorfisme induït per pressió, que possibilita el canvi de fase rutil-anatasa a pressions elevades [39, 40, 41]. Un estudi de l'estructura de l'anatasa, l'efecte d'altres pressions sobre el material i l'estabilitat de les seues superfícies s'ha dut a terme en aquesta Tesi Doctoral.

A més de materials "purs", la utilització de suports a la indústria és comú, ja que l'activitat catalítica de la interacció entre els diferents òxids es veu incrementada. Per exemple, V_2O_5 suportat sobre TiO_2 catalitza, entre altres, l'oxidació selectiva d'hidrocarbons així com la reducció selectiva d'òxids de nitrogen [42, 43, 44, 45, 46]. Totes aquestes reaccions catalítiques involucren mecanismes complexos, des de reaccions àcid-base fins oxidacions o reduccions dels intermedis de reacció que intercanvien oxigen amb la superfície del substrat. És necessari, doncs, un coneixement de l'estructura de la superfície del suport i la seua interacció amb el catalitzador. El material TiO_2 -anatasa, citat anteriorment, s'ha utilitzat extensament com a catalitzador i suport, així com el ZnO , que combinat amb Cu catalitza la síntesi de metanol [47]. Resulta, per tant, de gran interès la descripció de les seues superfícies per a una millor comprensió de les seues propietats.

Una altra aplicació dels òxids metàl·lics és com sensors de gasos. Entre els més utilitzats estan el ZnO i el SnO_2 . Els materials purs presenten altes resistivitats, però es comporten com semiconductors de tipus n quan apareixen defectes. L'adsorció de molècules en les seues superfícies modifica la conductivitat, i és possible monitoritzar aquest canvi en la conductivitat per detectar la presència d'aquestes substàncies. En alguns casos, la deposició de sub-monocapes de metalls en la superfície d'aquests materials millora la sensibilitat i/o selectivitat d'aquèsts. Un material àmpliament utilitzat com a sensor de gasos és el SnO_2 [48]. La seua superfície (110), en fase rutil, presenta canvis en la seua estructura electrònica quan s'adsorbeixen certs gasos. En particular, en aquesta Tesi Doctoral s'estudiarà l'adsorció de CH_3OH i O_2 sobre ella, i el sistema Cu/ZnO .

Aquests són, de forma succinta, els sistemes l'estudi dels quals anem a

abordar en la present Tesi Doctoral. Els objectius concrets a desenvolupar s'enumeren a continuació. La present Memòria s'organitza de la següent forma: una primera part aborda els fonaments de la Ciència de Materials, així com els mètodes de càlcul emprats actualment per a l'estudi de molècules i sistemes periòdics, i les bases de l'anàlisi topològica de la densitat electrònica. Aquesta primera part inclou un capítol amb els programes utilitzats, tant de càlcul com de representació gràfica. La segona part conté una breu discussió dels resultats obtinguts de l'estudi dels diferents sistemes, i les conclusions i perspectives de futur. Per últim, a l'annex s'inclouen els articles derivats d'aquests estudis.

Objectius

“Imagination is more important than knowledge”
A. Einstein

Els avanços en la Química Teòrica i Computacional, com s’ha introduït, han fet possible abordar l’estudi de sistemes sòlids. És l’objectiu fonamental d’aquesta Tesi Doctoral aprofundir en l’estudi teòric d’una selecció d’òxids metàl·lics d’interés, així com aportar informació rellevant que permeti un millor coneixement de les seues propietats.

Aquesta Memòria presenta en la segona part, tal i com s’ha mencionat, els resultats de l’aplicació dels mètodes de càlcul als següents sistemes: 1.- estructura, estabilitat i tipus d’enllaç de la família de *clusters* d’òxids de vanadi V_xO_y ($x = 1 - 4$, $y=1-10$); 2.- estructura i efectes de pressió en *bulk* TiO_2 -anatasa; 3.- estructura i estabilitat de les superfícies del TiO_2 anatasa (001), (100), (101), (110) i (111); 4.- adsorció de molècules (CH_3OH i O_2) sobre SnO_2 -rutil (110); 5.- procés d’adsorció de Cu sobre ZnO (10 $\bar{1}$ 0), Cu/ZnO. De forma més detallada, els objectius concrets de la present Tesi Doctoral es poden resumir de la següent forma:

1. estudi de la família de *clusters* d’òxids de vanadi $V_xO_y^+$ i V_xO_y ($x = 1 - 4$, $y = 1 - 10$) .
 - (a) Determinació de la seua geometria, estabilitat relativa i freqüències vibracionals.
 - (b) Caracterització dels estats electrònics fonamentals i excitats.
 - (c) Estudi dels possibles canals de dissociació.
 - (d) Anàlisi de la naturalesa de l’enllaç mitjançant la teoria Atoms In molecules (AIM) i la Funció de Localització Electrònica (ELF).
 - (e) Estudi de la interacció de molècules O_2 amb els *clusters*.
 - (f) Comparació dels resultats obtinguts amb dades teòriques i experimentals disponibles.
2. estudi de l’adsorció de xicotetes molècules en SnO_2 (110) .

- (a) Descripció del material *bulk*: paràmetres de cel·la, estructura electrònica.
 - (b) Caracterització de la superfície (110): estructura geomètrica, electrònica i relaxació.
 - (c) Estudi de l'adsorció de metanol sobre la superfície (110) estequiomètrica: adsorció molecular i dissociativa a factors de recobriment $\theta = 1$ i $\theta = \frac{1}{2}$.
 - (d) Estudi de l'adsorció de O₂ en la superfície (110) reduïda: geometria i canvis en l'estructura electrònica.
 - (e) Comparació amb resultats teòrics i experimentals disponibles.
3. estudi de la interfase Cu/ZnO (10 $\bar{1}$ 0)
- (a) Descripció del ZnO *bulk*: estructura geomètrica i electrònica.
 - (b) Caracterització de la superfície (10 $\bar{1}$ 0): estructura geomètrica, relaxació.
 - (c) Estudi de l'adsorció d'àtoms de Cu en diversos llocs superficials: geometria i energia relativa.
 - (d) Comparació amb resultats teòrics i experimentals disponibles.
4. estudi del material TiO₂-anatasa .
- (a) Descripció de l'estructura geomètrica i electrònica del material *bulk*.
 - (b) Anàlisi dels tipus d'enllaços a partir de la densitat electrònica en el marc de la Teoria AIM.
 - (c) Estudi de l'efecte de la pressió en aquest material: paràmetres de cel·la, estructura electrònica, compressibilitat dels poliedres que componen l'estructura i enllaços entre àtoms.
 - (d) Estudi de les seues superfícies (001), (100), (101), (110) i (111): estructura geomètrica, estabilitat relativa, i relaxació de les més estables (001) i (101).
 - (e) Comparació de resultats amb dades teòriques i experimentals disponibles.

En la tercera i última part es presenten les conclusions que se'n deriven i perspectives de futur. Les publicacions derivades dels resultats obtinguts així com els articles en preparació s'adjunten a l'annex, i són els següents:

1. "A theoretical study on the structure, energetics and bonding of VO_x^+ , and VO_x ($x=1-4$) systems", M. Calatayud, A. Beltran, J. Andrés i B. Silvi [49].
2. "The hierarchy of localization basins: a tool for the understanding of chemical bonding exemplified by the analysis of the VO_x and VO_x^+ ($x=1-4$) systems", M. Calatayud, J. Andrés, A. Beltran i B. Silvi [50].
3. "A systematic density functional theory of V_xO_y^+ and V_xO_y ($x=2-4$, $y=2-10$) systems" M. Calatayud, A. Beltran i J. Andrés [51].
4. "An AIM and ELF study of the interaction between O_2 and $\text{V}_x\text{O}_y^+/\text{V}_x\text{O}_y$ ($x=1-2$, $y=1-7$) clusters" M. Calatayud, S. Berski, A. Beltran i J. Andrés [52].
5. "A theoretical analysis of adsorption and dissociation of CH_3OH on stoichiometric SnO_2 (110) surface" M. Calatayud, J. Andrés i A. Beltran [53].
6. "Periodic study on the structural and electronic properties of bulk, stoichiometric and reduced SnO_2 (110) surfaces and their interaction with O_2 " F. R. Sensato, E. Longo, M. Calatayud, A. Beltran i J. Andres [54].
7. "Theoretical study of ZnO ($10\bar{1}0$) and Cu/ZnO ($10\bar{1}0$) surfaces" A. Beltran, J. Andrés, M. Calatayud i J. B. L. Martins [55].
8. "Quantum-mechanical analysis of anatase TiO_2 equation of state" M. Calatayud, P. Mori-Sánchez, A. Beltran, A. Martín Pendás, J. Andrés i J. M. Recio [56].
9. "Static simulation of bulk and selected surfaces of anatase TiO_2 " A. Beltran, J. R. Sambrano, M. Calatayud, F. R. Sensato i J. Andrés [57].

Part I

Fonaments i Metodologia

Capítol 1

Clusters, Sòlids i Superfícies

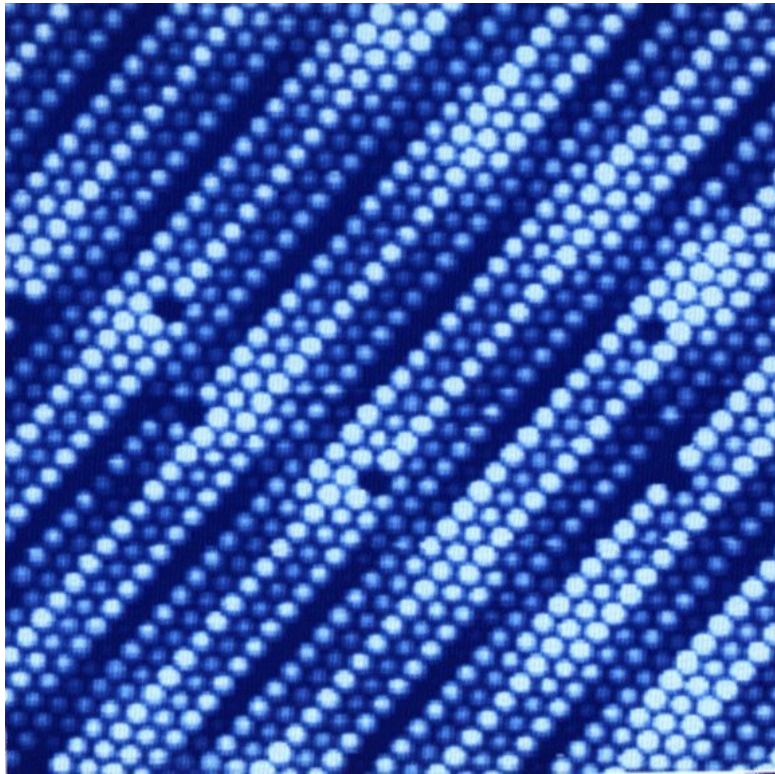


Figura 1.1: Imatge STM d'una superfície de Pt. S'observen clarament defectes originats per vacants atòmiques.

Continguts del Capítol

1.1	<i>Clusters</i>	15
1.2	Sòlids	17
1.2.1	Estructura cristal·lina	17
1.2.2	Estructura electrònica	21
1.2.3	Equacions d'estat	22
1.3	Superfícies	24
1.3.1	Estructura	24
1.3.1.1	L'energia superficial	25
1.3.2	Catàlisi	26
1.3.2.1	Quimisorció i fisorció	26
1.3.2.2	Termodinàmica d'adsorció	27
1.3.3	Interacció metall/superfície	28
1.4	Models per a <i>clusters</i>, sòlids i superfícies	29
1.4.1	Model de <i>cluster</i>	29
1.4.2	Models periòdics	31

“Everything you’ve learned in school as *obvious* becomes less and less obvious as you begin to study the universe. For example, there are not solids in the universe. There’s not even a suggestion of a solid. There are not absolute continuums. There are not surfaces. There are not straight lines.” *R. Buckminster Fuller*

Una de les qüestions fonamentals que es planteja quan s’estudien els materials és com evoluciona l’estructura, propietats i reactivitat de sistemes amb el tamany, en passar de molècules a *clusters* i sòlids. En aquest capítol es pretén donar una visió general del camp dels materials: conceptes bàsics i les característiques particulars d’aquests sistemes, en concret dels *clusters*, dels materials *bulk* i de les superfícies. A l’últim apartat es comenten els models utilitzats en Química Teòrica i Computacional per representar sistemes periòdics.

1.1 *Clusters*

La traducció del mot anglés *cluster* correspon al mot genèric "agregat". La paraula *cluster* s'utilitza en Química en diferents contextos per designar compostos de molt diverses propietats. És necessari doncs definir a quin d'ells es refereix per tal d'evitar confusions.

Cotton i Wilkinson [58] defineixen els *clusters* com grups de dos o més àtoms metàl·lics on hi ha un enllaç directe i substancial entre els àtoms metàl·lics. Aquèsta és una definició utilitzada en els camps de la Química de Coordinació i Organometàlica, en plena expansió als anys 1960, per referir-se a compostos del tipus $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ o $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Shriver et al. [59, 60] fan ús d'aquesta definició ampliada: *clusters* són complexos moleculars amb enllaços metall-metall que formen estructures triangulars o més grans. S'exclouen aleshores arranjaments lineals M-M-M o gàbies (en anglés *cages*), on els metalls es troben units per lligands pont. Aquests *clusters* metàl·lics, doncs, constitueixen espècies químiques l'estructura de les quals se sol determinar per mesures de difracció de RX.

En l'actualitat, però, la paraula *cluster* no designa únicament els sistemes on hi ha enllaços metall-metall. La *Encyclopedia of Computational Chemistry* [61] dóna una definició més flexible: "a bound system of molecules stabilized by noncovalent interactions (e.g, electrostatic)". Aquesta definició denota per tant agregats d'àtoms, no necessàriament metàl·lics, enllaçats de forma no covalent. El camp de les nanopartícules, de gran importància tecnològica

hui en dia, estudia aquest tipus de sistemes: agregats atòmics amb propietats estructurals, electròniques, òptiques i magnètiques diferents a les que presenten els materials sòlids. Constitueixen, per tant, un pont entre els sòlids i els àtoms individuals.

Experimentalment, aquests compostos s'obtenen en fase gas bàsicament per bombardeig d'una mostra de material sòlid mitjançant un làser (*laser ablation* [62]). L'energia electromagnètica proporcionada al sistema es converteix en energia electrònica, tèrmica, química i mecànica i el material es fracciona. El resultat són fragments iònics de l'anàlisi dels quals es coneix la seua estequiometria; la seua abundància relativa es correlaciona amb la seua estabilitat. D'aquesta manera es té una distribució de tamanys que permet establir quins fragments presenten major estabilitat així com la seua composició. Posteriorment els fragments recollits es poden fer interaccionar amb diversos reactius per analitzar-ne la seua reactivitat. Amb aquesta tècnica, i altres derivades, s'han generat i analitzat *clusters* metàl·lics [63, 64, 65], òxids de metalls de transició [66, 67, 68] i altres compostos [69, 70].

L'aplicació de mètodes químic-quàntics d'elevada precisió a l'estudi de *clusters* de xicotet tamany obri la possibilitat d'un estudi rigorós de les propietats d'aquests sistemes, com s'ha dit, pont entre àtoms i sòlids. Entre les propietats més interessants es troba la determinació de les geometries dels compostos estables de menor geometria, els potencials d'ionització i afinitats electròniques, i propietats relacionades amb la distribució electrònica com moments dipolars, polaritzabilitats, etc. Com s'ha comentat abans, els *clusters* poden experimentar fragmentacions quan posseeixen una energia interna elevada, i la determinació de l'energia dels processos de dissociació permet establir quins són els fragments més estables i els canals de fragmentació favorables. Un altre aspecte a estudiar és la dependència de les propietats amb el tamany del *cluster*. La caracterització teòrica d'aquests *clusters* possibilita, en definitiva, la correlació estructura/propietats dels sistemes obtinguts experimentalment, i analitzar el material sòlid en base a fragments estables de propietats més o menys definides. A la literatura es poden trobar nombrosos sistemes estudiats mitjançant càlculs *ab initio* o DFT, bé de *clusters* atòmics [16, 71, 72, 73], d'òxids de metalls de transició [74, 75, 76, 77] o altres sistemes [78, 79, 80]. La família de *clusters* d'òxids de vanadi, que han sigut generats mitjançant tècniques CID (*Collision Induced Dissociation*) per Castleman i el seu grup d'investigació [31, 32, 33, 34] són un dels objectes d'estudi de la present Tesi Doctoral.

S'ha d'evitar confondre aquests *clusters*, que permeten la descripció d'un sòlid en termes de blocs estables, amb els models de *cluster* que s'utilitzen en Química Teòrica i Computacional per simular l'estructura cristal·lina. La forma més senzilla de representar un sistema tri- o bidimensional consisteix en

“tallar” un conjunt finit d'àtoms del sistema real, mantenint la geometria de l'estructura original. Aquesta part finita que es descriu als càlculs s'anomena també *cluster*. Els models de *cluster*, tant els més senzills com els que simulen la resta de la xarxa amb potencials iònics (*embedding clusters*), s'han utilitzat àmpliament i es descriuran amb més detall en la secció 1.4.

1.2 Sòlids

Al llarg de les últimes dècades, s'ha extès l'interès pels materials sòlids entre la comunitat química [2, 81, 82, 83]. Les propietats que presenten, bé elèctriques, òptiques, magnètiques o superficials, es relacionen directament o indirecta amb la seua estructura electrònica. Així, l'arranjament tridimensional dels àtoms genera una interacció a llarg abast que confereix propietats especials a aquests composts que no presenten els líquids o els gasos. Aquestes interaccions de llarg abast que es troben als sòlids cristal·lins comporten una determinada simetria trasllacional que pot utilitzar-se per simplificar les equacions emprades als càlculs. A continuació es resumeixen els conceptes bàsics utilitzats en el tractament de sòlids cristal·lins.

1.2.1 Estructura cristal·lina

Les estructures cristal·lines poden ser descrites de diverses formes [84, 85]. La més comú consisteix a relacionar-les a la seua cel·la unitat, és a dir, donar el tamany i forma de la cel·la i la posició dels àtoms a l'interior. No obstant, de vegades açò no és suficient per definir l'estructura tridimensional, ja que hi ha informació que es desconeix, com distàncies interatòmiques, índexs de coordinació o tipus d'enllaç.

Existeixen diferents mètodes per visualitzar estructures cristal·lines en tres dimensions. Un dels més comuns és el model de màxim empaquetament (*close packing*). En aquest model es consideren els àtoms esfèrics i agrupats en capes per obtenir la màxima densitat. Poden trobar-se empaquetaments hexagonals compactes (*hcp*=hexagonal close-packed), cúbics compactes (*ccp*=cubic close-packed). Existeix una estructura d'empaquetament no tan compacte, centrada al cos (*bcc*=body centered cubic). Aquests empaquetaments depenen de la seqüència de repetició de les capes. La majoria dels metalls i moltes estructures iòniques poden descriure's mitjançant aquest model.

Una altra aproximació representa l'estructura cristal·lina en termes de la coordinació del catió, de forma que pot vore's com una ordenació de poliedres que comparteixen vèrtexs, arestes i/o cares. En aquesta representació no tot

l'espai s'utilitza i apareixen cavitats entre els poliedres. Octaedres i tetraedres són els poliedres més comuns. L'estabilitat de l'estructura disminueix per la presència d'arestes i cares compartides, ja que disminueix la distància catió-catió. L'avantatge d'aquest model front al d'empaquetament compacte és que permet veure la topologia o connectivitat de l'estructura, així com la localització de zones buïdes. Açò és important a l'hora d'analitzar per exemple els efectes de pressió en l'estructura del cristall. Com es vorà en l'apartat corresponent, és possible relacionar la compressibilitat d'un cristall en termes de les compressibilitats dels poliedres ocupats i buits que el componen.

Les estructures sòlides se solen classificar segons la seua cel·la unitat, en les 14 xarxes de Bravais, que tenint en compte les possibles combinacions de simetria puntual i trasllacional generen 230 grups espacials [86].

Poden considerar-se infinites cel·les unitats, de les quals les que presenten el menor volum s'anomenen primitives. Si es repeteix la cel·la per trasllació, s'ompli l'espai obtenint-se l'estructura tri- o bidimensional. Una altra manera d'omplir l'espai és mitjançant la construcció de Dirichlet: cada punt de la xarxa es connecta als seus veïns més pròxims amb una línia. Al punt mig de les línies es dibuixen els plànols perpendiculars a elles, i la seua intersecció delimita una regió de l'espai anomenada regió Dirichlet, cel·la Wigner Seitz o cel·la Voronoi. Les cel·les Wigner-Seitz són sempre primitives. La figura 1.2 mostra les cel·les de Wigner-Seitz per una cel·la cúbica centrada en el cos i primitiva.

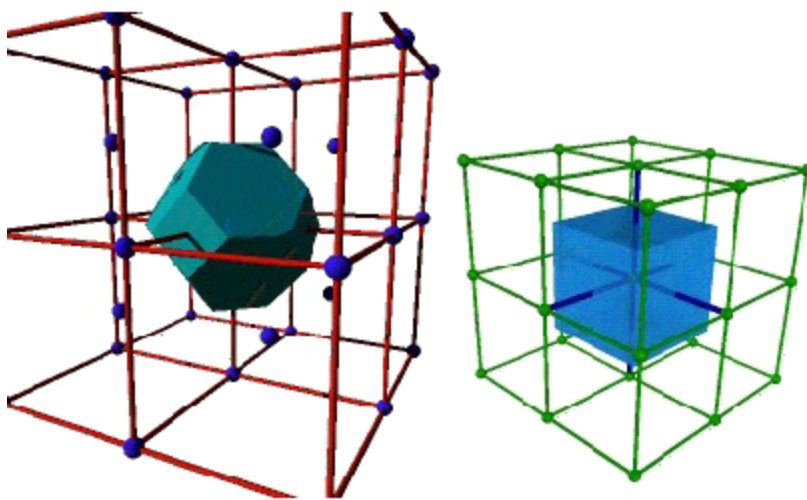


Figura 1.2: Cel·les de Wigner-Seitz per a un sistema cúbic centrat al cos (esquerra) i primitiu (dreta).

Els àtoms al cristall es troben ordenats en plànols. La notació de Miller permet identificar inequívocament tots els conjunts de plànols, continguen o no àtoms, basant-se en els punts on tallen la cel·la unitat. L'obtenció dels índex de Miller es fa matemàticament a partir de l'equació del plànol, que en tres dimensions és:

$$\frac{x}{A} + \frac{y}{B} + \frac{z}{C} = 1 \quad (1.1)$$

És a dir, que el plànol tallaria els eixos x , y i z en els punts A , B i C . Resulta més còmode, però, treballar amb nombres sencers que no fraccionaris. Si es multiplica l'equació anterior per ABC obtindrem

$$BCx + ACy + ABz = ABC \quad (1.2)$$

que és l'equació d'un plànol paral·lel al primer situat a una distància ABC de l'origen. Les quantitats BC , AC i AB es representen en la notació de Miller com h , k i l , respectivament. Els índex de Miller seran el conjunt de valors hkl més baixos. Per tal d'obtenir-los dividirem els coeficients que acompanyen x , y i z pel màxim comú divisor. La figura 1.3 mostra alguns plànols per a una cel·la cúbica.

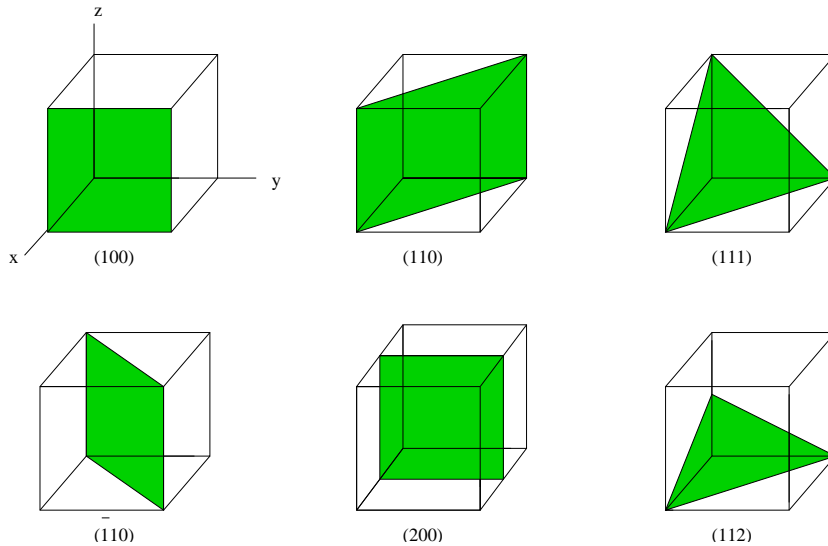


Figura 1.3: Plànols per a una cel·la cúbica

Els índex de Miller se solen representar entre parèntesis, per evitar confondre'ls amb nombres de tres xifres. D'aquesta manera, identifiquen un plànol (el més pròxim a l'origen), p. e. (100); la seua família de plànols paral·lels

es representa amb els mateixos índex de Miller però entre claudàtors p. e. $\{100\}$. Les direccions s'indiquen com $[010]$. Els números negatius s'indiquen amb una barra sobre el nombre, p. e. $\bar{1}$.

La distància entre els plànols d'una mateixa família ve donada per la llei de Bragg. Per a cristalls ortogonals ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), aquest espaiat s'obté de l'expressió

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (1.3)$$

L'espai recíproc, anomenat també espai-k, espai de moments i espai de Fourier, és un conjunt de punts imaginari construït de forma que la separació entre dos punts de l'espai recíproc (valor absolut del vector) és igual a la inversa de la distància interplanar real. Si es té un vector $\vec{v} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$ a la xarxa directa, el seu corresponent a la xarxa recíproca és $\vec{u} = m_1\vec{b}_1 + m_2\vec{b}_2 + m_3\vec{b}_3$. S'acompleix que $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$.

Qualsevol vector i direcció en l'espai real pot representar-se en l'espai k simplement obtenint la inversa de les seues coordenades. Igual que a l'espai real, la xarxa cristal·lina recíproca pot generar-se a partir d'una cel·la unitat recíproca, obtinguda de la real. Els vectors de base es defineixen a partir dels vectors base de la cel·la real. Igual com a l'espai real, l'elecció de la cel·la unitat no és única. Una cel·la àmpliament utilitzada és la de la *Brillouin*, que correspon a la cel·la de Wigner-Seitz a l'espai recíproc.

L'avantatge de treballar en l'espai recíproc és que permet simplificar les expressions matemàtiques, ja que pot transformar-se un sistema infinit (la xarxa cristal·lina) en un finit. Les integrals poden tindre límits finits, i fent ús de la simetria trasllacional, facilitar els càlculs. El capítol 3 descriu amb més detall la utilització de l'espai recíproc en el tractament de sistemes periòdics.

Tot i que la periodicitat és la característica dels materials cristal·lins, aquéstos rarament es troben ordenats de forma perfecta: la presència de defectes és comú, especialment als òxids. Als òxids de metalls de transició els defectes venen majoritàriament associats a la variabilitat de la valència del metall. Els defectes puntuals estan relacionats amb vacants atòmiques, àtoms en posicions intersticials, i la presència d'impureses o dopants. Aquestos defectes puntuals poden ordenar-se i produir dislocacions, defectes planars i discontinuïtats als bordes dels grans. La presència de defectes és major a les superfícies que als materials *bulk*, la qual cosa els confereix propietats catalítiques. La figura 1.1 mostra una superfície de Pt amb defectes clarament visibles.

1.2.2 Estructura electrònica

La periodicitat confereix als sistemes cristal·lins una estructura electrònica peculiar. Mentre als àtoms apareixen nivells discrets d'energia, les molècules mostren una combinació dels nivells atòmics, més pròxims entre ells quan major siga el nombre d'àtoms. Al cas d'un sistema infinit, la separació entre nivells és menyspreable i s'obté una estructura de bandes, típica per a aquests sistemes. Al capítol 3 es pot trobar una descripció més detallada de l'estructura de bandes. Les propietats electròniques dels sòlids depenen de les energies de les bandes, de la seua amplària i de les regions prohibides entre elles. L'amplària de banda és funció de la interacció entre àtoms veïns, com a les molècules ho és la separació entre orbitals enllaçants i antienllaçants. Els orbitals de *core* generen bandes estretes i no contribueixen a l'enllaç, mentre que els de valència que se solapen fortament donant lloc a bandes amples. La Teoria de Bandes justifica el comportament elèctric dels sòlids, ja que els aïllants es descriuen com una banda plena separada per un espai (en anglès *gap*) d'una altra buïda, els semiconductors presenten la mateixa estructura però amb una separació entre bandes menor, i els metalls mostren una banda parcialment plena que permet el moviment de càrrega.

L'estructura electrònica dels sòlids, com la de les molècules, pot entendre's doncs en termes de bandes d'orbitals deslocalitzats al seu sinus, o bé amb la visió tradicional d'electrons localitzats als àtoms o enllaços particulars. Les dues interpretacions s'utilitzaran d'ara endavant segons convinga per al tractament de cada sistema estudiat.

Respecte al tipus d'enllaç, els materials cristal·lins n'exhibeixen un ampli ventall, que comprenen l'iónic, covalent, metàl·lic i de Van der Waals [87, 88, 89]. De vegades un mateix material pot presentar diferents tipus d'enllaç, i és comú trobar mescles d'enllaç com al TiO, on es mescla l'enllaç iònic i metàl·lic o CdI₂, on ho fa l'enllaç iònic i covalent. Si es compara els enllaços iònics i covalents, els primers impliquen una ordenació tridimensional d'alta simetria, on els ions es connecten al màxim nombre de veïns possible, maximitzant d'aquesta forma les forces electrostàtiques atractives. L'enllaç covalent, però, és molt direccional i els ions mostren una preferència per un cert entorn de coordinació. L'índex de coordinació a les estructures on apareixen enllaços covalents és menor que a les iòniques.

El tipus d'enllaç que té lloc a cada estructura ve donat majoritàriament per l'electronegativitat dels elements que hi participen: alcalins i alcalinoterris apareixen a estructures iòniques, combinats amb O²⁻ i F⁻; cations més polaritzants com B³⁺ o Si⁴⁺ i anions polaritzables com I⁻ i S²⁻ presenten enllaços covalents. Com hem assenyalat abans, la majoria de compostos no moleculars tenen una mescla d'enllaços iònic i covalent, i al cas d'alguns

elements de transició, d'enllaç metàl·lic. En contraposició al concepte tradicional d'ions esfèrics no polaritzables, l'estudi de la densitat electrònica dóna una visió més flexible de la forma i el tamany dels ions, i per tant del seu enllaç (capítol 4).

1.2.3 Equacions d'estat

La investigació dels efectes de condicions extremes de pressió i temperatura als sòlids és un camp en evolució actualment. La preparació de nous materials resistents a altes pressions i/o temperatures es duu a terme en base a un estudi teòric exhaustiu dels canvis que pateixen la seua estructura i propietats elèctriques, mecàniques i magnètiques. Per tal d'avaluar el comportament dels materials en funció de pressió i temperatura s'estudia la seua equació d'estat (EOS=Equation Of State).

Les equacions d'estat [90] són expressions que relacionen variables físiques d'un sistema, com pressió, temperatura, volum, camp elèctric, etc. i s'obtenen a partir de mesures experimentals o bé derivades de models. Proporcionen, per tant, dades del comportament termodinàmic del sistema sòlid. Tot i no constituir entitats termodinàmiques en un sentit estricte, són d'aplicabilitat general i poden aportar informació més rellevant que la sola relació entre variables [91].

Les variables físiques més utilitzades són la pressió (P), la temperatura (T) i el volum (V), de forma que definint-ne dues pot conèixer-se l'energia del sistema E . L'entalpia H d'un sistema ve donada per l'expressió 1.4:

$$H \equiv E + PV \quad (1.4)$$

L'energia lliure de Gibbs G es defineix com

$$G \equiv H - TS \quad (1.5)$$

$$= E + PV - TS \quad (1.6)$$

on S és l'entropia del sistema. En l'aproximació estàtica, que és la que s'utilitza en la majoria dels càlculs *ab initio*, es pren una temperatura de zero K . L'energia interna, en menysprear els efectes vibracionals, s'igualava a l'energia electrònica del sistema¹. Podem simplificar (1.5) obtenint la relació:

$$G = E + PV \quad (1.7)$$

¹ $E = E_{nuclis} + E_{electrons}$

D'aquesta expressió es deriva la definició del *bulk modulus*:

$$B = V \left(\frac{d^2 G^*}{dV^2} \right) \quad (1.8)$$

$$= -V \left(\frac{dP}{dV} \right)_{T,P} \quad (1.9)$$

on G^* indica que la situació de no-equilibri. Existeixen diverses equacions d'estat que relacionen P i V . D'entre les EOS més utilitzades, es troben la de Vinet (1.10) [92] i la de Birch-Murnaghan (1.11) [93]:

$$\ln \frac{Px^2}{3(1-x)} = \ln B_0 + A(1-x) \quad (1.10)$$

$$A = \frac{3}{2}(B'_0 - 1) \quad , \quad x = \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{1}{3}}$$

$$F(f) = \frac{P}{3f(1+2f)^{\frac{5}{2}}} = \sum_{i=0}^2 A_i f^i \quad (1.11)$$

$$f = \frac{1}{2}(x^{-2} - 1)$$

$$A_0 = B_0 \quad , \quad A_1 = \frac{3}{2}B_0(B'_0 - 4),$$

$$A_2 = \frac{3}{2}B_0 \left[B_0 B''_0 + B'_0(B'_0 - 7) + \frac{143}{9} \right]$$

En aquest cas, l'equació de Birch-Murnaghan és la de segon ordre. Aquestes expressions permeten el càlcul del *bulk modulus*. V_0 , que apareix a les EOS anteriors, és el volum corresponent al mínim de l'energia lliure de Gibbs a la pressió corresponent.

A partir de parells de valors E i V obtinguts dels càlculs *ab initio*, i mitjançant les fórmules (1.7), (1.5) i les EOS pot generar-se informació sobre l'efecte de la pressió i la temperatura sobre el sistema cristal·lí. Els efectes de pressió al cristall es poden descompondre en les seues contribucions lineals, de manera que pot descriure's el comportament del material en termes de la compressibilitat de paràmetres geomètrics, poliedres atòmics i fins i tot compressibilitat dels seus ions, tal i com s'ha comprovat en estudis previs [94]. És possible també incloure efectes tèrmics, com es vorà en l'apartat 5.5.

1.3 Superfícies

L'objectiu de les anàlisis estructurals és determinar les posicions de tots els àtoms a la superfície s'un sòlid i a les regions pròximes. Açò és possible gràcies a l'avanç en tècniques experimentals, que permeten prendre fotografies de les superfícies a escala atòmica. Experimentalment pot determinar-se l'estructura i composició de les superfícies sòlides a través de diferents mètodes, com AES (Auger Electron Spectroscopy), LEED (Low-Energy Electron Diffraction), STM (Scanning Tunnel Microscopy), TPD (Temperature Programmed Desorption) [95, 96]. Moltes d'aquestes tècniques fan ús d'instruments equipats per a alt buit, atesa la importància de la interacció entre la superfície i el seu voltant. Però les imatges que se n'obtenen no es poden interpretar fàcilment, ja que depenen de més factors com ara composició de la sonda, recobriment de la superfície, etc. El resultat és que solament una part de l'estructura de la superfície és explorada, i resulta necessària l'anàlisi de les mostres per varies tècniques. Per aquest motiu és interessant desenvolupar models teòrics de superfícies, que ajudaran a interpretar els resultats experimentals alhora que permetran preveure comportaments i possibles aplicacions.

Els àtoms localitzats a la superfície d'un sòlid tenen un voltant marcadament diferent del que tenen els àtoms del cristall: tenen menys àtoms veïns que els del cristall, i la seua distribució pot ser anisotròpica. Les propietats, doncs, de la superfície, seran diferents a les que tenen el sinus del cristall (en anglés *bulk*). La composició i l'estat químic dels àtoms superficials són aspectes de gran importància en el camp de la catàlisi heterogènia, on altres espècies químiques en fase gas o líquid interaccionen amb ells [95, 97, 98]. Resulta de gran utilitat disposar d'un model que permeta la representació del sistema i la interpretació dels experiments.

1.3.1 Estructura

Les superfícies se solen identificar mitjançant l'índex de Miller (secció 1.2.1) del plànol al *bulk*. Les superfícies ideals tenen l'estequiometria del cristall per definició, i els àtoms es troben a les posicions on estarien dins l'estructura cristal·lina. Tanmateix, aquestes superfícies rarament existeixen, i encara que a simple vista la superfície d'alguns sòlids sembla ser perfecta, la realitat és que a nivell microscòpic apareixen gran nombre d'irregularitats.

Els sòlids presenten porus al seu sinus i defectes a la seua superfície, començant per una reordenació a nivell atòmic. En el procés de **relaxació**, els àtoms es mouen per capes cap a l'interior o l'exterior del cristall, éssent els desplaçaments majors a les capes més externes. L'ordenació atòmica dins

cada capa no canvia. Un altre procés que poden experimentar els àtoms a les superfícies és el de **reconstrucció**, que involucra canvis substancials a l'estructura de la superfície. Els àtoms es mouen de les seues posicions de forma que la periodicitat canvia. Experimentalment, és habitual trobar superfícies relaxades, mentre que la reconstrucció és un procés menys comú.

Per tal de definir els llocs a una superfície se sol emprar l'índex de coordinació de l'àtom, que és, com als cristalls, el nombre d'àtoms veïns. Les reconstruccions a les superfícies solen notar-se $(n \times m)$, on n i m representen les ratios dels vectors de la cel·la unitat a la superfície reconstruïda en comparació amb l'estequiomètrica. Més detalls en quan a la notació de superfícies es poden trobar a la referència [97].

A més de la relaxació i la reconstrucció, les superfícies presenten defectes com terraces, cantons, clots i vacants d'àtoms, que confereixen una major reactivitat al sistema. La figura 1.1 mostra una superfície de Pt amb vacants atòmiques.

1.3.1.1 L'energia superficial

Els fenòmens de relaxació i reconstrucció superficials tenen lloc per conduir a estats de menor energia. Per tant, la superfície és heterogènia a escala microscòpica i atòmica, i es reestructura segons el seu voltant disminuint la seua energia. L'energia d'un sòlid pot definir-se com

$$E = NE^0 + aE^s \quad (1.12)$$

on E és l'energia total del sòlid, N és el nombre d'àtoms del sòlid, E^0 és l'energia per àtom, a és l'àrea superficial i E^s és l'energia superficial específica (per unitat d'àrea). Aquesta relació considera que el sòlid presenta una energia en excés deguda a la presència de la superfície. L'energia de la superfície s'obté de l'equació (1.12):

$$E^s = \frac{E - NE^0}{a} \quad (1.13)$$

Les unitats són Jm^{-2} . A partir de l'expressió (1.13) es defineixen l'energia de Gibbs de la superfície G^s , l'entalpia de la superfície H^s , l'entropia de la superfície S^s etc. segons les relacions habituals de la termodinàmica [99].

Estructura electrònica

L'estructura electrònica de les superfícies difereix d'aquella que mostren els corresponents sistemes tridimensionals. Partint de que la coordinació a la

superfície és menor que al sinus del cristall, es prediuen alteracions a l'estructura de bandes, que van des de una disminució de l'espai entre les bandes de valència i conducció (*band gap*) o l'ample de banda, fins a l'aparició de *dangling bonds* o enllaços insaturats que augmenten la reactivitat del sistema.

Els defectes superficials, en ser diferents als del *bulk*, i les relaxacions i reconstruccions que pateixen els àtoms a les superfícies poden estabilitzar nivells electrònics plens o desestabilitzar els buïts. La quimisorció de molècules i la presència de dopants influeixen en la conductivitat elèctrica de la superfície per modificació dels nivells electrònics.

1.3.2 Catàlisi

Les superfícies dels sòlids presenten efectes catalítics per a un gran nombre de reaccions químiques. Açò és degut a la seua estructura, que permet una interacció entre les molècules que participen en la reacció i els àtoms superficials. En l'aproximació d'un àtom o molècula a una superfície, es produeix una interacció entre ells que condueix a una distribució entre les dues fases presents (gas-sòlid, líquid-sòlid, etc.). Quan aquesta interacció és feble i està relacionada amb el grau d'heterogeneïtat de la superfície s'anomena *fisorció*, mentre que quan apareix un enllaç químic entre l'espècie que interacciona i la superfície s'anomena *quimisorció*. Per conèixer l'extensió del repartiment entre les dues fases s'ha de tindre en compte la superfície específica del sòlid (o la fracció de superfície recoberta θ), la temperatura i la pressió del gas.

1.3.2.1 Quimisorció i fisorció

Tal i com s'ha introduït abans, la distinció entre les dues es deu fonamentalment a la naturalesa de l'enllaç entre molècula i superfície. L'aparició d'una redistribució significativa de la densitat electrònica és característica de la quimisorció, mentre que una interacció feble de tipus Van der Waals indica una fisorció. Per tal d'establir si hi ha un enllaç químic entre la molècula adsorbida i el substrat s'utilitzen experimentalment tècniques IR, UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy) i EELS (Electron Energy-Loss Spectroscopy).

Els dos tipus d'adsorció presenten característiques físiques diferents. Així, la quimisorció té lloc en un rang de temperatures gran, però aquest rang és limitat per a una molècula determinada; la fisorció ocorre a temperatures pròximes al punt de condensació del gas. En quan a l'energia que es desprén als dos processos, la quimisorció clarament presenta valors majors que l'adsorció física (40-800 kJ mol⁻¹ front a 5-40 kJ mol⁻¹ respectivament). L'adsorció química mostra una gran especificitat, és a dir, una dependència

del plànol cristal·logràfic del sòlid, mentre que la fisisorció sembla ser virtualment independent de la geometria de la superfície. Quan apareix un enllaç químic sovint apareix una dissociació molecular, de vegades irreversible; aquest procés no té lloc a l'adsorció física. Respecte el nombre de capes que poden estar presents en un o un altre procés, la quimisorció es limita a una monocapa. La formació d'un enllaç químic entre una molècula i una superfície sòlida involucra reorganitzacions de l'estructura d'ambdós reactius tal i com ocorre a les reaccions estequiomètriques.

1.3.2.2 Termodinàmica d'adsorció

L'adsorció de molècules a la superfície d'un sòlid produeix calor. Tot i ser un procés exotèrmic, per conveni la *calor d'adsorció* ΔH_{ads} sempre es considera positiva. La determinació experimental d'aquesta calor es fa freqüentment mesurant la desorció, on es trenca l'enllaç entre l'adsorbat i la superfície.

Les equacions que permeten el càlcul de paràmetres termodinàmics al sistema adsorbat/adsorbent són les *isotermes d'adsorció*. En particular proporcionen una relació entre la quantitat d'adsorbat que es troba a la superfície i la seua pressió i temperatura. Experimentalment es treballa a temperatura constant, d'ahí el nom d'isoterma. S'han desenvolupat moltes isotermes amb models cada vegada més complexos que consideren multicapes, porositat dels sòlids etc. [97].

Poden dibuixar-se corbes d'energia potencial que representen la variació en l'energia del sistema en funció de la distància a la superfície, la forma de les quals varia segons es tracte de quimi- o fisisorció, i si considera o no dissociació. La profunditat dels pous d'energia és una mesura de la força de l'enllaç, mentre que la distància a la qual l'energia és mínima correspon a la geometria més estable.

L'adsorció es considera un procés no activat, i la seua energia correspon a l'energia necessària per a activar el procés invers de desorció

$$\Delta H_{ads} = E_a^{des} \quad (1.14)$$

Per a una adsorció dissociativa, que involucra el trencament d'enllaços a l'adsorbat, la corba d'energia potencial presenta canvis substancials respecte a una corba de quimisorció tradicional, com es pot veure a la figura 1.4.

La fisisorció no implica cap canvi, però en arrimar-se la molècula a la superfície aquesta passarà a quimisorbir-se o bé romandrà en un estat on podrà desorbir-se o dissociar-se. En aquest últim cas es diu que la molècula ha dissociat mitjançant un precursor, i $\Delta H_{ads} \approx E_a^{des}$. El desplaçament de la posició de les corbes de fisisorció molecular/quimisorció dissociativa pot alterar significativament el tamany de la barrera de quimisorció.

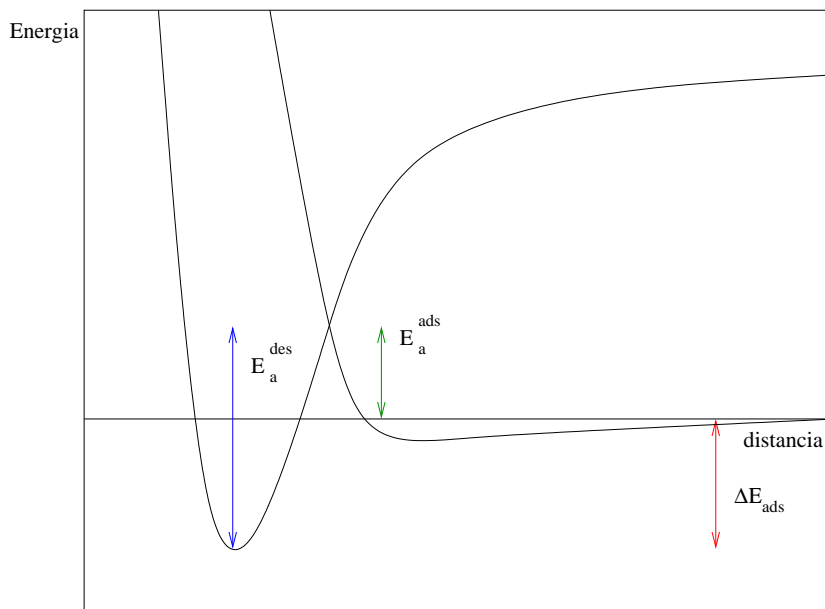


Figura 1.4: Diagrama d'energies per als processos de quimisorció i fisisorció. El pou de potencial més profund correspon a la quimisorció dissociativa.

No obstant això, s'han de tindre en compte els factors que determinen la velocitat amb què té lloc l'adsorció, que són principalment la velocitat a la qual arriben les molècules a la superfície i l'efectivitat de la interacció.

1.3.3 Interacció metall/superfície

A part de l'adsorció de molècules sobre superfícies d'òxids, existeixen també el fenomen d'adsorció d'àtoms metàl·lics sobre elles [100]. Aquests sistemes són àmpliament utilitzats a la indústria, són els catalitzadors suportats, tot i que encara no es comprenen bé els tipus d'interacció.

Els metalls es troben moltes vegades dispersos sobre un suport d'òxid. En aquests casos la interacció entre ells és més bé feble, i l'òxid s'empra com un material inert que proporciona major superfície. En altres sistemes, com als sensors, la presència d'àtoms metàl·lics en la superfície altera la resposta de la superfície. La interacció dels àtoms metàl·lics amb superfícies d'òxids no és senzilla i obeeix a diversos mecanismes. Així, majoritàriament la interacció pot considerar-se iònica i aparéixer una transferència de càrrega. Als metalls de transició, però, pot trobar-se un solapament d'orbitals de l'adsorbat i l'adsorbent indicant un enllaç amb un caràcter metall-metall. És possible que l'adsorció de metalls en superfícies sòlides produísca reordenacions estructu-

rals i es generen fases noves, com a conseqüència de la difusió del metalls en l'estructura cristal·lina. Una altra forma d'interacció consisteix a abstroure oxigen superficial.

L'anàlisi de les interaccions entre àtoms metàl·lics i superfícies d'òxids és doncs complexa, i les dades experimentals de què es disposa són escases. La modelització d'aquests sistemes des del punt de vista teòric facilitarà la seua comprensió. En concret, la interfase Cu/ZnO ha estat utilitzada a la indústria per a la síntesi del metanol [47]. A la present Tesi Doctoral s'estudia a nivell teòric l'estructura de la superfície (10 $\bar{1}$ 0) del ZnO així com la interacció d'àtoms de Cu sobre llocs de Zn i O.

1.4 Models per a clusters , sòlids i superfícies

Els mètodes en Química Quàntica han sigut àmpliament desenvolupats per a molècules: és possible calcular de forma acurada no solament l'estat fonamental del sistema sino també els estats excitats. Les dificultats apareixen quan es pretén representar sistemes de major tamany, ja que la utilització d'aquestes tècniques resultaria, quan això fora possible, computacionalment costosa. És necessari, doncs, fer ús de models. Una primera aproximació consistiria en representar el sistema amb un xicotet nombre d'àtoms i utilitzar els mètodes de càlcul que s'apliquen per a molècules. D'altra banda, l'existència d'un ordre a llarg abast als sistemes periòdics permet un tractament teòric simplificat, i s'han desenvolupat tècniques que permeten explotar la simetria traslacional en la resolució de les equacions de la mecànica quàntica. Tot i que aquestos dos models no són els únics [101, 102], són els més utilitzats a la Química de l'Estat Sòlid i de Superfícies [8]. A continuació es descriu breument en què consisteixen.

1.4.1 Model de cluster

Els models de *cluster* s'utilitzen per representar sistemes periòdics tri- o bidimensionals, i s'han utilitzat tradicionalment en l'estudi de sòlids i superfícies [103, 104, 105, 8], així com la seua reactivitat. La modelització d'un sistema periòdic mitjançant un model finit comporta unes certes limitacions. El model de *cluster* tracta el sistema periòdic com una molècula, prenent únicament uns cert nombre d'àtoms i ignorant la resta. Aquesta aproximació és adequada quan es volen estudiar propietats locals, com transicions d-d, adsorció, etc., però no descriu l'estructura de bandes o les interaccions entre adsorbats en sistemes periòdics. La geometria de la part representada és la mateixa que la del cristall, mentre que els àtoms situats lluny del lloc actiu

no s'inclouen als càlculs.

El principal avantatge d'aquest tractament és la limitació en el nombre d'àtoms, la qual cosa permet aplicar qualsevol mètode quàntic per al càlcul de propietats, amb un cost computacional acceptable. No obstant cal remarcar que per a una descripció adequada el tamany del *cluster* ha d'ésser suficientment gran, i a nivell pràctic el model s'ha de restringir a unes desenes d'àtoms. L'estudi de *clusters* de diferents tamanyes és recomanable per assegurar la convergència dels resultats. Bàsicament, els aspectes a tindre en compte per a l'elecció d'un model finit són la seua neutralitat, i l'estequiometria i coordinació adequades [106].

El problema del truncament del sistema periòdic és l'anomenat efecte de borde: els àtoms a la perifèria del *cluster* presenten enllaços insaturats. Al procediment SCF es perd temps en optimitzar la distribució electrònica a aquests àtoms en lloc de millorar la descripció del lloc actiu. S'han desenvolupat diverses tècniques per minimitzar aquests efectes de borde. Les més utilitzades per a cristalls iònics són les tècniques d'*embedding*, on se representa el cristall mitjançant una xarxa de càrregues, i el lloc actiu se situa embegut en ella. Les càrregues puntuals se situen en les posicions atòmiques segons la geometria experimental del cristall, i se solen optimitzar. D'aquesta manera es considera el potencial de Madelung. No obstant, la utilització de càrregues puntuals de vegades introdueix efectes no desitjats en la descripció del sistema, ja que en estar els anions directament envoltats per càrregues puntuals, la seua densitat electrònica es polaritza. Aquest problema se soluciona introduint potencials iònics totals (TIP=Total Ionic Potentials) entre el model finit i la xarxa de càrregues. Els TIP s'obtenen mantenint la càrrega nuclear dels àtoms que es volen representar, però ometent els electrons i prenent pseudopotencials. L'aproximació de potencials model *ab initio* (AIMP=Ab Initio Model Potential) millora considerablement els resultats [107]. Així, s'han desenvolupat mètodes com el mètode *ab initio* de l'ió pertorbat (*aiPI=ab initio* Perturb Ion) [108, 109, 110], basat en la Teoria de la Separabilitat Electrònica, que consisteix en acoblar un *cluster* a la xarxa cristal·lina mitjançant una interacció mecanoquàntica *cluster*-xarxa rigorosa. En aquest mètode es considera que cada grup electrònic es troba fortament enllaçat a un nucli, formant un àtom o ió. El mètode *aiPI* ha estat utilitzat amb èxit per descriure majoritàriament sistemes cristal·lins iònics [108, 109, 110, 111].

Per representar sòlids covalents se sol saturar els enllaços dels àtoms al límit del model amb àtoms d'hidrogen. Per a sistemes metàl·lics, l'aproximació de la xarxa amb el model de *cluster* no és la més adequada, per la dificultat del tractament de la deslocalització electrònica, i és comú descriure el lloc actiu de forma més acurada que els voltants, per exemple fent ús de bases de major tamany.

1.4.2 Models periòdics

L'estudi de sòlids i superfícies hauria de considerar la periodicitat que presenten aquests sistemes. D'aquesta forma es pot introduir la coordinació correcta per als àtoms, alhora que calcular l'estructura de bandes. Els models periòdics fan ús de la simetria trasllacional en tres i dues dimensions que exhibeixen sòlids i superfícies, permetent una simplificació de les equacions emprades als càlculs mecanoquàntics [112, 113]. Els mètodes que exploten la periodicitat del sistema es plantegen en la visió de la Física de l'Estat Sòlid, tot i que és possible fer una anàlisi amb un sentit més "químic" [7]. Tradicionalment, els sòlids s'han descrit mitjançant aquests models fent ús de tècniques computacionals basades en mètodes DFT (Density Functional Theory) [114], encara que alguns programes ja tenen implementat el formalisme HF [115].

En quan als models emprats, els cristalls se solen modelitzar repetint la cel·la unitat en tres dimensions. Per a superfícies, un model àmpliament utilitzat és el model de làmina o llesca (en anglès *slab*), que considera un sistema infinit en dues direccions i d'una certa amplària en l'altra. Aquest model permet el càlcul de les interaccions entre adsorbats en sistemes d'adsorció, així com estudiar l'adsorció a diferents graus de recobriment. La representació del cristall o superfície més senzilla seria l'estructura pura, estequiomètrica i perfecta en quan a estructura, que pot anar desenvolupant-se afegint diversos graus de complexitat en el càlcul (impureses, vacants i defectes lineals, relaxació a les superfícies). A mesura que s'incrementa la presència d'imperficcions, el treball amb programes de càlcul es fa cada volta més llarg i costós, ja que la cel·la unitat creix en tamany. El tractament acurat de cristalls i superfícies, doncs, resulta altament complex i s'han de buscar models que conjuguen la complexitat de l'estructura amb el cost computacional associat.

Els principals inconvenients d'aquest model són el cost computacional i el tractament inadequat de les propietats locals, com per exemple defectes, degut a que sols es té en compte la simetria trasllacional, i no la local, a les solucions de l'equació de Schrödinger. El tractament matemàtic d'aquests models es desenvolupa més detalladament en el capítol 3.

Capítol 2

Mètodes de càlcul per a molècules

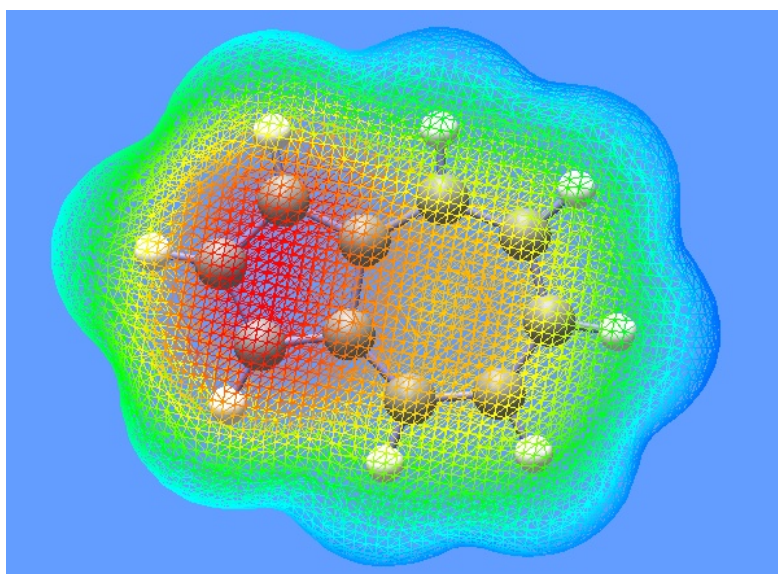


Figura 2.1: Representació de la densitat electrònica a la molècula d'azulé. La densitat de càrrega es localitza a l'anell de 5 membres.

Continguts del Capítol

2.1	Fonaments	35
2.2	Mètode Hartree-Fock	38
2.2.1	Equacions de Roothan-Hall	41
2.2.2	El procés SCF	44
2.3	Teoria dels Funcionals de la Densitat	45
2.3.1	Teoremes de Hohenberg i Kohn	46
2.3.2	Les equacions de Kohn-Sham	47
2.3.3	Funcionals de la Densitat	48

“The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these laws leads to equation much too complicated to be soluble.”

P. A. M. Dirac (1928)

A pesar de les paraules de Dirac, el desafiament de resoldre l'equació de Schrödinger per a sistemes de tot tipus ha permès el desenvolupament d'una gran varietat de mètodes de càlcul. El creixement que ha experimentat el camp de la Química Teòrica i Computacional ha fet possible que sistemes moleculars siguin estudiats de forma molt acurada, i pot trobar-se a la literatura un gran nombre de manuals de referència [116, 117, 118, 119, 120, 61, 121]. Un dels objectius de la Química Quàntica és aconseguir la precisió i l'exactitud obtingudes de les millors mesures experimentals. Tot i que aquesta precisió s'assoleix fàcilment per a sistemes xicotets, la predicció acurada de propietats de sistemes de mitjà i gran tamany està encara lluny de ser assolida.

Els típics estudis *ab initio* comencen determinant, a partir d'una geometria, la funció d'ona associada. La predicció de l'energia i altres propietats basades en la funció d'ona s'obtenen de forma directa. L'anàlisi de les segons derivades de l'energia respecte a les coordenades espacials dona informació sobre l'estabilitat del sistema. Encara que l'equació de Schrödinger sols pot ser resolta exactament per a sistemes monoelectrònics, els sistemes polielectrònics es poden resoldre fent diverses aproximacions. Una forma alternativa de resoldre l'equació de Schrödinger consisteix en utilitzar mètodes basats en la utilització de la densitat electrònica, en lloc de la funció d'ona, per a l'obtenció de l'energia del sistema. Aquestos són els mètodes DFT.

2.1 Fonaments

L'equació de Schrödinger dependent del temps té la següent forma:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}, t) + \mathbf{V} \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (2.1)$$

on $\hbar = h/2\pi$ (h és la constant de Planck), m és la massa, $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$, Ψ representa la funció d'ona dependent de les coordenades de les partícules \mathbf{r} i el temps t , i \mathbf{V} és la funció potencial del sistema. Si el potencial no

depèn del temps, és possible separar la funció d'ona en les seues variables \mathbf{r} i t $\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r})f(t)$, i escriure una equació dependent del temps

$$\frac{1}{f(t)} \frac{df(t)}{dt} = -\frac{iE}{\hbar} \quad (2.2)$$

i una independent

$$\mathbf{H}(\mathbf{r})\Phi(\mathbf{r}) = E\Phi(\mathbf{r}) \quad (2.3)$$

La descripció mecanoquàntica de la majoria dels sistemes d'interés químic passa per trobar solucions aproximades a l'equació de Schrödinger no-relativista independent del temps (2.3). Aquestes solucions són les funcions d'ona, i caracteritzen els estats del sistema. Quan els estats són estacionaris, les funcions d'ona són funcions pròpies de l'operador hamiltonià, i tenen associats els valor propis E , que representen l'energia del sistema per a cada estat.

L'operador hamiltonià per a un sistema de nuclis i electrons depèn de les coordenades dels M nuclis (A, B, \dots) així com de les dels N electrons (i, j, \dots). L'hamiltonià conté els operadors d'energia cinètica i potencial de totes les partícules, sent aquesta última l'energia d'atracció i repulsió electrostàtica. En unitats atòmiques, l'hamiltonià té la forma:

$$\begin{aligned} \mathbf{H} = & - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \\ & - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \end{aligned} \quad (2.4)$$

on M_A és la massa del nucli A respecte a la de l'electró, Z_A és el número atòmic de l'àtom A , i ∇^2 és l'operador laplaciana. Els dos primers termes corresponen a l'energia cinètica dels electrons i dels nuclis, mentre que els següents tres corresponen a l'atracció electrons-nuclis, repulsió electró-electró i repulsió nucli-nucli, respectivament.

La primera aproximació que se sol fer en aquesta expressió de l'hamiltonià és la de Born-Oppenheimer. Es basa en la separació del moviment dels electrons i el dels nuclis, atesa la major massa d'aquests últims. Es considera, per tant, que els electrons es mouen en un camp de nuclis "congelats". El terme de l'energia cinètica dels nuclis a l'equació (2.4) es menysprea, i el terme de repulsió electrostàtica entre nuclis es pren constant. Així, el

nou hamiltonià que sols considera els termes relatius als electrons s'anomena hamiltonià electrònic, i té la forma:

$$\mathbf{H}_{elec} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.5)$$

L'equació de Schrödinger per a un sistema d'electrons quedarà doncs

$$\mathbf{H}_{elec} \Phi_{elec} = E_{elec} \Phi_{elec} \quad (2.6)$$

La funció d'ona electrònica Φ_{elec} depén explícitament de les coordenades dels electrons, i paramètricament de les coordenades dels nuclis; l'energia associada E_{elec} depén de la posició dels nuclis. Açò significa que per a diferents posicions dels nuclis hi haurà una funció d'ona i una energia diferent. L'energia total del sistema considerant els nuclis ha de tindre en compte la repulsió nuclear:

$$E_{tot} = E_{elec} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.7)$$

Aquest representa l'anomenat *problema electrònic*. D'igual manera es pot formular la resolució del moviment dels nuclis. L'hamiltonià nuclear contindrà els termes relatius als nuclis de l'equació (2.4). Com el moviment dels electrons és molt més ràpid, s'inclourà un terme promitjat per al camp que creen els electrons. L'expressió de l'hamiltonià nuclear serà doncs:

$$\mathbf{H}_{nucl} = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + E_{elec}(\mathbf{R}_A) \quad (2.8)$$

$$= - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_{tot}(\mathbf{R}_A) \quad (2.9)$$

L'energia total $E_{tot}(\mathbf{R}_A)$ és una funció potencial per al moviment nuclear, i descriu la superfície d'energia potencial del sistema. L'equació de Schrödinger per al moviment nuclear és anàloga a l'electrònica

$$\mathbf{H}_{nucl} \Phi_{nucl} = E \Phi_{nucl} \quad (2.10)$$

La funció d'ona Φ_{nucl} descriu els estats trasllacionals, rotacionals i vibracionals de la molècula, i l'energia E inclou termes trasllacionals, rotacionals, vibracionals i electrònics.

L'aproximació a la funció d'ona total del sistema, solució de (2.1), vindria donada per l'expressió

$$\Phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_A) = \Phi_{elec}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_A)\Phi_{nucl}(\mathbf{R}_A) \quad (2.11)$$

2.2 Mètode Hartree-Fock

La funció d'ona ha de complir certs requisits per a ser solució del sistema. Per començar, ha de considerar l'espín de l'electró, que s'inclou en un nou paràmetre \mathbf{x} . Aquesta variable conté tant les coordenades espacials \mathbf{r} com les d'espín \mathbf{w} . La funció d'ona multieletrònica s'expressarà aleshores com $\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$. El principi d'exclusió de Pauli s'introdueix mitjançant el *principi d'antisimetria*, que estableix que la funció d'ona canvia de signe en intercanviar dues partícules:

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N) = -\Phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N) \quad (2.12)$$

A més de ser antisimètrica, la funció d'ona ha d'estar normalitzada. Si ψ^2 és la densitat de probabilitat, s'ha de satisfer que la seua integració en tot l'espai corresponga al nombre de partícules:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^2 d\mathbf{r} = N \quad (2.13)$$

Les funcions d'ona monoeletròniques corresponen als orbitals, que en el cas de molècules s'anomenen orbitals moleculars. La funció d'ona que té en compte la part espacial i l'espín s'anomena espín orbital:

$$\chi(\mathbf{x}) = \begin{cases} \psi(\mathbf{r})\alpha(w) \\ \psi(\mathbf{r})\beta(w) \end{cases} \quad (2.14)$$

on $\psi(\mathbf{r})$ és l'orbital espacial que depèn de les coordenades de l'electró, i $\alpha(w)$ i $\beta(w)$ són les funcions d'espín per a electrons amb espín $+1/2$ i $-1/2$ respectivament.

L'aportació del mètode Hartree-Fock a la Química Quàntica, derivat als anys 30 per D. R. Hartree i V. Fock [122, 123], és la capacitat de reduir els sistemes polieletrònics a sistemes monoeletrònics. En un model de partícules independents, l'hamiltonià de tot el sistema es descompon en una suma

d'hamiltonians monoelèctronics:

$$\mathbf{H} = \sum_{i=1}^N h(i) \quad (2.15)$$

Els hamiltonians monoelèctronics en aquest model inclouen únicament termes d'energia cinètica i potencial per als electrons, que no interaccionen entre ells. La funció d'ona més senzilla per a un sistema d'aquestes característiques és el producte dels N espín orbitals de tots els electrons (el *producte Hartree*), però aquesta funció no compleix el principi d'antisimetria ni té en compte la indistingibilitat dels electrons. És possible, però, obtenir una funció d'ona que compleix aquests tres requisits a partir d'espín orbitals. La funció resultant es construeix incloent els espín orbitals en un determinant, i s'anomena *determinant de Slater*:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_i(\mathbf{x}_N) & \chi_j(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (2.16)$$

Aquesta funció, que inclou un terme de normalització $(N!)^{-1/2}$, conté N electrons indistingibles ocupant els orbitals χ_i, \dots, χ_k ; també compleix el principi d'antisimetria i el principi d'exclusió de Pauli. Aquestes funcions són les que s'utilitzen per resoldre les equacions Hartree-Fock.

Les equacions Hartree-Fock són equacions monoelèctriques, i permeten obtenir els millors espín orbitals per al sistema. La qualitat d'aquestes funcions d'ona ve mesurada pel principi variacional, que estableix que serà millor la funció que proporcione una menor energia.

El determinant de Slater garanteix l'*intercanvi* dels electrons, però no la *correlació*. La repulsió entre electrons es tracta introduint un potencial Hartree-Fock en l'hamiltonià, que passa a anomenar-se operador de Fock. Les equacions monoelèctriques que s'han de resoldre són per tant:

- equacions Hartree-Fock:

$$f(\mathbf{x})\chi_i(\mathbf{x}) = \epsilon_i\chi_i(\mathbf{x}) \quad (2.17)$$

- operador de Fock:

$$f(\mathbf{x}) = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \underbrace{\sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|}}_{V^{\text{nuc}}(\mathbf{r})} + \sum_j^{\text{occ}} [J_j(\mathbf{x}) - K_j(\mathbf{x})] \quad (2.18)$$

- operador de repulsió de Coulomb:

$$J_j(\mathbf{x}) = \int \frac{\chi_j^*(\mathbf{x})\chi_j(\mathbf{x})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{x}' \quad (2.19)$$

- operador d'interacció d'intercanvi:

$$K_j(\mathbf{x}) = \int \frac{\chi_j^*(\mathbf{x})\chi_i(\mathbf{x})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{x}' \quad (2.20)$$

Així, el moviment de l'electró ve caracteritzat per un operador d'energia cinètica $-1/2\nabla^2$, i pel camp que generen els nuclis V^{nuc} . La presència d'altres electrons produeix una repulsió electrostàtica representada per $\sum_j^{\text{occ}} J_j$, mentre que la interacció d'intercanvi ve donada per $-\sum_j^{\text{occ}} K_j$. Les equacions de Hartree-Fock no són lineals i es resolen mitjançant el procés d'auto-consistència (SCF=Self Consistent Field), descrit més endavant.

Als sistemes de capa tancada, els electrons es troben aparellats, és a dir, els espín orbitals que els caracteritzen tenen la mateixa part espacial, de forma que sols és diferent l'espín:

$$\chi(\mathbf{x}) = \begin{cases} \psi_j(\mathbf{r})\alpha(w) \\ \psi_j(\mathbf{r})\beta(w) \end{cases} \quad (2.21)$$

Hi haurà per tant $N/2$ orbitals ocupats. Les equacions de Hartree-Fock per a aquest sistema seran:

- equacions Hartree-Fock:

$$f(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.22)$$

- operador de Fock:

$$f(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \underbrace{\sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|}}_{V^{\text{NUC}}(\mathbf{r})} + \sum_j^{\text{occ}} [2J_j(\mathbf{r}) - K_j(\mathbf{r})] \quad (2.23)$$

- operador de repulsió de Coulomb:

$$J_j(\mathbf{r}) = \int \frac{\phi_j^*(\mathbf{r})\phi_j(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (2.24)$$

- operador d'interacció d'intercanvi:

$$K_j(\mathbf{r}) = \int \frac{\phi_j^*(\mathbf{r}')\phi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (2.25)$$

L'electró es mou, com abans, amb una energia cinètica $-1/2\nabla^2$ en un camp generat pels nuclis V^{nuc} . En aquest cas, els altres electrons produeixen un camp $\sum_j^{\text{occ}} 2J_j(\mathbf{r})$, i la interacció deguda a l'intercanvi correspon a $-\sum_j^{\text{occ}} K_j(\mathbf{r})$.

El mètode Hartree-Fock aplicat a sistemes de capa tancada s'anomena RHF=Restricted Hartree-Fock. Per a sistemes de capa oberta es poden utilitzar espín orbitals sense restricció en la part espacial (UHF=Unrestricted Hartree-Fock), o mantindre la restricció en la part espacial per a capes on hi hagen electrons aparellats, i utilitzar un espín orbital sense restricció per a electrons desaparellats (ROH=Restricted-Open Hartree-Fock). S'ha de tindre en compte quan s'utilitzi el mètode UHF que les funcions d'ona no són estats d'espín purs, sino que presenten una contaminació d'espín; alguns programes de càlcul incorporen *tests* per determinar l'estabilitat de la funció d'ona (vore secció 5.1). No obstant, aquests orbitals descriuen generalment de forma correcta les propietats moleculars.

2.2.1 Equacions de Roothan-Hall

La Teoria d'Orbitals Moleculars permet descompondre la funció d'ona del sistema Ψ en termes d'orbitals moleculars. Cada orbital molecular $\psi(\mathbf{r})$ es pot aproximar com una combinació lineal d'orbitals atòmics (LCAO=Linear Combination of Atomic Orbitals) ϕ_μ . Els orbitals atòmics (AO) són funcions de base espacials en els quals es fa l'expansió de cada orbital molecular:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \phi_\mu(\mathbf{r}) \quad (2.26)$$

Aquesta aproximació permet convertir l'equació Hartree-Fock en un conjunt d'equacions algebraïques. El conjunt ϕ_μ és limitat, i la qualitat de l'expansió vindrà donada pel nombre de funcions que s'utilitzen K . El càlcul dels orbitals moleculars es veu doncs reduït a calcular el conjunt de coeficients de l'expansió $C_{\mu i}$. Si se substitueix (2.26) en l'equació Hartree-Fock, s'arriba a l'expressió matricial

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon \quad (2.27)$$

que representa de forma compacta les equacions de Roothan-Hall:

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \epsilon_i \sum_{\nu} S_{\mu\nu} C_{\nu i} \quad i = 1, 2, \dots, K \quad (2.28)$$

La matriu de Fock \mathbf{F} representa l'operador de Fock f_i amb el conjunt de funcions de base ϕ_μ . La matriu de coeficients \mathbf{C} representa els coeficients de l'expansió de cada orbital molecular en les funcions de base. ϵ és la matriu diagonal que conté les energies dels orbitals moleculars. La matriu \mathbf{S} és la matriu de solapament, i apareix pel fet que les funcions de base no són ortogonals. Els elements d'aquestes matrius venen definits per les següents fórmules:

$$F_{\mu\nu} = \int \phi_\mu(i)^* f(i) \phi_\nu(i) d\mathbf{r} \quad (2.29)$$

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_\mu(i)^* \phi_\nu(i) d\mathbf{r} \quad (2.30)$$

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & \cdots & C_{1K} \\ C_{21} & C_{22} & \cdots & C_{2K} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ C_{K1} & C_{K2} & \cdots & C_{K1} \end{pmatrix} \quad (2.31)$$

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & & & \\ & \epsilon_2 & & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & & \ddots & \\ & & & \epsilon_k \end{pmatrix} \quad (2.32)$$

Si tenim un electró descrit per la funció espacial $\psi_a(\mathbf{r})$, la probabilitat de trobar-lo en un element de volum $d\mathbf{r}$ en un punt \mathbf{r} és $|\psi_a(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}$. La funció distribució de probabilitat (densitat de càrrega) és $|\psi_a(\mathbf{r})|^2$. En un sistema de capa tancada, la densitat de càrrega total és

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_a^{N/2} |\psi_a(\mathbf{r})|^2 \quad (2.33)$$

i $\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ és la probabilitat. La seua integració a tot l'espai donarà el nombre total d'electrons del sistema N . Si insertem l'expansió dels orbitals moleculars en l'expressió (2.33) tenim:

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_a^{N/2} \sum_\nu C_{\nu a}^* \phi_\nu^*(\mathbf{r}) \sum_\mu C_{\mu a} \phi_\mu(\mathbf{r}) = \quad (2.34)$$

$$\sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \phi_\mu(\mathbf{r}) \phi_\nu^*(\mathbf{r}) \quad (2.35)$$

Els elements de matriu $P_{\mu\nu}$ defineixen per complet la densitat de càrrega

del sistema $\rho(\mathbf{r})$, i venen expressats com

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_a^{N/2} C_{\mu a} C_{\nu a}^* \quad (2.36)$$

Pot escriure's la matriu de Fock en termes de la matriu de densitat \mathbf{P} :

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + \underbrace{\sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[(\lambda\sigma|\sigma\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\sigma\nu) \right]}_{G_{\mu\nu}} \quad (2.37)$$

En aquesta equació el terme $H_{\mu\nu}^{core}$ és monoelèctric i ve fixat per la base, mentre que el segon conté la matriu de densitat i les integrals bielectròniques

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int \phi_\mu^*(\mathbf{r}) \phi_\nu(\mathbf{r}) \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi_\lambda^*(\mathbf{r}') \phi_\sigma(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (2.38)$$

La resolució d'aquestes integrals bielectròniques és la major dificultat al càlcul HF.

Funcions de base

La qualitat del càlcul depèn en gran mesura del conjunt de base que es tria: el nombre de funcions de base i el tipus d'aquestes influeixen directament en el resultat. Bàsicament, per a càlculs moleculars s'utilitzen funcions de tipus Slater per als orbitals (STO=Slater Type Orbitals) o funcions gaussianes (GTO=Gaussian Type Orbitals). Els STO s'han utilitzat com funcions de base per la seua similitud als orbitals de l'àtom d'hidrogen. Es descriuen per una funció que depèn de les coordenades esfèriques (d'ara endavant es consideren funcions normalitzades)

$$\phi_i(\zeta, n, l, ; r, \theta, \phi) = r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (2.39)$$

ζ és l'exponent, r , θ i ϕ són les coordenades esfèriques i Y_{lm} és la part del moment angular (la funció que descriu la forma de l'orbital). Els nombres n , l i m són els nombres quàntics principal, moment angular i magnètic, respectivament. Aquestes funcions, però, suposen càlculs lents de les integrals bielectròniques. Els orbitals de tipus gaussià s'aproximen en la forma als STO, de manera que es pot representar un STO a partir de varies funcions GTO. Les funcions GTO tenen la forma:

$$g(\alpha, l, m, n; x, y, z) = e^{-\alpha r^2} x^l y^m z^n \quad (2.40)$$

α és l'exponent, x , y i z són coordenades cartesianes, i l , m , n no són els nombres quàntics, sino exponents de les coordenades cartesianes; $r = x^2 + y^2 + z^2$. Aquestes funcions, que són estrictament funcions i no orbitals, permeten un càlcul més ràpid de les integrals, fins i tot quan se n'utilitzen varies per representar un sol STO. Les gaussianes s'anomenen primitives, i poden combinar-se per formar gaussianes contretes, que a la seua vegada representen els STO. A la literatura es poden trobar conjunts de base àmpliament utilitzats com el STO-3G [124], o el 6-31G [125], així com altres [126, 127]. De vegades resulta convenient representar únicament els electrons de valència, i es fa ús de pseudopotencials. A la secció 3.2.3 es tracta amb més detall.

Les equacions de Roothan-Hall no són lineals i es resolen també de forma iterativa mitjançant el procediment SCF.

2.2.2 El procés SCF

L'algorisme en què es basa el mètode SCF és el següent:

1. especificar els paràmetres de la molècula, és a dir, les coordenades dels nuclis, nombre atòmic, nombre d'electrons, conjunt de base que s'utilitzarà per a l'expansió.
2. càlcul de les integrals $S_{\mu\nu}$, $H_{\mu\nu}^{core}$, $(\mu\nu|\lambda\sigma)$
3. diagonalitzar les matrius \mathbf{S} i \mathbf{X} (\mathbf{X} és la matriu de transformació per ortogonalitzar les funcions de base)
4. càlcul inicial de \mathbf{P} a partir de coeficients aproximats
5. càlcul de \mathbf{G} a partir de \mathbf{P} i les integrals bielectròniques $(\mu\nu|\lambda\sigma)$
6. càlcul de la matriu de Fock \mathbf{F} com $\mathbf{H}^{core} + \mathbf{G}$
7. diagonalització de la matriu de Fock
8. obtenció del primer conjunt de coeficients \mathbf{C}
9. nova \mathbf{P} a partir de \mathbf{C}
10. test de convergència: comprovar si la nova \mathbf{P} és igual que la calculada a 4. Si són iguals s'acaba el procés, si no es recomença al punt 5.

La resolució de sistemes de capa oberta es fa en base a l'expansió dels orbitals moleculars ϕ , si bé es considera que les seues energies són diferents

depenent si l'electró que els ocupa té un espín alfa o beta (mètode UHF).

$$\phi_i^\alpha = \sum_{\mu} c_{\mu i}^\alpha \chi_{\mu} \quad (2.41)$$

$$\phi_i^\beta = \sum_{\mu} c_{\mu i}^\beta \chi_{\mu} \quad (2.42)$$

Els dos conjunts de coeficients generen dues matrius de Fock, junt amb les corresponents matrius de densitat, i dos conjunts d'orbitals.

2.3 Teoria dels Funcionals de la Densitat

Els últims anys els mètodes basats en la Teoria dels Funcionals de la Densitat (DFT=Density Functional Theory) han estat els més utilitzats al càlcul de propietats de sistemes moleculars, tot i que la seua aplicació al camp de l'Estat Sòlid ja estava consolidada [128, 129, 130]. Açò és així perquè permeten realitzar càlculs precisos per a sistemes de gran tamany a un cost computacional relativament baix. El desenvolupament de la teoria ha vingut acompanyat de la seua implementació en programes de càlcul comercial, de forma que la descripció de les propietats d'una gran varietat de sistemes resulta ser molt eficaç.

La majoria de mètodes usats en la Química Quàntica es basen en l'obtenció de la funció d'ona Ψ de l'equació de Schrödinger independent del temps (2.3). P. Hohenberg i W. Kohn, i L. Sham [131, 132] proposaren als anys 60 una manera alternativa de resoldre-la, que esquiva el càlcul de la funció d'ona utilitzant la densitat electrònica ρ .

Com la funció d'ona depén de $3N$ coordenades espacials, a més de les d'espín, el seu càlcul es fa molt costós per a sistemes amb un gran nombre de partícules, com els sòlids. La densitat electrònica $\rho(\mathbf{r})$, però, solament depén de les tres variables espacials \mathbf{x} , \mathbf{y} i \mathbf{z} , amb la qual cosa el seu tractament és més còmode. A més a més, les magnituds d'interés en Química Quàntica poden obtindre's a partir de la densitat electrònica: la integració de la densitat electrònica proporciona el nombre d'electrons N ; el gradient de la densitat electrònica es pot relacionar amb la càrrega nuclear; els pics de la funció $\rho(\mathbf{r})$ apareixeran a les posicions dels nuclis, reflexant la geometria de la molècula. Amb aquesta informació es té completament descrit l'hamiltonià del sistema i es pot calcular la funció d'ona i l'energia corresponent.

2.3.1 Teoremes de Hohenberg i Kohn

Els teoremes introduïts per P. Hohenberg i W. Kohn es basen en el fet que la densitat electrònica $\rho(\mathbf{r})$ pot ser usada com una variable fonamental del sistema. L'hamiltonià electrònic, definit en l'equació (2.5), pot escriure's com

$$\mathbf{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla^2 + \sum_{i=1}^N \nu_{ext}(\mathbf{r}) + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.43)$$

El primer terme representa l'energia cinètica dels electrons, el segon el potencial d'interacció nuclis-electrons (o potencial extern), i el tercer la repulsió interelectrònica. Aquest hamiltonià depèn del nombre d'electrons N i del potencial extern, per tant N i ν_{ext} determinaran totes les propietats del sistema. N s'obté directament per integració de la densitat electrònica en tot l'espai

$$N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.44)$$

A més a més, el primer teorema de Hohenberg i Kohn estableix que la densitat electrònica $\rho(\mathbf{r})$ determina el potencial extern $\nu_{ext}(\mathbf{r})$, és a dir, que no pot haver dos potencials externs diferents que donen lloc a la mateixa densitat electrònica. Açò implica que l'energia és un funcional de la densitat electrònica:

$$E = E[\rho]$$

L'energia del sistema pot descompondre's de manera formalment exacta en les seues contribucions

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2.45)$$

$$= T[\rho] + \int \nu_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + V_{ee}[\rho] \quad (2.46)$$

on $T[\rho]$ és l'energia cinètica dels electrons i $V_{ee}[\rho]$ l'energia d'interacció electró-electró. Junt amb aquest teorema, Hohenberg i Kohn derivaren un segon teorema que proporciona un principi variacional per a l'energia. Estableix que per a qualsevol densitat electrònica de prova ρ^p , l'energia associada E^p serà superior a l'energia exacta de l'estat fonamental:

$$E \leq E[\rho^p]$$

Aquest teorema permet obtenir orbitals i estructures per minimització de la representació funcional.

2.3.2 Les equacions de Kohn-Sham

A l'equació (2.45), els termes $T[\rho]$ i $V_{ee}[\rho]$ no depenen del potencial extern. Per tant, són un funcional universal. Mentre Hohenberg i Kohn estableixen que aquest funcional existeix, no es coneix quina forma té o de quina manera es construeix. W. Kohn i P. Sham proposaren un procediment per convertir la Teoria de Funcionals de la Densitat en un conjunt d'equacions amb les quals operar matemàticament. Basant-se en el sistema de partícules no-interaccionants, derivaren les equacions de Kohn-Sham

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \nu_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \nu_{xc}\mathbf{r} \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (2.47)$$

on $\nu_{ext}(\mathbf{r})$ i $\nu_{xc}(\mathbf{r})$ són els potencials corresponents a l'energia de repulsió entre electrons i a la d'intercanvi-correlació, respectivament. Aquestes equacions són anàlogues a les equacions de Hartree-Fock, a excepció del terme $\nu_{xc}(\mathbf{r})$. La seua resolució proporcionarà un conjunt d'orbitals ψ_i que donen la densitat exacta del sistema real. A les equacions Hartree-Fock, el potencial ν^{HF} és un terme d'intercanvi no local, mentre que les de Kohn-Sham inclou alhora l'intercanvi i la correlació. L'energia que s'obté de resoldre les equacions de Kohn-Sham inclourà per tant un terme d'intercanvi-correlació E_{xc} , a més de l'energia cinètica $T[\rho]$ i d'atracció-repulsió de Coulomb $V[\rho]$:

$$E = T[\rho] + V[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.48)$$

Aquestes equacions es resolen iterativament mitjançant el procés SCF. La dificultat estriba en que el potencial $\nu_{xc}(\mathbf{r})$ continua sent desconegut.

És important recalcar que el mètode DFT no defineix la funció d'ona, ja que les propietats d'interès venen donades per la densitat electrònica

$$\rho(\mathbf{r}) = \int |\psi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \quad (2.49)$$

Els orbitals ψ_i no construeixen la funció d'ona del sistema sino que únicament proporcionen la seua densitat electrònica, ja que representen un sistema de partícules no-interaccionants en lloc del real.

La metodologia Kohn-Sham es pot aplicar a sistemes de capa tancada així com de capa oberta, d'acord amb la representació no restringida. S'ha de tindre en compte, però, que la contaminació d'espín no té significat en DFT, per dependre de la funció d'ona i no de la densitat electrònica.

2.3.3 Funcionals de la Densitat

L'energia d'intercanvi i correlació E_{xc} pot dividir-se en les parts corresponents a l'intercanvi E_x i la correlació E_c :

$$E_{xc} = E_x + E_c$$

Totes tres són funcionals de la densitat electrònica, la forma dels quals determinarà el grau d'aproximació al sistema real. Al llarg de la història de la teoria DFT s'han proposat diversos funcionals. Els funcionals d'intercanvi són en gran mesura similars als que utilitza la Teoria Hartree-Fock, mentre que els de correlació produeixen canvis substancials en els resultats.

El primer funcional d'intercanvi utilitzat estava basat en l'estat fonamental del gas homogeni. Aquest model és el fonament de l'aproximació de la densitat local (LDA=Local Density Approximation), on els electrons es mouen en un camp uniforme de càrregues positives. La forma del funcional és:

$$E_x^{LDA} = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3} d^3\mathbf{r} \quad (2.50)$$

En quan a funcionals de correlació locals, els més extensament utilitzats a la literatura són els de Perdew 1991 (P91) [133] i el degut a Vosko, Wilk i Nusair (VWN) [134].

El mètode LDA és vàlid per a sistemes de densitats uniformes o de variacions suaus de la densitat. No resulta adequat, doncs, per a sistemes moleculars tradicionals.

La introducció de gradients de la densitat en el funcional corregeix la no-uniformitat de la densitat electrònica. Un funcional d'aquest tipus àmpliament utilitzat es el d'intercanvi de Becke88 [135]:

$$E_x^{Becke88} = E_x^{LDA} - \gamma \int \frac{\rho^{4/3} x^2}{(1 + 6\gamma \sinh^{-1} x)} d^3\mathbf{r} \quad (2.51)$$

on $x = \rho^{4/3} |\nabla\rho|$, i $\gamma = 0.0042$ Hartrees.

A més de la introducció als funcionals locals de termes correctors que depenen de $\nabla\rho$, s'ha desenvolupat l'aproximació de gradients generalitzats (GGA=Generalized Gradient Approximation), que permet un tractament més apropiat de sistemes amb una densitat electrònica no uniforme. Un exemple pot ser el funcional de correlació de Lee, Yang i Parr [136].

Recentment, han aparegut funcionals que milloren l'energia per combinar una part Hartree-Fock i una DFT. S'anomenen funcionals híbrids. Un funcional híbrid que dona bons resultats en una gran varietat de sistemes és el

funcional de 3 paràmetres de Becke o B3LYP [137]:

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_x^{LDA} + 0.20(E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + 0.72\Delta E_x^{B88} + E_c^{VWN3} + 0.81(E_c^{LYP} - E_c^{VWN3}) \quad (2.52)$$

Capítol 3

Mètodes de càlcul per a sistemes periòdics

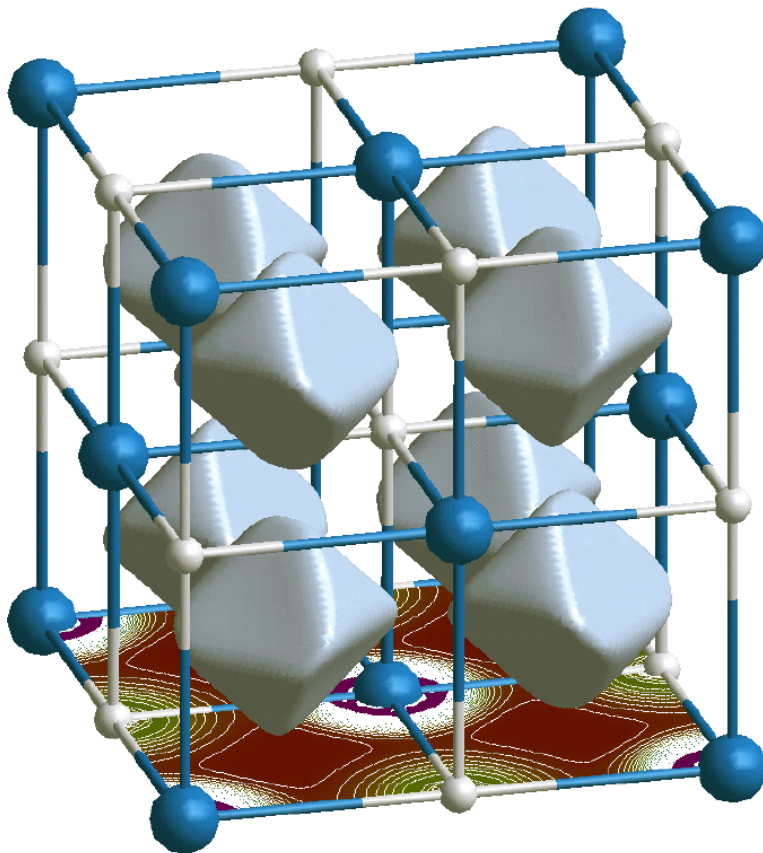


Figura 3.1: Cella unitat de TiC. La part inferior mostra la densitat electrònica del compost.

Continguts del Capítol

3.1	La Teoria de Bandes	54
3.1.1	El Teorema de Bloch	55
3.1.2	Condicions de contorn periòdiques	56
3.1.3	Estructura de bandes i densitat d'estats	57
3.2	Mètodes de càlcul periòdics	61
3.2.1	Hamiltonians	61
3.2.2	Funcions de base	62
3.2.3	Pseudopotencials	63
3.2.4	Tècniques de resolució	64

“The universe is not only queerer than we imagine, it is queerer than we can imagine”

Lord Rutherford

La visió més intuïtiva que es pot tindre d'un sòlid és considerar-lo una molècula de gran tamany, de forma que s'aplica l'aproximació de *cluster* (secció 1.4) i el formalisme químic quàntic corresponent a molècules (capítol 2). Moltes propietats es poden explicar amb aquesta aproximació, no obstant hi ha propietats que necessiten considerar explícitament la naturalesa infinita dels sistemes cristal·lins.

Encara que el desenvolupament de metodologies per a càlculs de propietats moleculars ha dirigit l'avanç en Química Teòrica i Computacional, l'interès despertat per sistemes de gran tamany ha estimulat la investigació en aquest camp. Al llarg dels últims anys, s'han desenvolupat i aplicat mètodes semi-empírics [138], DFT [114, 139] i *ab initio* [9, 140, 141, 142, 143] per a l'estudi de materials.

L'adaptació dels mètodes *ab initio* per a sistemes periòdics proporciona una informació de vegades diferent a la que s'ha utilitzat tradicionalment en la física de l'estat sòlid [7, 87, 144, 145]. La física de l'estat sòlid fa ús dels models de gas homogeni d'electrons i *Tight Binding*, que no resulten els més adequats quan es vol representar un sistema cristal·lí mitjançant mètodes mecano-quàntics. Així, el model de gas homogeni d'electrons considera els electrons movent-se en una mar de càrregues positives, i resulta adequat per a sistemes metàl·lics. Utilitza generalment ones planes. L'aproximació Hartree-Fock no dóna bons resultats: energies d'enllaç infravalorades, distribució d'energies monoelèctriques que condueix a un espectre inapropiat, i una densitat d'estats nul·la al nivell de Fermi. En canvi, els mètodes DFT basats en la densitat electrònica descriuen aquest sistema correctament. Aquest ha sigut un dels motius pels quals els físics de l'estat sòlid han utilitzat tradicionalment metodologia DFT i ones planes per a la descripció de cristalls i superfícies. El model *Tight Binding* té un fonament més químic. Es basa en la Teoria de Hückel, que considera que hi ha interacció únicament entre àtoms veïns. Utilitza orbitals atòmics com funcions de base, i resulta adequat en la descripció de l'estructura electrònica d'aïllants i semiconductors.

Al llarg d'aquest capítol es descriu breument els fonaments de la Teoria de Bandes, que permet el tractament de sistemes periòdics. Igualment, es descriurà quines són les aproximacions que s'han fet en el formalisme mecano-quàntic per adaptar-lo a aquests sistemes cristal·lins. Basant-se en l'aproximació LCAO, un sistema infinit involucraria un gran nombre de funcions de base que generarien matrius pràcticament inabordables computacionalment. És possible, però, fer ús de funcions de Bloch com a bases de

les representacions irreduïbles dels grups de trasllació, de forma que el problema es factoritza en problemes de menor dimensió. L'estructura de bandes és la funció pròpia corresponent a un sòlid periòdic. Els orbitals cristal·lins, anàlegs als orbitals moleculars, es defineixen amb una etiqueta denotant la representació irreduïble del grup de trasllació al qual pertany.

3.1 La Teoria de Bandes

La secció 1.2.1 introduïa el concepte de xarxa recíproca. La relació entre els vectors de la xarxa directa \mathbf{a}_i i els de la xarxa recíproca \mathbf{b}_i ve donada per l'expressió:

$$\mathbf{a}_i \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (3.1)$$

S'acompleix per tant que \mathbf{b}_i és paral·lel a \mathbf{a}_i , i el seu mòdul serà $2\pi/|\mathbf{a}_i|$. El volum de la cel·la elemental de l'espai directe V , i del recíproc V^* es pot escriure com:

$$V = \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3 \quad (3.2)$$

$$V^* = \frac{(2\pi)^3}{V} \quad (3.3)$$

Es defineixen els vectors de la xarxa directa \mathbf{T} i recíproca \mathbf{K} com:

$$\mathbf{T} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (3.4)$$

$$\mathbf{K} = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3 \quad (3.5)$$

Si les components dels vectors \mathbf{T} i \mathbf{K} a la xarxa directa i recíproca són nombres sencers (corresponen a punts reticulars), s'acompleix que $\exp(i\mathbf{K}\mathbf{T}) = 1$. Per tant, si dos vectors \mathbf{k} i \mathbf{k}' difereixen en un vector \mathbf{K} es té que

$$\exp(i\mathbf{k}'\mathbf{T}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{T}) \quad (3.6)$$

i es diu que són equivalents. D'ací es desprèn que coneixent els vectors en l'espai definit per la cel·la unitat de l'espai recíproc s'obtenen la resta per trasllació. Es pot prendre com a cel·la unitat de l'espai recíproc la cel·la de Brillouin, definida a la secció 1.2.1. Un exemple de la construcció de les successives zones de Brillouin es mostra a la figura 3.1. Habitualment el tractament matemàtic del sistema es limita a la primera zona de Brillouin, és a dir, als punts que més a prop estan de l'origen.

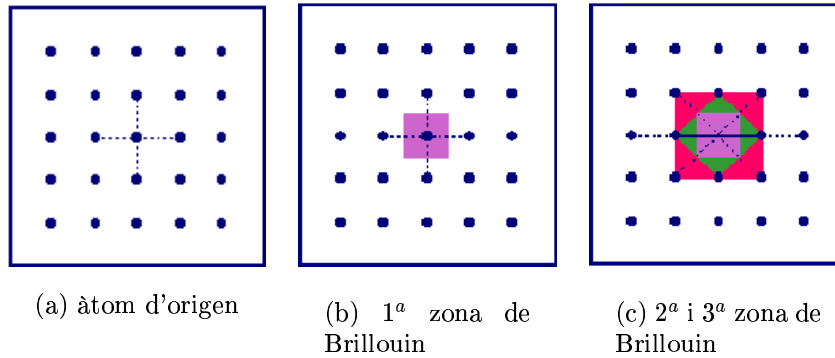


Figura 3.2: Generació de la primera i successives zones de Brillouin a una xarxa bidimensional quadrada.

3.1.1 El Teorema de Bloch

Aquest teorema permet definir funcions adaptades a la simetria del cristall, de la mateixa manera que els orbitals moleculars s'adapten a la simetria de la molècula.

Es defineix l'operador \hat{T} com un operador de trasllació associat al vector de xarxa \mathbf{T} , que canvia l'argument de qualsevol funció $F(\mathbf{r})$ en \mathbf{T} :

$$\hat{T}F(\mathbf{r}) = F(\mathbf{r} + \mathbf{T}) \quad (3.7)$$

Si es pren $F(\mathbf{r}) = \mathbf{H}(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})$, i \mathbf{H} manté la periodicitat del sistema, s'arriba a:

$$\begin{aligned} \hat{T}\mathbf{H}(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) &= \mathbf{H}(\mathbf{r} + \mathbf{T})\psi(\mathbf{r} + \mathbf{T}) \\ &= \mathbf{H}(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r} + \mathbf{T}) \\ &= \mathbf{H}(\mathbf{r})\hat{T}\psi(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (3.8)$$

Açò implica que els operadors \hat{T} i \mathbf{H} commuten. Conseqüentment, les funcions pròpies d'un d'ells poden escollir-se per a l'altre, i se satisfan les següent equacions:

$$\begin{aligned} \mathbf{H}\psi &= E\psi \\ \hat{T}\psi &= \lambda(\mathbf{T})\psi \end{aligned} \quad (3.9)$$

Els valors propis de les equacions (3.9) compleixen que $\lambda(\mathbf{T} + \mathbf{T}') = \lambda(\mathbf{T})\lambda(\mathbf{T}')$. Per al vector \mathbf{T} (equació (3.4)), es té

$$\lambda(\mathbf{T}_n) = \lambda(\mathbf{a}_1)^{n_1} \lambda(\mathbf{a}_2)^{n_2} \lambda(\mathbf{a}_3)^{n_3} \quad (3.10)$$

on n és un número sencer. L'expressió $\lambda(\mathbf{a} - j)$ pot escriure's com

$$\lambda(\mathbf{a}_j) = \exp[2\pi i k_j] \quad (3.11)$$

i (3.10) queda:

$$\lambda(\mathbf{T}_n) = \exp[2\pi i(n_1 k_1 + n_2 k_2 + n_3 k_3)] \quad (3.12)$$

Si es defineix un vector recíproc $\mathbf{k} = k_1 \mathbf{b}_1 + k_2 \mathbf{b}_2 + k_3 \mathbf{b}_3$ l'expressió anterior es pot escriure

$$\lambda(\mathbf{T}_k) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{T}) \quad (3.13)$$

i aleshores

$$\widehat{T}\psi^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi^{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{T})\psi^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3.14)$$

Aquesta expressió constitueix el teorema de Bloch, i s'obté per a hamiltonians de la forma $-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\mathbf{r})$, on s'ha de complir que $V(\mathbf{r})$ és un potencial periòdic; la generalització a sistemes on es considera la interacció electró-electró és senzilla. Les funcions pròpies de l'hamiltonià \mathbf{H} estan adaptades a la simetria del cristall, per ser funcions pròpies de l'operador de trasllació \widehat{T} . Estan indexades en \mathbf{k} , on el vector \mathbf{k} es pot triar que estiga en la primera zona de Brillouin (els vectors fora d'ella es generen a partir d'aquest per trasllació). Les funcions de Bloch es defineixen de la següent forma:

$$\psi^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})w(\mathbf{r}) \quad (3.15)$$

$$w(\mathbf{r}) = \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r})\psi^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3.16)$$

on $w(\mathbf{r})$ és periòdica en \mathbf{r} .

3.1.2 Condicions de contorn periòdiques

Els materials sòlids són sistemes finits, tot i que la proporció d'àtoms que ocupen les posicions de la superfície és mínima en comparació amb els que estan al sinus del material. És d'esperar, doncs, que les propietats del *bulk* no vinguin modificades per les de les superfícies, i per tant és raonable pensar que les funcions d'ona que representen el sòlid no es vegen afectades sensiblement per les condicions de contorn que li s'imposen. Les condicions de contorn que s'utilitzen per tal de reduir el sistema infinit a un sistema finit són les de Born-Von Karman. Aquesta aproximació es basa en considerar el sistema cíclic, de forma que una trasllació \mathbf{T}_N retorna al punt original.

$$\psi^{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T}_N) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{T}_N)\psi^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3.17)$$

S'acompleix per tant que $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{T}_N) = 1$. Aleshores, si N_j és el nombre de cel·les unitat en la direcció del vector de cel·la \mathbf{a}_j , s'ha de satisfer que:

$$i\mathbf{k}\mathbf{T}_N = \sum_j 2\pi i k_j N_j \quad (3.18)$$

$$k_j = \frac{n_j}{N_j} \quad (3.19)$$

$$j = 1, 2, 3 \quad n_j = 0, 1, 2, \dots, N_j$$

D'acord amb aquestes equacions, els vectors \mathbf{k} són reals, i ja no hi ha un nombre infinit d'ells, sino que el seu número és igual al de les cel·les unitat N . Un vector general $\boldsymbol{\kappa}$ dins la cel·la unitat recíproca es podrà definir com:

$$\boldsymbol{\kappa} = \frac{n_1}{N_1}\mathbf{b}_1 + \frac{n_2}{N_2}\mathbf{b}_2 + \frac{n_3}{N_3}\mathbf{b}_3 \quad (3.20)$$

El nombre de punts $\boldsymbol{\kappa}$ en la cel·la primitiva de l'espai recíproc és igual al nombre de cel·les unitat del cristall N . L'equació de Schrödinger per a sistemes periòdics s'escriurà doncs:

$$\left[\frac{1}{2} (-i\nabla + \boldsymbol{\kappa}) + V(\mathbf{r}) \right] w^{\boldsymbol{\kappa}}(\mathbf{r}) = \epsilon^{\boldsymbol{\kappa}} w^{\boldsymbol{\kappa}}(\mathbf{r}) \quad (3.21)$$

Les condicions periòdiques són idèntiques per al potencial $V(\mathbf{r})$ i la funció $w^{\boldsymbol{\kappa}}(\mathbf{r})$. El problema de resoldre l'equació de Schrödinger per a un sistema infinit es redueix a resoldre-la per a un volum finit, el de la cel·la primitiva de la primera zona de Brillouin. Hi haurà un conjunt infinit de funcions $w^{\boldsymbol{\kappa}}(\mathbf{r})$ amb valors propis discrets $\epsilon_n^{\boldsymbol{\kappa}}(\mathbf{r})$. Per a un mateix valor de $\boldsymbol{\kappa}$, diferents funcions pròpies poden complir el teorema de Bloch, i es denoten amb el subíndex n : $\psi_n^{\boldsymbol{\kappa}}(\mathbf{r})$. En el llenguatge de la Teoria de Bandes, $\boldsymbol{\kappa}$ és l'etiqueta d'una representació irreduïble (IR=Irreducible Representation) monodimensional del grup abelià de trasllació, i $\psi_n^{\boldsymbol{\kappa}}(\mathbf{r})$ és una funció de base d'aquesta representació. Existeixen tantes solucions com punts $\boldsymbol{\kappa}$ no equivalents, que corresponen a N cel·les unitat. Segons augmenta N , els punts $\boldsymbol{\kappa}$ se situen cada vegada més pròxims, de forma que $\boldsymbol{\kappa}$ es converteix en una variable quasi contínua, que pot prendre qualsevol valor per a valors de N pròxims a l'infinit.

3.1.3 Estructura de bandes i densitat d'estats

L'estructura electrònica dels sòlids s'ha introduït a la secció 1.2.2. L'aparició de bandes contínues d'energia separades un cert *gap* té lloc quan es considera el sòlid com una molècula de gran tamany, d'acord amb l'aproximació

LCAO. La figura 3.3 mostra esquemàticament els nivells energètics involucrats en passar d'un àtom a una molècula i un sòlid. L'estructura de bandes correspon a la representació dels nivells d'energia en funció del punt κ de l'espai recíproc. La notació dels punts especials que es representen a l'estructura de bandes de qualsevol sistema es pot trobar a la referència [146].

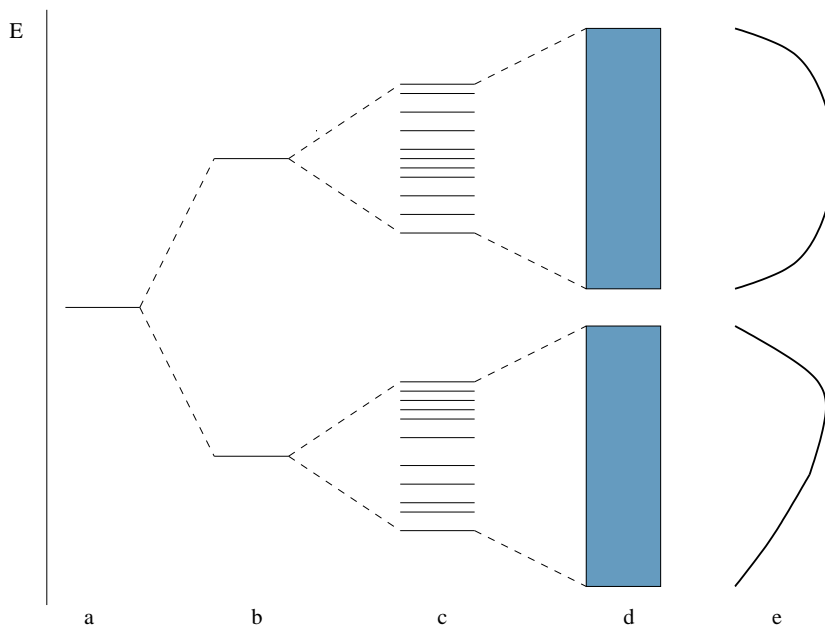


Figura 3.3: Nivells energètics per a a) un àtom b) una molècula menuda c) una molècula gran d) un sòlid e) Densitat d'estats

L'estructura de bandes per al model de gas homogeni d'electrons es calcularia de la següent manera. Com s'ha comentat, en aquest model l'electró es mou lliurement en un camp generat per la resta d'electrons i de nuclis. El potencial efectiu es considera zero, i l'electró es troba confinat en un volum V . Aplicant les condicions de contorn, apareix κ com a nombre quàntic, de forma que s'obtenen les següents expressions per a la funció d'ona, l'energia i κ :

$$\begin{aligned}\psi(\mathbf{r}) &= \sqrt{V} \exp(i\boldsymbol{\kappa}\mathbf{r}) \\ E &= \frac{\hbar^2 \boldsymbol{\kappa}^2}{2m} \\ \boldsymbol{\kappa} &= \frac{2\pi}{L_j} n_j\end{aligned}\tag{3.22}$$

on L_j i n_j són la dimensió en la direcció j i un nombre sencer, respectivament. Representant l'energia en funció de κ en una dimensió, s'obté una paràbola. Aquesta paràbola es troba centrada a $\kappa = 0, 2\pi, -2\pi, \dots$, donada la simetria trasllacional. Una representació de l'energia en funció de κ es troba a la figura 3.4.

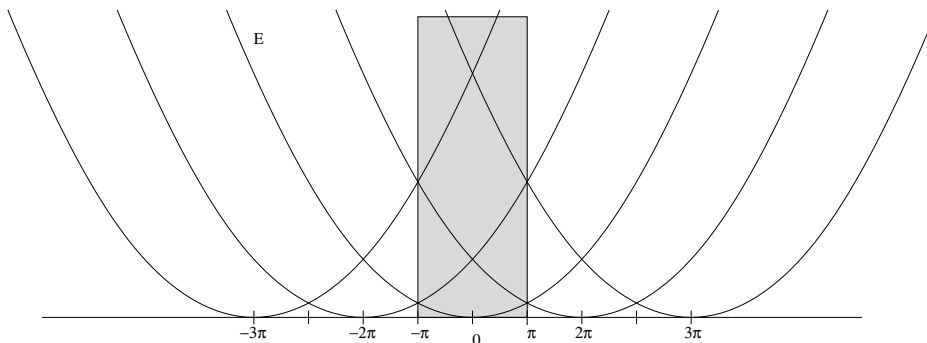


Figura 3.4: Estructura de bandes per a un sistema gas homogeni d'electrons amb potencial zero. La zona de color correspon a la IR de Brillouin.

Si es considera un potencial feble, els nivells perden la degeneració i s'obté una estructura de bandes similar a la de la figura 3.5.

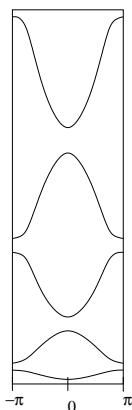


Figura 3.5: Estructura de bandes per a un sistema de gas homogeni d'electrons amb un potencial feble. Els nivells als punts $-\pi$ i π no estan degenerats.

L'estructura de bandes és diferent segons es tracte el sòlid d'un compost iònic, metàl·lic o semiconductor. En el primer cas, la dependència del vector κ és molt menuda (dispersió menuda) i les bandes tenen un aspecte pla, i un *gap* molt gran. Els sistemes metàl·lics presenten una dispersió gran i un creuament de bandes de valència i conducció. Els semiconductors són una situació intermitja on el *band gap* no és elevat.

D'altra banda, la densitat d'estats representa el nombre de nivells permesos per unitat de volum del sòlid, en un rang d'energia ϵ i $\epsilon + d\epsilon$. Més concretament, la DOS ve donada per la fórmula

$$n(\epsilon) = 2 \sum_{n, \kappa} \delta(\epsilon - \epsilon_n^\kappa) = \frac{2}{V^*} \sum_n \int \delta(\epsilon - \epsilon_n^\kappa) d\kappa \quad (3.23)$$

on ϵ_n^κ representa els valors propis que depenen de n i κ ; δ és la funció *delta* de Dirac, la integral s'extén a l'interval d'energies $-\infty < \epsilon < \epsilon_F$. El nombre d'electrons a la cel·la unitat ve donat per l'expressió

$$\int_{-\infty}^{\epsilon_F} n(\epsilon) d(\epsilon) \quad (3.24)$$

Per al gas homogeni d'electrons, la densitat d'estats s'obté de l'expressió:

$$n(\epsilon) = \frac{dN(\epsilon)}{d\epsilon} = \frac{m^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} E^{1/2} \quad (3.25)$$

que correspon a la figura 3.6.

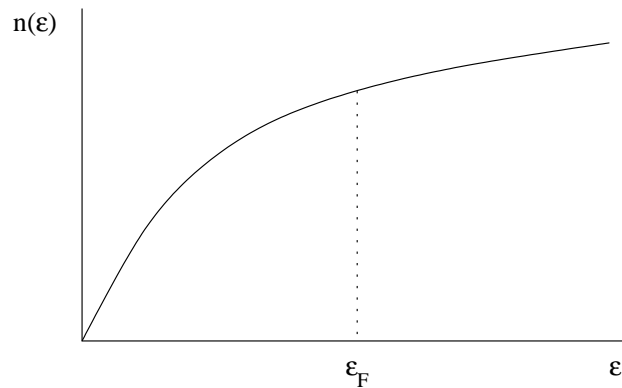


Figura 3.6: Densitat d'estats (DOS) per a un sistema de gas homogeni d'electrons amb un potencial zero. ϵ_F indica el nivell de Fermi.

La densitat d'estats pot projectar-se sobre uns determinats orbitals, de manera que es pot analitzar la contribució dels diferents àtoms i orbitals a la cel·la unitat. El DOS total s'escriuria com la suma de les contribucions atòmiques, que a la seua vegada es poden descompondre en els seus corresponents orbitals.

El model de gas homogeni d'electrons, amb un potencial zero, mostra com és possible el càlcul d'estructures de bandes i DOS. Poden també calcular-se

aquestes propietats en sistemes lineals, bidimensionals o sòlids, en diversos graus d'aproximació. Entre les aproximacions més utilitzades estan les basades en la teoria de Hückel. El model d'enllaç fort o *tight binding* es basa en considerar les interaccions únicament entre àtoms veïns, a partir de paràmetres α i β que determinen l'energia. El mètode *Extended Hückel* té en compte interaccions no solament entre primers veïns, i apareixen per tant paràmetres β_1, β_2 , etc. Aquest mètode, desenvolupat, dona lloc al *extended Hückel* periòdic. El càlcul de l'estructura de bandes i de la DOS pot es pot fer amb qualsevol mètode HF o DFT. A la secció següent es comenten breument algunes consideracions respecte el mètode HF periòdic. Als textos [87, 88, 147] es pot trobar més detalladament l'aplicació dels mètodes abans assenyalats a diversos sistemes. Un review excepcional que relaciona la notació emprada pels físics i la visió més química dels sistemes periòdics és el de Hoffman [7].

Energia de Fermi

Per a una capa tancada, cada banda està ocupada per $2N$ electrons, sent N el nombre de cel·les. Si cada cel·la té n electrons, les $n/2$ bandes de menor energia estaran ocupades i separades de les de major energia per un *gap*. Si el sistema és de capa oberta o si hi ha creuament entre les bandes, més de $n/2$ bandes estaran parcialment ocupades. L'energia de Fermi ϵ_F es determina de forma que el nombre de nivells monoelectrònics amb una energia inferior a ϵ_F siga igual al nombre d'electrons. La superfície de Fermi és aquella que satisfà, a l'espai recíproc, que $\epsilon^{\mathbf{k}} = \epsilon_F$. El càlcul de l'energia de Fermi es duu a terme per a cada cicle SCF.

3.2 Mètodes de càlcul periòdics

Existeixen hui en dia moltes i variades formes de dur a terme càlculs per a sistemes periòdics. Pot escollir-se el mètode de resolució, basat en un formalisme HF o DFT, les funcions de base i les tècniques analítiques, entre un ampli ventall de possibilitats [140, 148]

3.2.1 Hamiltonians

La forma estàndard utilitzada a la majoria de sistemes, és descompondre l'hamiltonià multielectrònic en hamiltonians monoelectrònics. Els hamiltonians de tipus HF proporcionen funcions d'ona monodeterminantals, que tenen en compte l'estructura nodal dels diferents orbitals. Inclouen un terme d'intercanvi no local, i es poden introduir correccions de correlació a través de

procediments perturbacionals o variacionals [117, 149]. La utilització d'hamiltonians monoelectrònics Kohn-Sham resol el problema de la correlació per la introducció de potencials d'intercanvi i correlació (vore secció 2.3.3). Es disposa de funcionals LDA, GGA i híbrids per a la determinació de l'estat fonamental del sistema. També és possible incloure efectes relativistes als hamiltonians, per a sistemes on participen àtoms pesants [150].

Tot i tractar-se de mètodes basats en fonaments diferents, l'aadaptació a sistemes periòdics és pràcticament idèntica per a HF i DFT [148]. Així, per a un hamiltonià HF, i tal i com es duu a terme en sistemes moleculars, la funció d'ona cristal·lina $\psi_n^\kappa(\mathbf{r})$ es pot expandir en un conjunt finit de funcions de Bloch $\phi_\mu^\kappa(\mathbf{r})$:

$$\psi_n^\kappa(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} c_{\mu n}^\kappa \phi_\mu^\kappa(\mathbf{r}) \quad (3.26)$$

Els coeficients $c_{\mu\nu}^\kappa$ es determinen variacionalment resolent les equacions

$$\mathbf{H}^\kappa \mathbf{C}^\kappa = \mathbf{S}^\kappa \mathbf{C}^\kappa \boldsymbol{\epsilon}^\kappa \quad (3.27)$$

anàlogues a les equacions de Roothan-Hall (2.28) per a molècules. \mathbf{H}^κ és l'hamiltonià per al conjunt de base $\phi_i^\kappa(\mathbf{r})$; \mathbf{S}^κ és la matriu de solapament entre aquestes funcions; \mathbf{C}^κ és la matriu de coeficients variacional, i $\boldsymbol{\epsilon}^\kappa$ és la matriu diagonal de valors propis.

3.2.2 Funcions de base

Per a l'expansió en funcions de Bloch s'han utilitzat tradicionalment ones planes (PW=Plane Waves). Aquestes funcions són en principi ideals per a sistemes periòdics.

$$\phi_{\mathbf{K}}^\kappa(\mathbf{r}) = \exp[i\mathbf{r}(\boldsymbol{\kappa} + \mathbf{K})] \quad (3.28)$$

Pot comprovar-se que satisfan el teorema de Bloch. Les ones planes constitueixen un conjunt complet i ortonormal de funcions. També és un conjunt universal, ja que no depenen de la naturalesa dels àtoms ni de la seua posició a la cel·la unitat. Com que no es pot prendre un nombre infinit de PW, aquest es limita a les ones planes que tenen una energia cinètica per sota un cert valor de *cutoff*, per a cada punt $\boldsymbol{\kappa}$ de la xarxa recíproca. L'ús de PW fa el tractament algebraic més senzill, però no descriu adequadament els electrons de capes internes. És habitual utilitzar, doncs, pseudopotencials per a la descripció dels electrons de *core*. Les ones planes s'han vingut utilitzant en l'esquema DFT junt amb pseudo-potencials, bé combinades amb funcions de Bloch, bé exteses (LAPW=Linear Augmented Plane Wave).

L'altre tipus de funcions que s'usen en l'expansió en funcions de Bloch són els orbitals atòmics. Són funcions localitzades de la forma

$$\phi_{\mu}^{\kappa}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{T}} \exp(i\kappa\mathbf{T}) \varphi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{A}_{\varphi} - \mathbf{T}) \quad (3.29)$$

μ designa els AOs a la cel·la unitat, i \mathbf{A}_{φ} la posició atòmica respecte a la que ocupa a la cel·la unitat de l'àtom on es centra φ . Els OAs són normalment combinacions lineals de productes de funcions gaussianes amb harmònics sòlids. Es prefereixen funcions de tipus gaussià a funcions de tipus Slater per les seues propietats analítiques, tot i que a les regions pròximes als nuclis els orbitals de tipus Slater descriuen millor la funció d'ona. Igual com als càlculs moleculars, les funcions de base de tipus gaussià es construeixen com una combinació lineal de gaussianes primitives de diferents exponents. El nombre de funcions de base localitzades no depèn del tamany o la forma de la cel·la unitat, però sí del nombre d'àtoms que conté i el seu tipus. S'atribueix un conjunt d'orbitals de tipus gaussià per a cada àtom a la cel·la unitat, que es repeteixen per trasllació. L'elecció de la base per a un càlcul periòdic és fonamental, i existeixen molts conjunts de base basats en funcions gaussianes a la bibliografia, com les d'Huzinaga [151] i Pople [125]. També és comú utilitzar un conjunt de base construït *ad hoc* o combinat amb pseudopotencials [152, 153, 154]. La utilització de difuses no es recomana en càlculs periòdics, entre altres, pel nombre d'integrals que s'han de resoldre. En comparació amb les ones planes, les funcions de tipus gaussià proporcionen una descripció acurada de les regions de *core* i valència amb un nombre relativament menut de funcions. No obstant, es perd la universalitat del conjunt i la seua ortogonalitat, i es necessiten algorismes més complicats per a la resolució de les integrals. Degut a que el conjunt de funcions de base gaussianes no és complet, apareix un error de superposició de base (BSSE=Basis Set Superposition Error), se sobrevaloren les energies d'enllaç. Per tal d'estimar l'error, es fa ús de la tècnica *counterpoise* [152].

3.2.3 Pseudopotencials

Donat que els electrons de valència són els que determinen les propietats del sistema, és possible substituir els electrons de les capes internes per un pseudopotencial. De forma pràctica, s'introdueix un operador pseudopotencial \widehat{V}_{ps} a l'hamiltonià monoelèctric, que restringeix el càlcul als electrons de valència. Quan es tenen àtoms pesants ($Z > 20$), l'ús d'un pseudopotencial es fa necessari. Els pseudopotencials han de reproduir les atraccions nuclears apantallades, alhora que compleixen el principi d'exclusió de Pauli en el sentit que els electrons de valència són ortogonals als de *core*. S'ha d'acomplir en

tot moment que els valors propis de l'equació de Schrödinger utilitzada (tant en HF com en DFT) siguin iguals que a un càlcul *all-electrons*. La funció d'ona que generen ha de ser igual a l'original a la zona de valència, i evitar nodes a la zona de *core*. Entre els pseudopotencials més utilitzats en càlculs HF estan els de Hay i Wadt [155] i Durand-Barthelat [156]. Als càlculs DFT se solen emprar els de Bachelet [157], i pseudopotencials *ultrasoft* [158], que assegurin un comportament suau del pseudo-orbital de valència a la regió de *core*. Aquests últims s'utilitzen junt amb bases d'ones planes.

3.2.4 Tècniques de resolució

Les tècniques de resolució de sistemes periòdics aprofiten, per tant, la simetria traslacional dels sistemes periòdics, i factoritzen el problema en equacions independents per a cada punt de l'espai recíproc κ . La part més costosa computacionalment és la resolució de les integrals mono- i bielectròniques, que pot dur-se a terme en l'espai real (aproximació CS=Configuration Space) o recíproc (MS=Momentum Space). La utilització de funcionals DFT i ones planes condueix a treballar al MS, mentre que les funcions de Bloch en el marc HF generen matrius que es poden resoldre CS.

Com s'ha assenyalat, tot i que els esquemes HF i DFT són formalment diferents, la seua implementació en un procediment de càlcul de sistemes periòdics és similar, i els resultats que proporcionen són, en certa manera, comparables (els dos donen bones descripcions dels estats fonamentals però no dels excitats).

Les funcions de Bloch es troben associades a diferents punts κ de la primera zona de Brillouin, i aquests punts constitueixen representacions irreduïbles diferents del grup d'hamiltonians monoelectrònics. Aleshores és possible factoritzar el problema en parts independents per a cadascun d'ells:

- construcció de les funcions de Bloch a partir dels orbitals atòmics $\phi_{\mu}^{\kappa}(\mathbf{r})$
- càlcul dels elements de matriu $H_{\mu\nu}^{\kappa} = \langle \phi_{\mu}^{\kappa} | f(\mathbf{r}) | \phi_{\nu}^{\kappa} \rangle$ i $S_{\mu\nu}^{\kappa} = \langle \phi_{\mu}^{\kappa} | \phi_{\nu}^{\kappa} \rangle$ (quan s'utilitzen ones planes, com que són ortogonals, $S_{\mu\nu} = \delta_{\mu,\nu}$).
- resolució de l'equació matricial 3.27, on \mathbf{E}^{κ} és la matriu diagonal que conté els valors propis ϵ_i^{κ} , i la matriu \mathbf{C}^{κ} conté els coeficients dels orbitals cristal·lins a partir de l'expansió 3.26.

Aquest procés es duria a terme iterativament per a un conjunt de punts κ de la primera zona de Brillouin fins determinar el conjunt complet d'orbitals cristal·lins, amb una imprecisió dependent del conjunt de base triat i la precisió dels algorismes de càlcul. S'ha de determinar en un principi quin

nombre de punts a l'espai recíproc es pren, ja que degut a la continuïtat dels valors i funcions pròpies amb κ , es pot derivar la informació a partir d'una mostra de punts. Açò es fa mitjançant tècniques, éssent la més utilitzada la de Monkhorst [159].

Per calcular els elements de matriu $\mathbf{H}_{\mu\nu}^{\kappa}$ són necessàries sumes i integrals sobre diferents termes de diferents cel·les al cristall. Per tant, s'ha de considerar el truncament i avaluació d'aquestes per a l'obtenció de resultats de qualitat amb un cost computacional acceptable. Un tractament més detallat es donarà quan es descriu el programa que s'ha utilitzat per als càlculs.

La utilització de diverses tècniques per accelerar la convergència o per diagonalitzar les matrius permetrà obtenir solucions més ràpidament. Es pot trobar informació més detallada de les tècniques que s'utilitzen en aquests sistemes a les referències [112, 113].

Al càlcul de l'estructura de bandes cal tindre en compte dos aspectes: la selecció dels punts κ a la zona de Brillouin, i l'ocupació dels valors propis a un determinat punt κ . En quant al primer, s'utilitza, com s'ha dit abans, una selecció de punts κ no equivalents a la primera zona de Brillouin (més concretament a la zona irreduïble de Brillouin). La integració sobre aquesta zona se substitueix per una suma ponderada, els termes de la qual es calculen en base a la convergència de l'energia total. Respecte al segon factor que s'ha de considerar, cal tindre en compte que l'energia total del sistema no correspon a la suma dels valors propis. Normalment, l'energia total d'omplir els estats dels valors propis de menor energia és menor que qualsevol altra combinació. Açò és cert quan el *gap* entre bandes és gran, però no quan és menor. El càlcul de l'ocupació dels nivells es fa per a cada cicle SCF. Els mètodes Hartree-Fock i els basats en funcionals de la densitat presenten diferències en quan a l'estructura de bandes i DOS, en el rang d'energies. Açò és degut a que els dos descriuen de forma correcta l'estat fonamental però no els estats excitats. Al cap i a la fi, les determinacions experimentals de les estructures de bandes es basen en excitacions del sistema. Un mètode que sembla ser correcte en la descripció de l'estructura electrònica del sistema és l'híbrid B3LYP.

Capítol 4

Topologia de la densitat electrònica

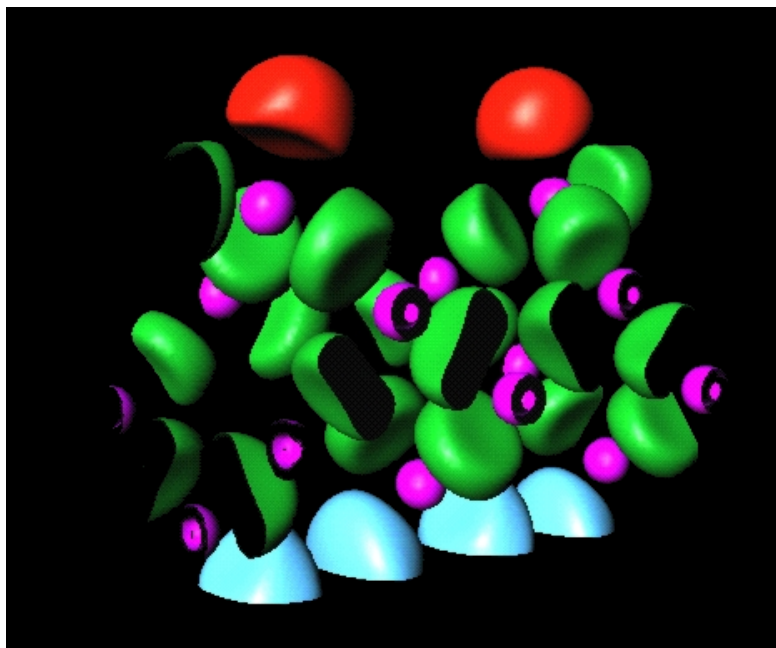


Figura 4.1: Superfície (100) del Si. En morat, les conques de *core*, en verd les disinàptiques d'enllaç, en roig les de parells solitaris, en blau les dels hidrògens (saturant el model).

Continguts del Capítol

4.1	Descripció quàntica de l'enllaç químic	70
4.1.1	L'anàlisi de població	70
4.1.2	Propietats locals	72
4.2	Teoria de sistemes dinàmics gradients	74
4.3	Topologia de la densitat electrònica	79
4.3.1	Definició topològica de l'àtom	79
4.3.2	Propietats	81
4.3.3	Definició topològica de l'estructura	82
4.3.4	Anàlisi de la laplaciana de la densitat	83
4.4	Ions en cristalls	85
4.4.1	Simetria espacial i topologia	85
4.4.2	Feixos primaris	86
4.4.3	Aproximacions lineals a les conques atòmiques	87
4.5	La funció de localització electrònica ELF	89
4.5.1	Definició	89
4.5.2	Anàlisi topològica de la ELF	90
4.5.3	Propietats	91
4.5.4	Jerarquia de conques	93

“Une accumulation de faits n’est pas plus une science qu’un tas de pierres n’est une maison”

H. Poincaré

El coneixement que es té de la matèria des del punt de vista físic-químic es basa en el concepte d'àtoms o ions que mantenen la seua indivualitat quan es troben en diferents entorns químics. Durant molts anys s'han buscat teories que permeten descompondre les propietats de les molècules en les seues contribucions atòmiques.

No obstant això, la imatge d'àtoms individuals amb un nombre determinat d'electrons es contradiu amb la visió que dona la Química Quàntica: mentre la descripció intuïtiva de les molècules és la d'àtoms units mitjançant enllaços químics, la imatge mecanoquàntica correspon a una funció d'ona amb caràcter deslocalitzat, conceptes els dos difícils de combinar. Si a açò s'afegeix que l'enllaç químic no es defineix d'acord amb criteris ben establits, sino que descansa encara en models tradicionals com el de Lewis [160], es troben classificacions i caracteritzacions dels tipus d'enllaç poc rigoroses, tot i que funcionen per a la majoria dels compostos moleculars i cristal·lins. Es fa necessària, doncs, una teoria de l'enllaç que es recolze en una partició de l'espai físic ben definida, a partir de la Mecànica Quàntica, i que recupere el concepte empíric d'àtom a una molècula. En aquest marc, R. F. W. Bader desenvolupa la Teoria d'Àtoms en Molècules (AIM=Atoms In Molecules), que es basa en la partició de l'espai real determinada per les propietats topològiques d'una distribució molecular de càrrega [12]. En aquesta teoria, l'enllaç es defineix per l'existència d'un punt crític (3,-1) en la regió entre dos nuclis, de forma que és possible unir amb dues úniques trajectòries el punt amb els dos nuclis (existeix un *camí d'enllaç*). D'altra banda, un altre mètode que permet la partició de l'espai en regions ve de la mà de la funció de localització electrònica o ELF (Electron Localization Function) [13]. Introduït per Silvi i Savin [14], aquest mètode descompon l'espai en *conques* atòmiques, de *core* o de valència, que es classifiquen segons la seua connexió a diferents nuclis. Es diu que hi ha enllaç per compartició d'electrons quan apareix una conca de valència di- o polisínàptica, açò és, connectada a dos o més nuclis.

En aquest capítol es presenta una revisió de la descripció quàntica de l'enllaç químic, que com s'ha introduït presenta dificultats en l'anàlisi de les molècules des d'un punt de vista químic. També s'inclouen els fonaments de la teoria de sistemes dinàmics de gradients, teoria matemàtica que millor s'adapta a l'objectiu marcat. Els fonaments de la Teoria AIM també es presenten així com la seua adaptació a sistemes cristal·lins. Per últim, s'inclou un apartat sobre l'anàlisi de la funció de localització electrònica ELF, utilitzada per a classificar els enllaços químics.

4.1 Descripció quàntica de l'enllaç químic

L'hamiltonià molecular d'un sistema ve donat per l'expressió (2.4). A la resolució de l'equació de Schrödinger se sol emprar l'aproximació de Born-Oppenheimer, atesa la seua diferència de massa de nuclis i electrons. Apareixen contribucions d'energia potencial i cinètica; en canvi no apareix una partició de l'hamiltonià en contribucions atòmiques i d'enllaç. Aquesta partició en termes d'àtoms i enllaços no es pot dur a terme en el marc d'una teoria exacta. Tanmateix Mayer [161] proposà un mètode per extraure les interaccions químiques significatives de l'hamiltonià electrònic, basat en la representació d'aquést segons la segona quantització, en una base d'orbitals atòmics. Així, s'obté l'hamiltonià com la suma de sis contribucions, de les quals es possible assignar-ne quatre a contribucions "físiques" mono- o bi-cèntriques (les altres dues no tindrien significació física, estarien atribuïdes a correccions de base finita). Aquest mètode, però, té el desavantatge que només es pot utilitzar en l'aproximació LCAO amb bases d'orbitals atòmics, i els resultats que s'obtenen no són estables per la seua dependència de la base. Per tant, la descomposició en contribucions atòmiques a partir de l'hamiltonià no és adequada per descriure l'enllaç químic.

4.1.1 L'anàlisi de població

Com que la interpretació de la funció d'ona a partir d'una partició de l'hamiltonià no resulta apropiada, s'han buscat altres mètodes. Un dels més utilitzats es basa en la distribució dels electrons als àtoms, l'anomenada anàlisi de població. Aleshores, es tracta de resoldre la partició dels orbitals moleculars en contribucions atòmiques, la qual cosa significa que la funció d'ona s'ha d'expressar en termes d'orbitals. L'aproximació més senzilla és representar la funció d'ona com un determinant de Slater d'espín orbitals χ_i (equació 2.16), on cada espín orbital conté una part radial i una angular (equacions 2.14 i 2.21 per a sistemes de capa oberta i tancada, respectivament). Al desenvolupament LCAO, els orbitals s'expressen com una combinació d'orbitals de base (equació 2.26), i la matriu de densitat es pot expressar com

$$P_{\mu\nu} = \sum_i n_i C_{i\mu} C_{i\nu}^* \quad (4.1)$$

on n_i és l'ocupació de l'orbital i . En funció de la base, la matriu densitat ve donada per l'expressió (2.35), i per tant el nombre d'electrons del sistema

serà

$$\begin{aligned} N &= \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \int \phi_{\mu}(\mathbf{r}) \phi_{\nu}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \end{aligned} \quad (4.2)$$

on $S_{\mu\nu}$ és la matriu de solapament dels orbitals atòmics. El producte $P_{\mu\nu} S_{\mu\nu}$ s'anomena població de solapament $P_{\mu\nu}^{\text{OV}}$. Per tant, el nombre de total d'electrons del sistema vindrà donat per

$$N = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} S_{\nu\mu} = \sum_{\mu} (\mathbf{PS})_{\mu\mu} = \text{tr} \mathbf{PS} \quad (4.3)$$

És possible interpretar el terme $(\mathbf{PS})_{\mu\mu}$ com el nombre d'electrons associats a ϕ_{μ} . En açò es basa l'anàlisi de Mulliken.

La població de solapament dels àtoms A i B s'expressa

$$P_{AB}^{\text{OV}} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} P_{\mu\nu}^{\text{OV}} \quad (4.4)$$

La població de l'orbital atòmic μ és

$$N_{\mu} = (\mathbf{PS})_{\mu\mu} \quad (4.5)$$

La població de l'àtom A, en l'anàlisi de Mulliken, és

$$N_A = \sum_{\mu \in A} N_{\mu} = P_{AA}^{\text{OV}} + \frac{1}{2} \sum_{B \neq A} P_{AB}^{\text{OV}} \quad (4.6)$$

La càrrega serà

$$q_A = Z_A - \sum_{\mu \notin A} (\mathbf{PS})_{\mu\mu} \quad (4.7)$$

L'últim terme de (4.6) representa la població de solapament entre l'àtom A i els demés àtoms. El factor 1/2 és arbitrari, i molt dependent de la base. Si les funcions de base no són ortogonals, les poblacions orbitàliques poden prendre valors sense significació física (negatius o majors que 2). L'anàlisi de Mulliken, per tant, és arbitrari i d'ahí provenen les principals crítiques.

Quan s'utilitza una base ortogonalitzada per la transformació simètrica de Löwdin [162] s'aconsegueix una millora del mètode de Mulliken. La població

atòmica es calcula sumant els elements diagonals que corresponen als índexs dels orbitals atòmics centrat a un mateix àtom

$$N_A = \sum_{s \in \text{O}:wA} (\mathbf{S}^{\frac{1}{2}} \mathbf{P} \mathbf{S}^{\frac{1}{2}})_{ss} \quad (4.8)$$

Aquesta anàlisi resulta ser menys sensible als efectes de base. Existeixen altres mètodes que permeten fer una anàlisi de població més exacta. L'anàlisi NPA (Natural Population Analysis) [163] es basa en l'obtenció d'orbitals naturals. Aquests orbitals es generen per la diagonalització en blocs atòmics de la matriu densitat de primer ordre. La població atòmica s'obté sumant els elements diagonals de la matriu densitat, formada mitjançant orbitals naturals, que corresponen als índexs d'orbitals del mateix àtom. L'evolució d'aquest mètode dona els NBO (Natural Bond Orbital) [164], que considera els blocs bicèntrics entre orbitals naturals.

D'altra banda, la utilització d'orbitals localitzats és un altre criteri per obtenir funcions d'ona que reproduesquen les propietats transferibles de la matèria. Aquests orbitals localitzats, a més de ser majorment transferibles i permetre una convergència més fàcil als càlculs, tenen major significació química. Es poden construir mitjançant diverses tècniques que satisfan criteris energètics, de densitat o espacials (vore referència [165]).

4.1.2 Propietats locals

Les propietats locals es poden avaluar si es coneix la funció d'ona exacta del sistema. El desenvolupament d'aquestes funcions es duu a terme en el marc de la Teoria de matrius densitat [166].

Si $\phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$ és la funció d'ona d'un sistema amb N electrons, la probabilitat de trobar l'electró 1 entre \mathbf{x}_1 i $\mathbf{x}_1 + d\mathbf{x}_1$ simultàniament a \mathbf{x}_2 en $\mathbf{x}_2 + d\mathbf{x}_2$, etc. és

$$\phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \times \phi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \cdots \mathbf{x}_N \quad (4.9)$$

Si es vol conèixer la probabilitat de trobar l'electró 1 en \mathbf{x}_1 independentment d'on es troben els altres, s'haurà d'integrar sobre les coordenades dels altres:

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{x}_1) &= N \int \phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \\ &\quad \times \phi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 \cdots \mathbf{x}_N \\ \int \rho(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 &= N \end{aligned} \quad (4.10)$$

Tenint en compte la indistingibilitat dels electrons, es pot trobar la probabilitat de trobar qualsevol electró en qualsevol posició afegint un factor $N!$. Les matrius densitat de primer i segon ordre s'expressen com

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1) &= N \int \phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \\ &\quad \times \phi^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \dots, \mathbf{x}'_N) d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 \cdots \mathbf{x}_N \end{aligned} \quad (4.11)$$

$$\begin{aligned} \pi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) &= N(N-1) \int \phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \\ &\quad \times \phi^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \dots, \mathbf{x}'_N) d\mathbf{x}_3 d\mathbf{x}_4 \cdots \mathbf{x}_N \end{aligned} \quad (4.12)$$

$$(4.13)$$

Quan s'integra (4.11) per l'espín σ s'obté la densitat electrònica

$$\rho(\mathbf{r}) = \int \rho(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1) d\sigma \quad (4.14)$$

Les matrius densitat de primer i segon ordre s'expressen de forma més senzilla en representar la funció d'ona mitjançant un determinant. En funció d'espín orbitals, $\rho(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1)$ i $\pi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2)$ queden

$$\rho(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1) = \sum_i^N \chi_i(\mathbf{x}_1) \chi_i^*(\mathbf{x}'_1) \quad (4.15)$$

$$\begin{aligned} \pi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) &= \sum_i^N \sum_j^N \chi_i(\mathbf{x}_1) \chi_j(\mathbf{x}_2) \chi_i^*(\mathbf{x}'_1) \chi_j^*(\mathbf{x}'_2) \\ &\quad - \chi_i(\mathbf{x}_2) \chi_j(\mathbf{x}_1) \chi_i^*(\mathbf{x}'_1) \chi_j^*(\mathbf{x}'_2) \\ &= \rho(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1) \rho(\mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_2) - \rho(\mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_1) \rho(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_2) \end{aligned} \quad (4.16)$$

Si se separa la matriu densitat de segon ordre en funcions d'espín i espai, aquesta pot expressar-se com la suma de sis contribucions, que una volta integrades per l'espín queden en quatre contribucions als elements diagonals:

$$\pi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \pi_{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \pi_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \pi_{\beta\alpha}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \pi_{\beta\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (4.17)$$

Per a una funció d'ona representada per un determinant,

$$\pi_{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho_\alpha(\mathbf{r}_1) \rho_\alpha(\mathbf{r}_2) - \rho_\alpha(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) \rho_\alpha(\mathbf{r}_2; \mathbf{r}_1) \quad (4.18)$$

$$\pi_{\alpha\beta} = \rho_\alpha(\mathbf{r}_1) \rho_\beta(\mathbf{r}_2) \quad (4.19)$$

$\pi_{\alpha\beta}$ correspon a la densitat de probabilitat de trobar un electró d'espín $1/2$ en \mathbf{r}_1 i $-1/2$ en \mathbf{r}_2 . El *forat de Fermi* $f^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ es defineix de forma que

$$\pi_{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho_{\alpha}(\mathbf{r}_1)\rho_{\alpha}(\mathbf{r}_2)[1 + f^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)] \quad (4.20)$$

$$\int \rho_{\alpha}(\mathbf{r}_1)f^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_1 = -1 \quad (4.21)$$

El *forat de correlació* o *forat de Coulomb* $f^{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ es defineix com

$$\pi_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho_{\alpha}(\mathbf{r}_1)\rho_{\beta}(\mathbf{r}_2)[1 + f^{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)] \quad (4.22)$$

$$\int \rho_{\alpha}(\mathbf{r}_1)f^{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_1 = 0 \quad (4.23)$$

La densitat d'espín $Q_z(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ es defineix com el valor mig de l'operador $S_z(1)$

$$\langle S_z \rangle = \int_{\mathbf{x}=\mathbf{x}'} S_z(1)\rho(\mathbf{x}, \mathbf{x}')d\mathbf{x} = \frac{1}{2} \int (\rho_{\alpha}(\mathbf{r}; \mathbf{r}') - \rho_{\beta}(\mathbf{r}; \mathbf{r}')) d\mathbf{r} \quad (4.24)$$

d'on

$$Q_z = (\mathbf{r}; \mathbf{r}') = \frac{1}{2} (\rho_{\alpha}(\mathbf{r}; \mathbf{r}') - \rho_{\beta}(\mathbf{r}; \mathbf{r}')) \quad (4.25)$$

Qualsevol propietat representada per un operador \hat{A} involucra una densitat de propietat $\rho_a(\mathbf{r})$, que es calcula com

$$\rho_A(\mathbf{r}) = \int \hat{A}\rho(\mathbf{x}, \mathbf{x}')|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}'} d\sigma \quad (4.26)$$

Funcions de localització

Una altra aproximació dissenyada per partir l'espai en regions amb significat químic és la utilització de funcions de localització. S'han proposat un gran nombre de funcions d'aquest tipus amb l'objectiu de classificar els tipus d'enllaç químic. A la present Tesi Doctoral es caracteritza en particular la funció de localització electrònica ELF (Electron Localization Function) (secció 4.5). A la referència [165] es poden trobar les funcions de localització més destacades.

4.2 Teoria de sistemes dinàmics gradients

L'estudi topològic de sistemes gradients permet partir l'espai molecular en conques d'atractors, i fer una anàlisi matemàtica rigorosa de l'enllaç químic.

Aquesta secció solament inclou els fonaments de la teoria de sistemes dinàmics gradients. Un tractament més detallat es pot trobar a [167, 168]. Si es té un sistema caracteritzat per n paràmetres representats per un punt P en el seu espai d'estats intern, l'evolució d'aquest sistema es descriurà per una trajectòria en l'espai d'estats. La trajectòria vindrà donada per un estat inicial i un final estables els dos. El *retrat de fase* està format pel conjunt de trajectòries que es poden trobar. Per càlcul diferencial, es pot obtenir a partir d'un retrat de fase un camp de vectors que s'assimila a un camp de velocitats. Degut a aquesta analogia, el sistema rep el nom de sistema dinàmic. La figura 4.2 mostra un sistema dinàmic.

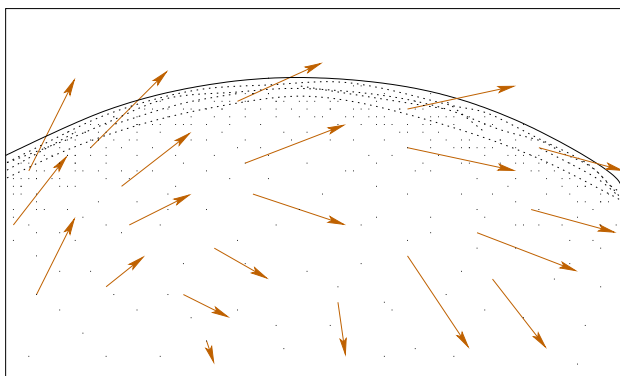


Figura 4.2: Sistema dinàmic.

De la gran quantitat de topologies que es poden descriure en \mathfrak{R}^3 , la que més interès desperta per a l'objectiu proposat és la topologia induïda per un escalar. En concret, la funció contínua i derivable en tot punt de l'espai s'anomena funció *potencial* $V(\mathbf{r})$. Aquesta funció potencial $V(\mathbf{r})$ genera un sistema dinàmic gradient

$$\frac{d\mathbf{r}}{d\tau} = \nabla V(\mathbf{r}) \quad (4.27)$$

on τ és una variable temps fictici, sense significació física, introduïda per analogia al camp de velocitats. El camp vectorial gradient associat a $V(\mathbf{r})$ serà

$$\nabla V(\mathbf{r}) = \frac{\partial V(\mathbf{r})}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial V(\mathbf{r})}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial V(\mathbf{r})}{\partial z} \vec{k} \quad (4.28)$$

Les propietats d'aquests camps de vectors velocitat són

- la direcció de $V(\mathbf{r})$ és la de major pendent, i les trajectòries són perpendiculars a les corbes de nivell.

- el vector $\nabla V(\mathbf{r})$ és tangent a la seua trajectòria en cada punt \mathbf{r} .
- cada trajectòria comença i acaba en un conjunt de punts on $\nabla V(\mathbf{r}) = 0$.
- per cada punt \mathbf{r} no passa més que una trajectòria, per tant les trajectòries de $\nabla V(\mathbf{r})$ no es creuen mai.

Les trajectòries que passen per un punt $\mathbf{r}(\tau_0)$ s'obtenen integrant l'equació diferencial

$$\mathbf{r}(\tau) = \mathbf{r}(\tau_0) + \int_{\tau_0}^{\tau} \nabla V(\mathbf{r}(\tau')) d\tau' \quad (4.29)$$

Aquesta expressió permet definir els punts límit α i ω quan $\tau \rightarrow -\infty$ i $\tau \rightarrow +\infty$ respectivament. El punt ω és el màxim de la trajectòria o atractor; el conjunt de punts que condueixen a aquest mateix atractor defineixen la *conca de l'atractor*. Aquesta conca és un *volum obert*. La *separatriu* és el conjunt de punts frontera de dues o més conques. La figura 4.3 il·lustra el retrat de fase d'un sistema gradient en dues dimensions: el conjunt de trajectòries d'una mateixa conca condueixen a un atractor, i sols hi ha un atractor per conca. Les conques A i B es delimiten per la separatriu. El punt situat al màxim de la separatriu és el límit α de dos trajectòries que condueixen cadascuna a un atractor, i s'anomena *punt de sella*.

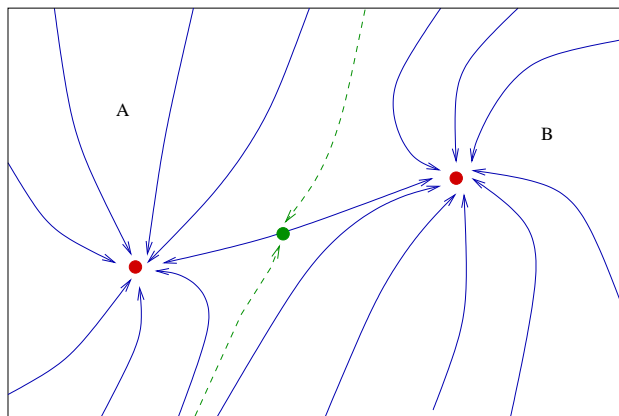


Figura 4.3: Retrat de fase d'un sistema dinàmic amb dos atractors A i B. Les línies blaves contínues indiquen trajectòries. La línia verda puntejada indica la separatriu.

Els punts límit α i ω són *punts crítics*, que es caracteritzen per tindre un valor nul del gradient del potencial al punt \mathbf{r}_c on es troben:

$$\nabla V(\mathbf{r})_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_c} = 0 \quad (4.30)$$

és a dir, determinen un punt estacionari del sistema dinàmic. Els punts crítics corresponen a màxims, mínims i punts de sella de la funció potencial.

La classificació dels punts crítics es fa d'acord als *exponents característics* del camp gradient, que són els valors propis de la matriu hessiana

$$\mathbf{H} = \left(\begin{array}{ccc} \frac{d^2V(\mathbf{r})}{dx^2} & \frac{d^2V(\mathbf{r})}{dxdy} & \frac{d^2V(\mathbf{r})}{dxdz} \\ \frac{d^2V(\mathbf{r})}{dydx} & \frac{d^2V(\mathbf{r})}{dy^2} & \frac{d^2V(\mathbf{r})}{dydz} \\ \frac{d^2V(\mathbf{r})}{dzdx} & \frac{d^2V(\mathbf{r})}{dzdy} & \frac{d^2V(\mathbf{r})}{dz^2} \end{array} \right)_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_c} \quad (4.31)$$

Els punts crítics no degenerats obtinguts de diagonalitzar la matriu hessiana es classifiquen de la següent forma:

- $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3 < 0$ totes les curvatures són negatives. Totes les línies de camp convergeixen al punt crític donant lloc a un *sumider*.
- $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3 > 0$ totes les curvatures són positives. Totes les línies de camp ixen del punt crític donant lloc a una *font* del camp.
- $\lambda_1, \lambda_2 < 0, \lambda_3 > 0$ les línies de camp es dirigeixen cap al punt crític en dues direccions, i escapen en una, donant lloc a un *punt de sella de primer ordre*.
- $\lambda_1, \lambda_2 > 0, \lambda_3 < 0$ les línies de camp escapen del punt crític en dues direccions i s'hi dirigeixen en una, donant lloc a un *punt de sella de segon ordre*.

Sempre s'acompleix que totes les línies de camp naixen i arriben a punts crítics, i als voltants dels punts crítics $\nabla V(\mathbf{r}) \simeq 0$. Els punts singulars de la funció potencial $V(\mathbf{r})$ es caracteritzen també per un índex $I(\mathbf{r}_c)$ o una parella de valors (r, s) . L'índex $I(\mathbf{r}_c)$ és el nombre de valors propis positius de la matriu hessiana. r és el rang de la matriu, i la signatura s és la suma algebraica dels valors propis d'aquesta matriu.

La figura 4.4 mostra els tipus de punts crítics que es poden trobar en \mathfrak{R}^1 , \mathfrak{R}^2 i \mathfrak{R}^3 . A \mathfrak{R}^1 sols poden trobar-se màxims (1,-1) i mínims (1,+1), mentre que a dos dimensions apareixen màxims (2,-2), mínims (2,+2) i punts de sella (2,0). Per a \mathfrak{R}^3 es poden trobar els següents punts crítics:

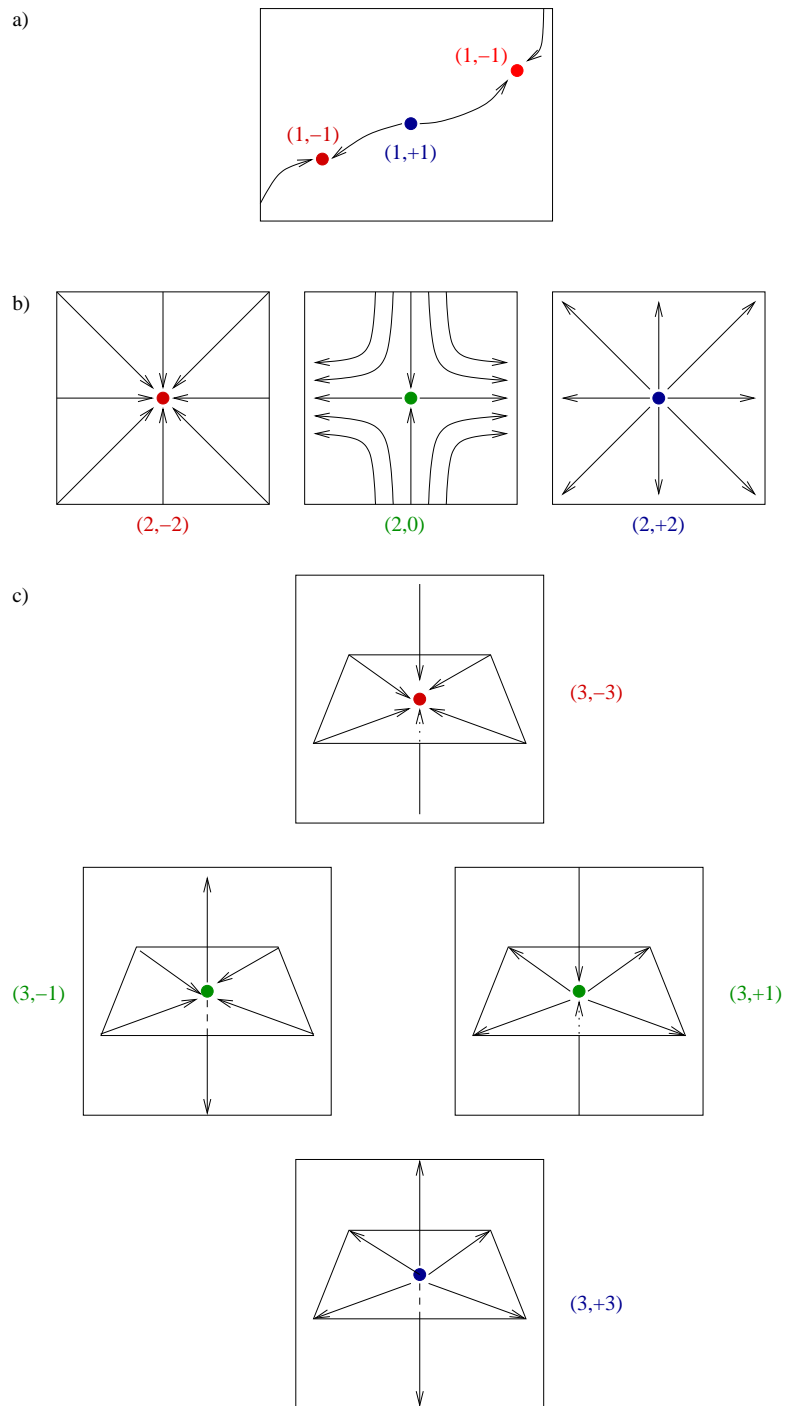


Figura 4.4: Diferents tipus de punts crítics en a) 1, b) 2 i c) 3 dimensions.

(r,s)	$I(\mathbf{r}_c)$	tipus
(3,-3)	0	màxim local (atractor)
(3,-1)	1	punt de sella
(3,+1)	2	punt de sella
(3,+3)	3	mínim local

Taula 4.1: Nomenclatura dels punts crítics en l'espai \mathfrak{R}^3

En nombre de punts crítics N_c a un sistema dinàmic gradient finit satisfi la relació de Poincaré-Hopf:

$$n_{(3,-3)} + n_{(3,-1)} + n_{(3,+1)} - n_{(3,+3)} = 1 \quad (4.32)$$

mentre que els sistemes infinits acompleixen la relació de Morse:

$$n_{(3,-3)} + n_{(3,-1)} + n_{(3,+1)} - n_{(3,+3)} = 0 \quad (4.33)$$

4.3 Topologia de la densitat electrònica

La funció potencial mé senzilla que es pot utilitzar a un sistema químic és la densitat electrònica. L'anàlisi topològica d'aquesta funció va ser duta a terme per R. F. W. Bader en el marc de la teoria AIM, i ha sigut utilitzada amb èxit en la descripció de sistemes moleculars [12, 169, 170] cristal·lins (secció 4.4).

4.3.1 Definició topològica de l'àtom

D'acord amb l'anàlisi topològica de la densitat electrònica, els màxims o punts (3,-3) apareixen en les posicions nuclears. Aquests punts (3,-3) són *atractors* del camp vectorial $\nabla\rho$. En realitat la funció d'ona exhibeix discontinuïtats a la zona nuclear, degut als nodes, i conseqüentment la densitat ρ també és discontinua. La solució és utilitzar una funció contínua i derivable igual a la ρ real, sense pèrdua d'informació. Encara que poc freqüent, poden aparèixer punts on la densitat electrònica siga màxima i no siguin nuclis. La figura 4.5 mostra la densitat electrònica a diferents plànols de la molècula de C_2H_4 .

La conca que es centra a la posició atòmica és la *conca atòmica*. Açò permet dividir en regions l'espai d'una distribució de càrrega nuclear: dividir l'espai en conques d'atracció les quals contenen un atractor cadascuna. Un *àtom*, bé siga lliure o enllaçat, es defineix com un atractor junt amb la seua

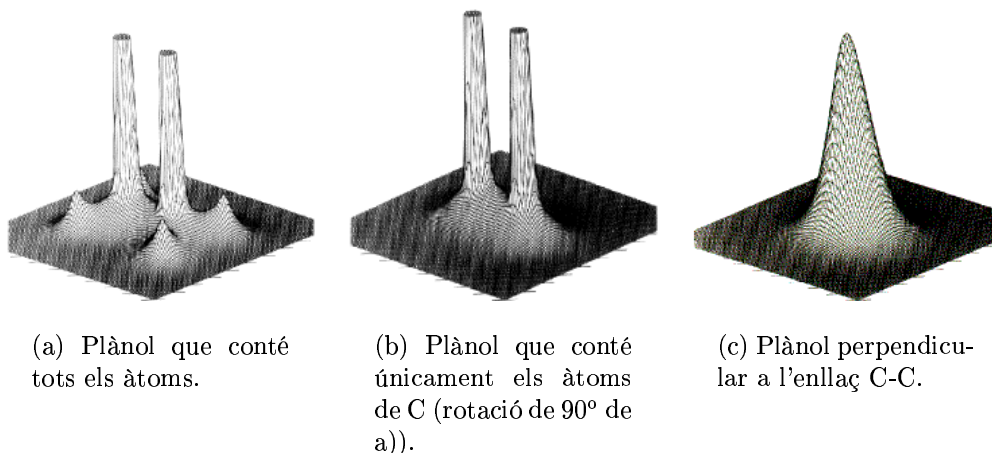


Figura 4.5: Densitat electrònica a diferents plànols de la molècula C_2H_4 [12].

conca associada. Les conques atòmiques omplin per complet l'espai tridimensional, i es troben separades unes d'altres per superfícies interatòmiques. Una superfície S_{AB} que separa els àtoms A i B està formada per les trajectòries que acaben a un punt (3,-1) situat entre ells. Solament existeixen dos trajectòries que connecten les conques dels atractors amb la separatriu, partint del punt (3,-1) i acabant als atractors. Com a conseqüència, les superfícies interatòmiques mostren un *flux nul* del vector gradient de la densitat de càrrega al seu través.

$$\nabla\rho(\mathbf{r})\mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0 \quad (4.34)$$

En aquesta expressió, \mathbf{r} és un punt que pertany a la superfície, i $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ és un vector normal a la superfície en aquest punt. La figura 4.6 mostra les conques atòmiques de la molècula d'etilè C_2H_4 .

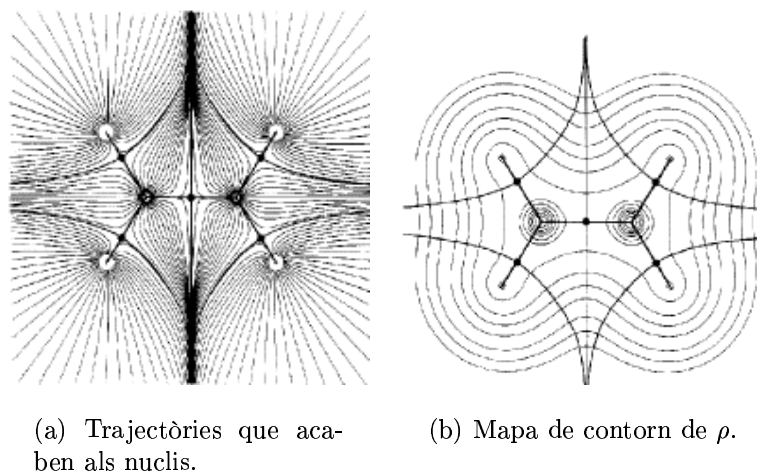


Figura 4.6: Mapa del gradient de la densitat electrònica $\nabla\rho$ al plànol que conté els nuclis de la molècula C_2H_4 [12].

4.3.2 Propietats

Les propietats atòmiques poden obtindre's a partir del coneixement de les conques atòmiques. Aquestes propietats tenen la característica de que són additives. Es pot calcular el valor mig de la propietat representada per l'operador \hat{A} com la integral de la densitat de propietat $\rho_A(\mathbf{r})$ a la conca atòmica Ω .

$$\begin{aligned} A(\Omega) &= \langle \hat{A} \rangle = \int_{\Omega} \frac{N}{2} (\psi^* \hat{A} \psi + (\hat{A} \psi)^* \psi) d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\ &= \int_{\Omega} \rho_A(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (4.35)$$

Les propietats més habituals es calculen com es mostra a continuació.

- **càrrega atòmica** integrant la densitat electrònica sobre la conca Ω de l'àtom A

$$q(\Omega) = Z(\Omega) - \int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (4.36)$$

on $Z(\Omega)$ és la càrrega nuclear de l'àtom A . La càrrega total del sistema seria la suma de totes les càrregues atòmiques.

- **moments dipolars** integrant l'expressió

$$\mu = \sum_{\Omega} q(\Omega) \mathbf{X}(\Omega) - e \int_{\Omega} \mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (4.37)$$

on \mathbf{r} denota la posició de l'electró a la conca Ω , i $\mathbf{X}(\Omega)$ la posició de l'àtom A . El primer terme representa la contribució de la transferència de càrrega interatòmica, el segon la polarització de les distribucions individuals atòmiques.

- **energies** integrant la densitat d'energia $E_e(\mathbf{r})$ a la regió de l'espai limitada per una superfície de flux nul

$$\int_{\Omega} E_e(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int_{\Omega} \{T(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\} d\mathbf{r} \quad (4.38)$$

Les propietats atòmiques, a més d'additives, són en general transferibles quan es tenen en compte fragments corresponents a grups funcionals.

4.3.3 Definició topològica de l'estructura

Una volta definit l'àtom topològic és necessari definir l'enllaç des del punt de vista de la teoria AIM. Es diu que existeix un enllaç entre dos àtoms quan hi ha un punt crític (3,-1) (anomenat *punt crític d'enllaç*) entre els dos nuclis, és a dir, dos trajectòries que ixen d'un punt crític d'enllaç convergeixen cap a dos atractors. La unió d'un punt crític d'enllaç i aquestes dues varietats inestables s'anomena *camí d'enllaç*. Dos nuclis units per un camí d'enllaç formen un enllaç químic. La representació gràfica dels camins d'enllaç forma el *graf molecular*. La figura 4.7 mostra el graf molecular per a molècules hidrocarbonades.

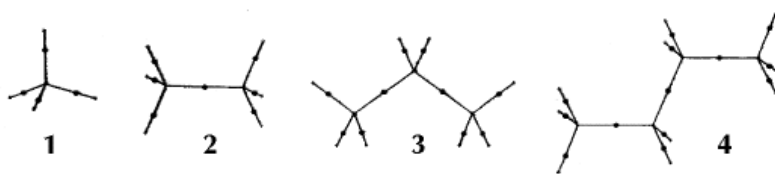


Figura 4.7: Graf molecular per a diferents hidrocarburs.

Els grafs moleculars poden ser topològicament diferents: hi ha grafs *lineals*, on existeix un únic camí que comunica qualssevol dos àtoms, grafs on els enllaços formen camins tancats o *anells*, i grafs on els enllaços formen

figures tridimensionals tancades o *caixes*. La presència de llaços a un graf implica l'existència d'un *punt d'anell* al seu interior, caracteritzat pels índexs (3,+1). Aquests punts són mínims de la densitat electrònica en dos direccions i màxims en la tercera; hi ha per tant infinites trajectòries en dos direccions que acaben en atractors (3,-3), i una que acaba en cada punt d'enllaç (3,-1) que delimita l'anell. La superfície de les trajectòries que s'originen a (3,+1) consitueix la superfície de l'anell.

Quan el graf molecular és tal que un volum queda tancat entre superfícies d'anell, al seu interior apareix un punt crític (3,+3). Aquest punt és un mínim local en totes direccions, i per tant és l'origen d'infinites trajectòries que acaben als atractors (3,-3), enllaços (3,-1) o anells (3,+1) que l'envolten. Formalment, una caixa és una part del graf molecular continguda entre almenys dos anells, de forma que la superfície de l'anell limita una regió tridimensional que conté un punt crític (3,+3). Existeixen per tant conjunts de trajectòries que connecten punts crítics entre sí:

enllaços	→	2 nuclis
anell	→	enllaços que els formen
caixes	→	anells que les delimiten

El graf que conté tots els elements topològics que hi ha a una molècula (nuclis i punts crítics de la densitat electrònica) junt amb les trajectòries que connecten caixes i anells, anells i enllaços, i enllaços i nuclis, defineixen el *graf molecular complet* o *topològic*. Tot i que la presència d'anells a molècules és poc freqüent, és necessari tindre-la en compte a la descripció topològica de sòlids cristal·lins. El nombre de punts crítics tant a molècules com a sòlids no és arbitrari, sino que segueix la relació de Poincaré-Hopf (4.32). Tampoc ho és per a sòlids, i se segueix la relació de Morse (4.33). Aquestes relacions es poden reescriure:

$$\begin{array}{rcllclclcl}
 \text{Poincaré-Hopf} & \text{nuclis} & + & \text{anells} & = & \text{enllaços} & + & \text{caixes} & + & 1 \\
 & n & + & r & = & b & + & c & + & 1 \\
 \text{Morse} & \text{nuclis} & + & \text{anells} & = & \text{enllaços} & + & \text{caixes} & & \\
 & n & + & r & = & b & + & c & &
 \end{array}$$

4.3.4 Anàlisi de la laplaciana de la densitat

Fins ara s'ha estudiat el camp gradient generat per la funció potencial densitat electrònica ρ , que ha permès definir àtoms, enllaços químics, grafs i estructures moleculars. L'anàlisi de la laplaciana de la densitat, l'escalar $\nabla^2\rho$, permetrà interpretar diferents tipus d'enllaç, l'estructura en capes dels àtoms, i altres conceptes tradicionals de la Química.

Una funció qualsevol $f(x)$ es diu que es *concentra* a un punt x si en aquest punt la mitjana dels seus valors en $x + \Delta x$ i $x - \delta x$ és inferior al valor de la funció en eixe punt. En aquest punt la segona derivada de la funció és negativa ($d^2f(x)/dx^2 < 0$). Si té lloc el contrari es diu que la funció *deflacta* o presenta una *fuga*. Per a la densitat electrònica, el valor mínim de la laplaciana $L(\mathbf{r}) = \nabla^2\rho(\mathbf{r})$ indica la *concentració* de la densitat de càrrega, mentre que un valor màxim indica un empobriment o fuga de la densitat de càrrega. L'existència de regions de concentració i fuga de la funció no està necessàriament lligada a la presència de punts crítics.

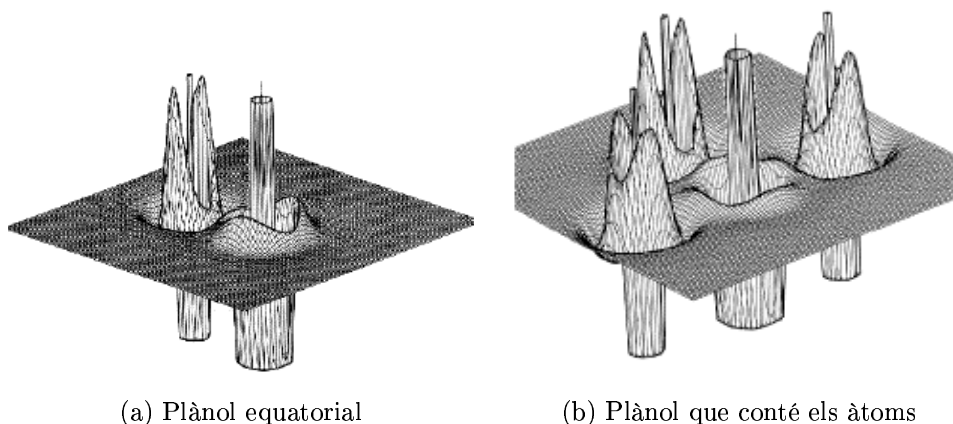


Figura 4.8: Laplaciana de la densitat electrònica per a ClF_3 [12].

Bader proposà una caracterització del tipus d'enllaç a partir dels valors de ρ i $L(\mathbf{r})$ en els punts crítics d'enllaç. Així, si $L(\mathbf{r}) > 0$ hi ha una fuga de densitat electrònica en la direcció de l'enllaç, mentre que si $L(\mathbf{r}) < 0$ hi ha una concentració de ρ en aquesta direcció. El primer cas representa una interacció de capes tancades, mentre que el segon implica una interacció per compartició d'electrons.

Els volums per als quals $L(\mathbf{r}) < 0$, i els delimitats per la isosuperfície $L(\mathbf{r}) = 0$ s'anomenen *concentracions de la càrrega de la capa de valència* (VSCC=Valence Shell Charge Concentration). D'aquesta forma Bader dóna una nova interpretació de la teoria VSEPR i al model de Lewis [171], ja que es donen aquestes concentracions a les zones on VSEPR localitza parells electrònics.

4.4 Topologia de la densitat electrònica en sistemes periòdics: ions en cristalls

Al llarg del present capítol, s'han introduït els fonaments i conceptes de la Teoria AIM, que permet, a partir d'una base mecanoquàntica, dividir l'espai en contribucions atòmiques. La Teoria AIM ha estat desenvolupada i utilitzada amb èxit en la descripció de molècules, no havent-se difòs de manera extensa en l'estudi de sistemes cristallins. No obstant això, aquesta Teoria és directament generalitzable a cristalls. La periodicitat imposa restriccions en el tipus i nombre de punts crítics que pot presentar la densitat electrònica. A més a més, les peculiaritats de l'espai periòdic en 3 dimensions fa possible assignar un volum i una forma a cada ió, alhora que redefinir conceptes tradicionals de la Química i la Física de l'Estat Sòlid com l'índex i els poliedres de coordinació. Les següents seccions mostren els fonaments de la utilització de la Teoria AIM en sistemes cristallins. Les referències [172, 173] proporcionen un tractament detallat d'aquesta aproximació.

4.4.1 Simetria espacial i topologia

Tot i que l'espai matemàtic on es defineix un escalar és en principi infinit, la presència de periodicitat fa que apareguen conques atòmiques finites, ja que en aquests sistemes el domini de la densitat és homomòrfic a S^3 , a un tor tridimensional. En aquest sentit és correcte assignar un volum a cada àtom un volum perfectament definit, la suma de tots els quals serà el volum de la cel·la elemental. Es troba, doncs, una diferència fonamental amb les molècules finites, i és que el volum d'un àtom a les molècules aïllades és infinit, encara que la integral de la seua densitat electrònica estiga acotada.

A banda de la definició de volum, existeixen altres diferències amb el formalisme de la Teoria AIM aplicada a molècules, com és la presència de punts crítics. Als sistemes periòdics **sempre** es troben els quatre tipus de punts crítics: la presència de punts (3,+3) o caixes ve assegurada pel teorema de Weierstrass, els punts de caixa impliquen punts d'anell, i aquests d'enllaç, a banda dels màxims a les posicions atòmiques.

La simetria puntual determina la posició dels punts crítics, de forma que certes combinacions d'elements de simetria garanteixen un gradient de la densitat nul a aquest punt. La Taula 4.2 mostra la simetria de les posicions especials que *fixen* un punt crític.

Sistema					
Triclínic	$C_i(\bar{1})$				
Monoclínic	$C_{2h}(2/m)$				
Ortorròmbic	$D_2(222)$	$D_{2h}(mmm)$			
Tetragonal	$C_{4h}(4/m)$	$D_4(422)$	$D_{2D}(\bar{4}2m)$	$D_{4h}(4/mmm)$	
Trigonal	$C_{3i}(\bar{3})$	$D_3(32)$	$D_{3d}(\bar{3}m)$		
Hexagonal	$C_{3h}(\bar{6})$	$C_{6h}(6/m)$	$D_6(622)$	$D_{3h}(62m)$	$D_{6h}(6/mmm)$
Cubic	$T(23)$	$T_h(m\bar{3})$	$O(432)$	$T_d(\bar{4}3m)$	$O_h(m\bar{3}m)$

Taula 4.2: Simetria de les posicions fixes que assegurin la presència d'un punt crític

Aquestes posicions especials s'obtenen fàcilment per a cada grup espacial a partir de la taula de posicions de Wyckoff, ja que es tracta de les totes les posicions que tenen les coordenades fixes. Les posicions que depenen d'un o dos paràmetres solen presentar també punts crítics, encara que no necessàriament. En base a aquestes consideracions, la posició d'un gran nombre de punts crítics es pot obtenir per inspecció.

Respecte al nombre de punts crítics, als cristalls s'acompleix la relació de Morse 4.33:

$$\begin{array}{ccccccc} \text{nuclis} & + & \text{anells} & = & \text{enllaços} & + & \text{caixes} \\ n & + & r & = & b & + & c \end{array}$$

on $n \geq 1, b \geq 3, r \geq 3, c \geq 1$.

4.4.2 Feixos primaris

La periodicitat implica una altra conseqüència en la partició de l'espai en regions envoltades per una superfície de flux nul. La divisió en conques atòmiques no és *irreduïble*, sino que pot dur-se a terme una partició més fina en *feixos primaris*. Un feix primari és el conjunt de trajectòries del camp gradient de la densitat electrònica que comencen en un mínim i acaben a un màxim determinats. La superfície limitant del feix primari és una superfície de flux nul, i representa la divisió més fina que es pot fer de l'espai en regions envoltades per superfícies divisòries. Per tant, el feix primari és el subsistema de menor tamany en el qual es compleixen les lleis de la mecànica quàntica. Tots els punts crítics del sistema es localitzen a la regió límit del feix primari.

Un feix primari consisteix en un màxim i un mínim, i n punts d'anell i n punts d'enllaç units entre sí. La connexió és com es descriu a continuació: del màxim ix una trajectòria que el connecta amb cada punt d'enllaç; de

cada punt d'enllaç ixen dues trajectòries que el connecten amb dos punts d'anell, i cada punt d'anell es connecta al màxim i als dos punts d'enllaç. Si a cada punt crític li s'assigna un vèrtex, el feix primari es converteix en un poliedre, les arestes del qual serien les trajectòries que connecten dos punts crítics. L'estructura topològica bàsica d'un cristall serà doncs aquella dels feixos primaris i les seues connexions.

Les anàlisis topològiques de la densitat electrònica en cristalls solen fer ús de particions més grolleres que els feixos primaris, i es prenen regions delimitades per superfícies de flux nul més grans. Normalment s'uneixen els feixos primaris que comparteixen un màxim, deixant a l'interior la conca d'atracció del nucli. Es formen aleshores poliedres, construïts assignant un vèrtex a cada caixa, una cara a cada punt d'enllaç, i una aresta a cada punt d'anell. Aquests són els poliedres d'atracció. Anàlogament, es defineixen els poliedres de repulsió, que contenen a l'interior un mínim, i als vèrtexs nuclis, cares als anells i arestes als punts d'enllaç. La partició en poliedres d'atracció i repulsió permet introduir una visió química clara: a cada espècie atòmica al cristall li s'associa un poliedre d'atracció, amb tantes cares com enllaços estableix aquest àtom amb els seus veïns. Els poliedres d'atracció són aleshores les *formes atòmiques*. Els poliedres de repulsió, d'altra banda, s'associen a l'estructura d'enllaços del cristall, i per tant al seu graf molecular, ja que presenten arestes al llarg de les línies d'enllaç. D'aquesta manera inequívoca es poden definir els índexs de coordinació d'un àtom i el seu poliedre de coordinació. Conèixer els poliedres de repulsió independents equival a tindre una descripció de les propietats d'enllaç del sistema. Les desviacions en la planaritat de les cares o la linealitat de les arestes es relacionen amb la tensió d'enllaç.

Finalment, els feixos primaris es poden agrupar per constituir la *cel·la de Wigner-Seitz* topològica del cristall [174]. Aquesta cel·la seria la regió connexa de l'espai més menuda limitada per una superfície de flux nul que exhibeix la invariància trasllacional del cristall i del seu grup puntual local.

Els vertaders poliedres atòmics i de repulsió són difícils de visualitzar, ja que resulta computacionalment molt costós obtindre'ls, però és possible aproximar-los a poliedres plans.

4.4.3 Aproximacions lineals a les conques atòmiques

En una primera aproximació, les conques atòmiques es poden considerar els *poliedres de proximitat* o de Voronoi de la xarxa de nuclis. El poliedre de proximitat es construeix bisectant les línies que connecten els nuclis més pròxims a un determinat àtom, és a dir, com una cel·la de Wigner-Seitz d'una xarxa de Bravais que conté un node en cada posició nuclear. Els poliedres

de proximitat omplin l'espai sense solapar-se, com les cel·les de Wigner-Seitz, i mostren la simetria del grup puntual. Als casos on sols apareix un tipus d'àtom (com als metalls), coincideixen amb les conques atòmiques. Si existeix més d'un tipus d'àtom, apareixen diferents índexs de coordinació, i el poliedre de coordinació s'adapta al tamany i coordinació de cada espècie. Els *poliedres de proximitat pesats* es construeixen prenent el punt crític d'enllaç com origen per generar els plànols en lloc del punt mig de la línia que uneix els dos àtoms. Les cares dels poliedres de proximitat pesats són una aproximació de les conques d'enllaç, ja que aquestes es distorsionen (els àtoms més pesats s'expandeixen i els més menuts se n'entren). Tot i això, els poliedres de proximitat poden considerar-se una bona aproximació a la forma dels àtoms.

A partir dels poliedres topològics, es poden construir nous poliedres amb significació química. Així, cada poliedre, d'acord amb la geometria euclidiana, té un *dual*, construït assignant a cada una de les cares un vèrtex, i a cada vèrtex una cara. Dos vèrtexs del poliedre dual estan units per una aresta si les cares corresponents al poliedre original són adjacents. Segons aquesta definició, el cub i l'octaedre són poliedres duals. El dual del poliedre d'atracció d'un àtom tindrà un vèrtex per cada enllaç, determinant el *poliedre de coordinació* de l'àtom. Per exemple, una espècie amb un índex de coordinació 6, tindrà un poliedre de coordinació octaèdric (6 vèrtexs, 8 cares i 12 arestes), mentre que el seu dual serà un cub (8 arestes, 6 cares i 12 arestes). És interessant ressaltar que quan hi ha un canvi en l'estructura electrònica del sistema, el nombre de punts crítics del sistema canvia, i els poliedres pateixen també canvis.

Una ferramenta que pot ser de gran utilitat a l'hora de visualitzar l'estructura del compost és el graf molecular. El graf molecular complet es construeix unint els nuclis amb els punts d'enllaç, els punts d'enllaç amb els anells, i els anells amb els mínims. No obstant això, la complexitat del graf molecular augmenta dràsticament amb el nombre de punts crítics, i s'ha d'avaluar sempre la seua utilitat. També s'ha de tindre en compte que la determinació de la forma de la conca atòmica, tot i proporcionar informació de gran valor químic, resulta computacionalment costosa.

Aquest tipus d'anàlisi ha sigut dut a terme en diferents sistemes cristal·lins donant bons resultats (vore [172] i referències allí). L'anàlisi de l'enllaç a l'estructura TiO_2 -anatasa ha sigut duta a terme en el marc de la Teoria AIM per a sistemes cristal·lins i es resum a la part Aplicacions de la present Memòria.

4.5 La funció de localització electrònica ELF

4.5.1 Definició

La funció de localització electrònica ELF (Electron Localization Function) va ser proposada per Becke i Edgecombe [13] a partir de la densitat de probabilitat condicional

$$P_{cond}^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{\pi_{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\rho_\alpha} \quad (4.39)$$

$P_{cond}^{\alpha\alpha}$ correspon a la densitat de probabilitat per a que dos electrons del mateix espín se situen a \mathbf{r}_1 i \mathbf{r}_2 . Aquesta funció s'anul·la per a valors $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$, i la seua curvatura és una mesura de la probabilitat de trobar un electró d'espín idèntic al voltant de la posició \mathbf{r}_1 . La laplaciana de la densitat de probabilitat condicional quan $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$ es representa per $D^\sigma(1)$, i té l'expressió

$$D^\sigma(1) = \sum_i |\nabla\chi_i|^2 - \frac{1}{4} \frac{|\nabla\rho^\sigma(1)|^2}{\rho^\sigma(1)} \quad (4.40)$$

on χ_i són espín orbitals de Hartree-Fock o orbitals Kohn-Sham. A les regions de l'espai on $D^\sigma(1)$ és gran, els electrons d'espín paral·lels es poden aproximar uns als altres, mentre que per a valors menuts de $D^\sigma(1)$ els electrons romanen separats. Els parells d'electrons amb espíns antiparal·lels es localitzaran a regions on la funció $D^\sigma(1)$ prenga valors xicotets.

Aquesta no és l'única interpretació de la funció de localització electrònica. Silvi i Savin proposen considerar l'excés d'energia cinètica local degut a la repulsió de Pauli:

$$D^\sigma(1) = T_s - T_{VW} \quad (4.41)$$

T_s és l'energia cinètica local (positiva) del sistema de fermions, i T_{VW} , el funcional de von Weizsacker [175], és l'energia cinètica local per a un sistema amb idèntica densitat i sense considerar el principi de Pauli. Aquesta funció descriu, per tant, l'aparellament dels electrons.

Per tal d'obtindre una funció de localització electrònica independent de la densitat, Becke i Edgecombe han pres com a model el gas homogeni d'electrons, que genera una D_0^σ :

$$D_0^\sigma = \frac{3}{5}(6\pi^2)^{2/3}(\rho^\sigma)^{5/3} = 2^{5/3}c_F(\rho^\sigma)^{5/3} \quad (4.42)$$

on c_F és la constant de Fermi (2.871 a.u.). Per a capes tancades, la funció ELF té la forma

$$\begin{aligned}\eta(\mathbf{r}) &= \frac{1}{1 + \left(\frac{D^\sigma(1)}{D_0^\sigma}\right)^2} \\ D^\sigma &= T_s - \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho(1)|^2}{\rho(1)} \\ D_0^\sigma &= c_F \rho^{\frac{5}{3}}\end{aligned}\tag{4.43}$$

Els valors que pot prendre la ELF estan en l'interval $[0,1]$. Valors pròxims a 1 impliquen regions de localització de parells. En la interpretació de Silvi i Savin, un valor de ELF pròxim a 1 significa que la regió conté electrons amb una velocitat baixa, deguda a una baixa repulsió de Pauli. Per tant és una zona de localització, on els electrons tenen una gran probabilitat d'estar aparellats. D'altra banda, quan la ELF tendeix a zero els electrons tenen una gran velocitat per la repulsió de Pauli elevada. Es troben per tant a les regions frontera de les zones de localització, on la probabilitat d'aparellament és baixa.

4.5.2 Anàlisi topològica de la ELF

D'acord amb la definició de la ELF, l'espai molecular pot dividir-se en conques de localització electrònica, com Silvi i Savin proposen [14]. Aquesta anàlisi es basa en el concepte de *domini*.

En el marc de la teoria de sistemes dinàmics gradients, els atractors de la ELF se situen a les zones on l'excés d'energia cinètica degut al principi de Pauli és mínim, és a dir, on els electrons es troben aparellats. La majoria de sistemes presentaran atractors puntuals, tot i que quan la molècula presenta simetria contínua els atractors es converteixen, per exemple, en cercles, com al cas d'una molècula lineal.

Per a àtoms, els punts crítics es localitzen a esferes concèntriques, donant imatges similars a les de la laplaciana de la densitat. En aquests casos, però, la funció solament pot prendre valors entre 0 i 1, facilitant la seua utilització.

Les conques es classifiquen segons contenen o no un nucli a l'interior. Les que tenen un nucli a l'interior s'anomenen *conques de cor* o de *core*. Quan conté un nucli d'hidrogen, es tracta d'una conca *protonada*. La resta de conques són conques de *valència*, que poden ser *conques d'enllaç*, situades entre dos atractors, o associades a parells lliures. La classificació de les conques de valència es fa aleshores per la connectivitat d'aquestes a les conques de *core*. Es considera que una conca de valència està connectada a una de *core*

si s'acompleix que l'atractor de valència i el de *core* estan limitats per una mateixa separatriu, i si l'atractor de valència es troba situat a un domini de localització que envolta completament la conca de *core*.

El nombre de *cores* connectat a una mateixa conca de valència determina l'ordre sinàptic de l'atractor que pertany a aquesta conca. La següent taula mostra la nomenclatura de les conques atenent al tipus d'atractor (V=València, C= Core) i el tipus d'àtom a què està connectat.

ordre sinàptic	nomenclatura	símbol
0	asinàptica	V
1	monosinàptica	V(X_i)
2	disinàptica	V(X_i, Y_j)
≥ 3	polisinàptica	V(X_i, Y_j, \dots)

Taula 4.3: Nomenclatura de les conques de valència atenent l'ordre sinàptic (connectivitat a conques de *core*)

La molècula d'aigua presentarà una conca de *core* C(O), dos conques protonades C(H₁) i C(H₂), associades als dos hidrògens H₁ i H₂, dos conques disinàptiques V(O,H₁) i V(O,H₂) i dos conques monosinàptiques de valència corresponents als parells lliures de l'oxigen V₁(O) i V₂(O).

La funció ELF permet classificar els enllaços de forma anàloga a com ho feia Bader. Així, la presència o absència d'atractors di o polisinàptics serà una indicació d'una interacció amb electrons compartits o de capes tancades, respectivament. Les interaccions per compartició d'electrons es caracteritzen doncs per tindre un o varis atractor di o polisinàptic entre els nuclis dels àtoms enllaçats, mentre que les interaccions de capes tancades no en presenten cap. La divisió de les interaccions per compartició d'electrons en enllaços covalents, datius i metàl·lics es pot fer a partir d'una anàlisi segons la teoria de catàstrofes [176]. D'igual manera es poden classificar els enllaços amb interacció de capes tancades en iònics, Van der Waals i d'hidrogen.

4.5.3 Propietats

Igual que amb la densitat electrònica, la funció ELF permet el càlcul de propietats atòmiques de forma quantitativa.

- **població de conca** la població mitjana d'una conca Ω_a , $\bar{N}(\Omega_A)$ s'obté integrant la densitat electrònica sobre aquesta conca. Es defineix la

població $\bar{N}(\Omega_A)$ com la suma de les contribucions d'espín α i β

$$\bar{N}(\Omega_A) = \int_{\Omega_A} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int_{\Omega_A} \rho^\alpha(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int_{\Omega_A} \rho^\beta(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (4.44)$$

$$= \bar{N}^\alpha(\Omega_A) + \bar{N}^\beta(\Omega_A) \quad (4.45)$$

- **densitat d'espín** per a sistemes de capa oberta, a partir de les contribucions dels electrons α i β . Per a un sistema de capa tancada, $\bar{N}^\alpha(\Omega_A) = \bar{N}^\beta(\Omega_A)$

$$\bar{S}(\Omega_A) = \frac{1}{2} (\bar{N}^\alpha(\Omega_A) - \bar{N}^\beta(\Omega_A)) \quad (4.46)$$

- **població de parell** s'obtenen integrant les funcions de parells

$$\bar{P}(\Omega_A) = \int_{\Omega_A} d\mathbf{r}_1 \int_{\Omega_A} d\mathbf{r}_2 \pi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (4.47)$$

$$\bar{P}^{\sigma\sigma}(\Omega_A) = \int_{\Omega_A} d\mathbf{r}_1 \int_{\Omega_A} d\mathbf{r}_2 \pi^{\sigma\sigma}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (4.48)$$

$$\bar{P}^{\sigma\sigma'}(\Omega_A) = \int_{\Omega_A} d\mathbf{r}_1 \int_{\Omega_A} d\mathbf{r}_2 \pi^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (4.49)$$

$$(4.50)$$

- **desviació típica** $\sigma(\bar{N}(\Omega_A))$ i **variança** la variança $\sigma^2(\bar{N}; \Omega_A)$ representa la incertesa quàntica sobre la població d'una conca $\bar{N}(\Omega_A)$

$$\sigma^2(\bar{N}; \Omega_A) = \langle N^2 \rangle_{\Omega_A} - \langle N \rangle_{\Omega_A}^2 \quad (4.51)$$

La variança també s'anomena *fluctuació* de conca, i es pot expressar en funció dels elements diagonals de les matrius densitat de primer i segon ordre:

$$\sigma^2(\bar{N}; \Omega_A) = \int_{\Omega_A} d\mathbf{x}_1 \int_{\Omega_A} d\mathbf{x}_2 \pi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) + \bar{N}(\Omega_A) - [\bar{N}(\Omega_A)]^2 \quad (4.52)$$

Si la funció d'ona és monodeterminantal, la variança és la diferència entre la població mitjana d'una conca i la integral de la part d'intercanvi $B(\Omega_A, \Omega_A)$ de la matriu densitat d'ordre 2:

$$\sigma^2(\bar{N}; \Omega_A) = \bar{N}(\Omega_A) - B(\Omega_A, \Omega_A) \quad (4.53)$$

Es pot expressar $B(\Omega_A, \Omega_A)$ en funció dels orbitals $\phi_i(\mathbf{r})$ i de les ocupacions orbitàliques n_i^α i n_i^β :

$$B(\Omega_A, \Omega_A) = \sum_i \sum_j (n_i^\alpha n_j^\alpha + n_i^\beta n_j^\beta) \langle \phi_i | \phi_j \rangle_{\Omega_A} \langle \phi_j | \phi_i \rangle_{\Omega_A} \quad (4.54)$$

on les integrals representen el solapament dels orbitals ϕ_i i ϕ_j .

És interessant definir l'intercanvi entre conques integrat $B(\Omega_A, \Omega_B)$:

$$B(\Omega_A, \Omega_B) = \sum_i \sum_j (n_i^\alpha n_j^\alpha + n_i^\beta n_j^\beta) \langle \phi_i | \phi_j \rangle_{\Omega_A} \langle \phi_j | \phi_i \rangle_{\Omega_B} \quad (4.55)$$

La fluctuació en una superconca $\Omega_A \cup \Omega_B$ serà doncs:

$$\sigma^2(\bar{N}; \Omega_A \cup \Omega_B) = \sigma^2(\bar{N}; \Omega_A) + \sigma^2(\bar{N}; \Omega_B) - 2B(\Omega_A, \Omega_B) \quad (4.56)$$

D'acord amb aquesta equació, σ^2 és una magnitud extensiva.

- **covariança** σ^2 es pot expressar en termes de les contribucions d'altres conques o covariança C_{ij} :

$$\sigma^2 = \sum_{j \neq i} \bar{N}_i \bar{N}_j - \bar{N}_{\{i,j\}} = \sum_{i \neq j} C_{\{i,j\}} \quad (4.57)$$

En aquesta equació, $\bar{N}_{\{i,j\}}$ és el nombre de parelles entre les conques Ω_i i Ω_j . Valors elevats de covariança indiquen una gran deslocalització entre les dos conques.

- **fluctuació relativa** positiva i inferior a 1, s'obté com

$$\lambda(\Omega_A) = \sigma^2(\bar{N}; \Omega_A) / \bar{N}(\Omega_A) \quad (4.58)$$

Aquesta magnitud proporciona informació sobre la deslocalització dels electrons, i per tant sobre el tipus d'enllaç.

Els enllaços múltiples es poden detectar pel valor de la població mitjana de les conques disinàptiques i pel nombre d'aquests atractors.

4.5.4 Jerarquia de conques

Un *domini de localització* és un volum finit limitat per la isosuperfície de la funció ELF $\eta(R) = f$. Tots els punts englobats en aquest domini prenen valors de ELF superiors a f . El domini a un determinat valor de ELF pot contindre un o més atractors. Gràcies al programa *SciAn* de representació

tipus	color
<i>core</i>	magenta
monosinàptica	roig
disinàptica protonada	blau
disinàptica	verd
polisinàptica	verd
monosinàptica protonada	groc

Taula 4.4: Codi de colors utilitzat per nomenar les conques de valència atenent l'ordre sinàptic

[177] (vore secció 5.6.2) es pot associar a un punt de graella un valor. Aquest valor s'atribueix a la conca on pertany, i li correspon un codi de color, la qual cosa permet donar una significació química als dominis de localització. La taula 4.5.4 mostra el codi de colors associat al tipus de conques.

Un domini de localització s'anomena *reduïble* si conté més d'un atractor, si sols en conté un es diu que és irreduïble. Tot i no ser formalment correcte, s'utilitzaran els termes domini i conques com sinònims per comoditat. Si es parteix d'un valor de $\eta(r)$ molt baix, el domini de localització conté tots els atractors. Segons es va augmentant aquést, el domini es divideix en dos o més dominis, i a un determinat valor $\eta(r)$ tots els dominis són irreduïbles. Si es col·loquen en un diagrama els valors de $\eta(r)$ als quals tenen lloc les divisions dels dominis s'obté un *diagrama de bifurcació*. La figura 4.9 mostra els dominis de la molècula d'aigua i el seu diagrama de bifurcació. Una bifurcació important és la *bifurcació core/valència*, ja que permet identificar si a un sistema es troben diferents parts independents o si la interacció és més intensa. Quan la bifurcació *core/valència* té lloc abans de la partició del domini reduïble a valors baixos de ELF, es tracta d'un sistema típic molecular, mentre que si abans de la bifurcació *core/valència* té lloc una escisió del domini irreduïble en diferents sub-dominis, es tracta de varis sistemes independents. Els diagrames de bifurcació, per tant, permeten caracteritzar els enllaços químics.

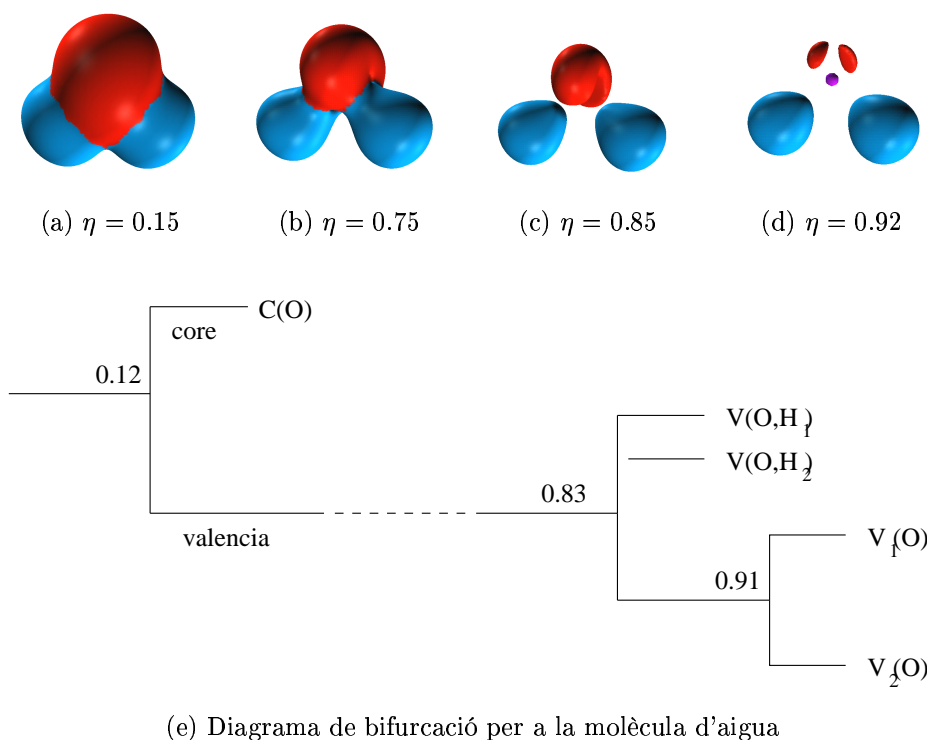


Figura 4.9: Dominis per a la molècula d'aigua i diagrama de bifurcació.

En resum, la funció ELF s'ha utilitzat per a la descripció dels diferents tipus d'enllaç, majorment en composts moleculars. Així, la funció ELF permet descriure enllaços a composts orgànics localitzats [178, 179], deslocalitzats [180, 181, 15], enllaços d'hidrogen [182, 183, 184] i també estudiar els parells lliures electrònics [185], mecanismes de reacció i reactivitat química [176, 186, 187, 188]. Una gran varietat de sistemes inorgànics han sigut descrits mitjançant la ELF, com *clusters* Cl_xO_y i Cl_xO_y^- ($x=1-2, y=1-8$) [189], Nb_xO_y i Nb_xO_y^+ ($x=1-3, y=2-5, 7, 8$) [74], composts d'alumini [190, 191], composts que contenen gasos nobles [192, 193], fases Zintl [194], sistemes amb enllaços metall-metall [195] o enllaços múltiples en compostos de Ti(IV) [196]. L'estudi de les interaccions als sòlids comença també a perfeccionar-se [197, 198]. A la present Tesi Doctoral s'ha emprat per caracteritzar els enllaços a *clusters* d'òxids de vanadi, a partir de l'anàlisi de població de Bader i la jerarquia dels dominis de localització.

Capítol 5

Programes

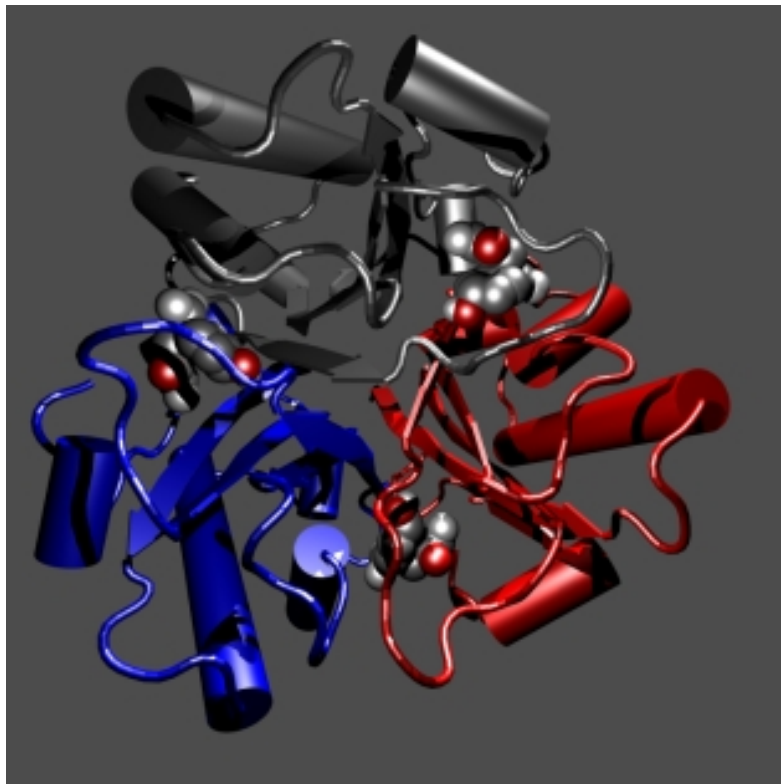


Figura 5.1: Representació de l'enzim corismat-mutasa.

Continguts del Capítol

5.1	GAUSSIAN	99
5.2	CRYSTAL	100
5.3	TopMod	101
5.4	critic	102
5.5	Gibbs	103
5.6	Programes de representació	104
	5.6.1 <i>XCrysDen</i>	104
	5.6.2 <i>SciAn</i>	105
	5.6.3 Altres	105
5.7	Equips	105

Actualment es poden trobar un gran nombre de programes que permeten el càlcul mecano-quàntic de propietats de sistemes moleculars de forma acurada i amb un cost computacional acceptable. En el camp de la matèria condensada, però, la situació no és tan favorable. A pesar de l'interès que l'estudi de materials ha suscitat els últims anys, la dificultat associada als sistemes potencialment infinits ha retardat el desenvolupament del tractament químic-quàntic de sistemes cristal·lins. L'esforç que es duu a terme per a la implementació de tècniques per al càlcul de propietats cristal·lines és encara molt menor que el dedicat a la producció de programes per a molècules. És per aquest motiu que els models tipus *cluster* molecular hagen tingut una gran acceptació en la representació de sòlids i superfícies. Afortunadament, existeixen ja una sèrie de programes "standard" que permeten el càlcul d'aquests sistemes [115]. D'altra banda, els programes de visualització han millorat considerablement, fent possible un tractament gràfic còmode i útil de geometries i propietats, bé siga de molècules o de sistemes cristal·lins.

Els programes de càlcul i de representació gràfica que s'ha utilitzat majoritàriament en aquesta Tesi Doctoral es presenten a continuació. Tots funcionen en un entorn Unix, a no ser que s'indique el contrari.

5.1 GAUSSIAN

El programa GAUSSIAN en les versions 94 [126] i 98 [199] és sense dubte el més utilitzat en la comunitat química per determinar propietats moleculars per mètodes *ab initio*. Destaca la seua senzillesa i llibertat en quan al format d'entrada de les dades, i la informació fàcilment interpretable a partir de l'eixida. A més a més, és capaç de calcular una gran varietat de propietats d'interès físico-químic. Està estructurat en una complexa xarxa de programes. A la present Tesi Doctoral s'han utilitzat principalment els paquets per al càlcul de:

- energia total de la molècula: a partir del càlcul SCF de funcions d'ona RHF [200], i UHF [201], així com el mètode híbrid B3LYP [137]. Inclou un test d'estabilitat de les funcions obtingudes per SCF, per als mètodes HF i DFT [202, 203].
- optimització de geometries moleculars: càlcul analític del gradient per a mínims i estats de transició, als mètodes HF i DFT. Optimitzacions geomètriques automàtiques [204]. Les freqüències i modes normals de vibració s'obtenen a partir del càlcul analític de les constants de força (derivades segones de l'energia respecte a les posicions nuclears), i d'ahí es té l'espectre IR [205].

- propietats moleculars: avaluació de les propietats moleculars monoel·lectròniques, com càrregues atòmiques de Mulliken [206].
- orbitals moleculars i densitat electrònica.

Es pot trobar informació del programa a

<http://www.gaussian.com>

5.2 CRYSTAL

Potser el codi per a sistemes cristal·lins que més èxit està tenint és CRYSTAL, en les seues versions 95 [207] i 98 [208]. Es basa en l'aproximació LCAO, i cada orbital cristal·lí s'expressa com una combinació lineal de funcions de Bloch (equacions (3.15) i (3.26)). L'entrada del programa determina quines funcions gaussianes s'empren per a l'expansió, agrupades en *capes*. Cada capa conté tots els AOs amb els mateixos nombres quàntics n i l o, com al cas de capes sp , n . Aquesta agrupació permet una reducció en el nombre de funcions que es necessiten per a l'avaluació de les integrals electròniques, i augmenta la velocitat del càlcul. Els coeficients de l'expansió en funcions de Bloch es calculen resolent l'equació (3.27) per a cada vector de l'espai recíproc κ . El programa s'estructura en 3 rutines principals:

- **integrals** defineix la geometria i simetria del sistema, i classifica i calcula les integrals mono- i bielectròniques
- **scf** calcula l'energia mitjançant el procés iteratiu SCF
- **properties** calcula les propietats del sistema en estat fonamental (correccions en l'energia, estructura de bandes...)

Les propietats que permet calcular el programa CRYSTAL, emprades en aquesta Tesi Doctoral, són les següents:

- energia total de sistemes cristal·lins (*bulk*) i superfícies (*slab*), en aproximació RHF, UHF, ROHF i DFT (el mètode B3LYP es troba implementat sols a la versió 98), mitjançant SCF. Permet la utilització de pseudopotencials.
- càlcul de l'estructura de bandes, densitat d'estat projectada sobre determinats orbitals
- funció d'ona i densitat electrònica

L'entrada ha de contindre informació sobre la geometria i simetria del sistema (grup puntual, posicions atòmiques), tipus d'àtoms, funcions de base i/o pseudopotencials. L'eixida estàndard conté informació geomètrica i l'energia total. Als càlculs d'energia DFT i estructura de bandes/DOS és necessari utilitzar el programa *properties*. L'ús del programa de vegades no és senzill, i es requereixen un gran nombre de programes auxiliars per interpretar l'eixida, especialment per a la visualització de les estructures i l'estructura de bandes/DOS. Recentment ha aparegut un programa de visualització *XCrysDen* que resol en gran mesura aquestes qüestions. A l'apartat 5.6.1 es dóna informació d'on es pot obtenir. Es pot trobar informació sobre CRYSTAL a:

<http://www.dl.ac.uk/TCS/Software/Crystal>
<http://www.ch.unito.it/ifm/teorica/crystal.html>

Com que el programa no permet optimitzacions automàtiques, s'ha utilitzat un codi Fortran on s'implementen els procediments Simplex i Powell, desenvolupat pel grup de Química Cuàntica de la Universidad d'Oviedo.

5.3 TopMod

El conjunt de programes TopMod [209, 210] s'ha utilitzat per a l'anàlisi topològica completa de composts moleculars, a partir de la funció d'ona calculada amb GAUSSIAN94 o 98 (fitxer d'extensió *wfn*). TopMod conté tres programes:

- **top_grid** calcula el valor de la funció ELF (secció 4.5, equació 4.43) a una graella tridimensional.
- **top_bas** assigna cada punt de la graella a un atractor, de forma que separa les conques. A cada atractor i la seua conca li s'assigna un color, de forma que es té cada conca d'un color.
- **top_pop** calcula les propietats de les conques (poblacions, fluctuacions... secció 4.5.3).

Les dades necessàries per als càlculs són el nom del fitxer *wfn*, les dimensions de la caixa i els punts de graella. Les eixides de les tres rutines són fitxers binaris, que es poden convertir a fitxers de text per a la seua visualització. El programa que nosaltres hem utilitzat per a visualitzar les isosuperfícies de la ELF és *SciAn* (apartat 5.6.2).

Es troba disponible a

<http://www.lct.jussieu.fr>

5.4 critic

El programa *critic* [211], desenvolupat pel grup de Química Cuàntica de la Universidad de Oviedo, permet una recerca i caracterització dels punts crítics d'un sistema cristal·lí de forma sistemàtica, en el marc de la Teoria AIM de Bader [12].

El programa necessita com a *input* les densitats electròniques del sistema, obtingudes a partir de càlculs *ab initio* o dades experimentals. Les derivades primera i segona d'aquesta densitat electrònica han d'obtenir-se de forma acurada. També es necessita la informació referent a l'estructura geomètrica: grup espacial del cristall i posicions atòmiques.

El procediment que segueix *critic* és reduir el tamany de la zona de recerca. Açò es duu a terme construint el poliedre de Voronoi de la xarxa de Bravais. La informació sobre la simetria permet compactar-lo fins una zona irreduïble de Wigner-Seitz (IWZ), que es pot descompondre en un nombre menut de tetraedres (IWT). Les posicions especials no equivalents de la cel·la unitat es troben a la superfície de la IWZ. Els punts crítics fixes o fixats per simetria coincideixen amb els vèrtexs de la IWZ, mentre que els punts especials que depenen d'un o dos paràmetres coincideixen amb cares i arestes. Finalment, les posicions generals de Wyckoff de la xarxa es localitzen a l'interior de la IWZ.

L'algorisme localitza en un primer pas els punts crítics nuclears i fixats per simetria per inspecció de les posicions cristal·logràfiques i els vèrtexs dels IWTs. Aleshores l'algorisme busca un punt crític de la densitat de càrrega a un simplex l (segment, triangle o tetraedre). Una altra opció que resulta ser de gran confiança consisteix en buscar un mínim de $|\nabla\rho|$ utilitzant un mètode de minimització multidimensional estàndard, com el simplex o el de Powell, i comprovar que aquest mínim assoleix un gradient nul per a una determinada precisió. A continuació s'aplica un algorisme de subdivisió baricèntrica per a cada simplices l . Es crea una estructura en arbre que conté un node per a cada simplex amb un IWT donat (4 vèrtexs + 6 arestes + 4 cares + 1 tetraedre = 15 nodes). La rutina de minimització s'utilitza per a seleccionar un punt crític de tots els possibles que hi ha a l'interior 'un simplex associat a cada node de l'arbre. Si es troba un altre punt crític, es divideix el simplex a la posició on es troba el punt crític. Es repeteix la divisió fins que no es troba cap altre punt crític, i l'algorisme continua amb un altre node fins que tots has estat inspeccionats. Es limita la recerca a un determinat grau de profunditat, de manera que la recerca no té lloc indefinidament.

Aquest esquema s'ha implementat en aquest programa Fortran77. El codi també inclou una anàlisi de punts crítics posterior a la recerca, amb una prova de consistència de Morse 4.33, un estudi de les relacions d'enllaç per a

punts d'enllaç, i una classificació de tots els punts crítics trobats.

5.5 Gibbs

Aquest codi, desenvolupat del grup de Química Cuántica de la Universidad de Oviedo, permet el càlcul de l'equació d'estat (EOS) per a un determinat sistema cristal·lí. A més de l'aproximació estàtica (a $T=0$ k i menyspreant efectes vibracionals), també es pot analitzar l'efecte de la temperatura en les propietats termodinàmiques, com es escriu a continuació.

Per als càlculs estàtics, es parteix de dades E - V obtingudes de càlculs *ab initio* (en el nostre cas a partir d'eixides de CRYSTAL98). D'acord amb l'equació (1.7) s'obté l'energia lliure de Gibbs per a diferents pressions. Mitjançant diverses tècniques d'ajust, es fa un ajust amb els punts i s'obté un valor mínim de G que correspon a un volum d'equilibri per a cada valor de pressió. Cal notar que la definició de les magnitud termodinàmiques es fa sempre per a situacions d'equilibri, i per dibuixar la corba G - V s'han d'utilitzar volums que no són d'equilibri. L'energia lliure de Gibbs es denota doncs G^* . Es genera, per tant, una corba G^* - V per a cada pressió. A continuació s'ajusta la EOS, en aquest cas de Vinet 1.10, amb les dades P i V , la qual cosa permet el càlcul del *bulk modulus* d'equilibri estàtic B_0 (equació 1.8), així com les derivades amb la pressió B'_0 i B''_0 .

Per a la inclusió dels efectes tèrmics es pren el model de Debye [145, 144]. La temperatura de Debye Θ és una mesura de la freqüència de tall de la distribució de freqüències de vibració dels àtoms al sòlid. es pot calcular segons l'expressió

$$\Theta = \frac{\hbar}{k_B} \left[6\pi^2 V^{\frac{1}{2}} r \right]^{\frac{1}{3}} \sqrt{\frac{B_S}{M}} f(\sigma) \quad (5.1)$$

on \hbar és la constant reduïda de Planck, k_B és la constant de Boltzmann, M és la massa molecular del compost, r el nombre d'àtoms per unitat molecular, B_S el *bulk modulus* adiabàtic del cristall i σ el ratio de Poisson. Als càlculs es considera el *bulk modulus* isoterm en lloc de l'adiabàtic, ja que aquest últim depèn de V i T ; es pren $f(\sigma = 0.25) = 0.85995$.

Una vegada calculada la temperatura de Debye per a cada volum, les propietats vibracionals s'obtenen mitjançant les expressions:

$$E_{vib} = n \left[\frac{9}{8} R\Theta + 3RTD(y) \right]$$

$$C_{v,vib} = n3R \left[4D(y) - \frac{3y}{e^y - 1} \right]$$

$$F_{vib} = n \left[\frac{9}{8}R\Theta + 3RT \ln(1 - e^{-y}) - RTD(y) \right]$$

$$S_{vib} = n [4RD(y) - 3R \ln(1 - e^{-y})]$$

on $y = \Theta/T$, n és el nombre d'àtoms per unitat molecular i $D(y)$ és la integral de Debye

$$D(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

El volum d'equilibri a cada pressió i temperatura s'obté de la minimització de l'energia lliure de Gibbs

$$G^* = E_{latt} + PV + F_{vib} \quad (5.2)$$

Amb el volum d'equilibri es poden calcular les EOS, B_0 , B'_0 , B''_0 com a la part estàtica.

En resum, a partir de dades $E-V$ obtingudes de càlculs *ab initio* poden obtenir's per a diferents pressions i temperatures volums i energies d'equilibri, *bulk modulus* i les seues derivades, temperatura de Debye i paràmetres vibracionals del sòlid com ara energia, entropia, capacitat calorífica, etc.

5.6 Programes de representació

Els programes de representació gràfica són una eina fonamental per poder visualitzar les estructures químiques. La manipulació geomètrica permet una millor comprensió d'aquèstes, més encara quan es tracta de cristalls. A la present Tesi Doctoral s'han utilitzat els següents programes de representació.

5.6.1 *XCrysDen*

XCrysDen [212] (X-Window CRYstalline Structures and Densities) és una interfaç amb CRYSTAL95 i CRYSTAL98, desenvolupada recentment. Permet visualitzar les estructures geomètriques, cel·les de Wigner-Seitz, *slabs*, preparar *inputs* per a CRYSTAL, i calcular i analitzar l'estructura de bandes, densitat d'estats i propietats relacionades amb la densitat electrònica. Les imatges són de gran bellesa, però el programa, en estar en fase de prova, presenta alguns errors de funcionament.

Pot aconseguir-se informació sobre *XCrysDen* a:

<http://www-k3.ijs.si/kojalj/xc>

5.6.2 *SciAn*

Aquest codi [177] és de gran utilitat en la visualització d'isosuperfícies de la funció ELF. Llig fitxers de text amb extensió `stf`. Més informació:

<http://www.scri.fsu.edu/~lyons/scian>

5.6.3 Altres

En la visualització d'estructures moleculars, vibracions i orbitals moleculars s'han utilitzat interfaces que lligen directament una eixida de GAUSSIAN: Molden3.6 i GaussView [213]. Per a fitxers xyz s'ha utilitzat Xmol [214]. Per a la descomposició de l'estructura cristal·lina en poliedres s'ha utilitzat el programa CrystalMaker per a Macintosh [215]. Per a la composició de figures s'han utilitzat els programes Ball&Stick [216] i Chemdraw [217] per a Macintosh, i XFig [218] i Gimp [219] per a estacions de treball Unix. La figura del graf molecular de la cel·la unitat anatasa s'ha fet amb el programa Tessel [220] i visualitzada amb Povray [221].

5.7 Equips

Els càlculs s'han realitzat gràcies al Servei d'Informàtica de la Universitat Jaume I, amb els seus recursos de càlcul. S'ha fet ús dels sistemes SGI Power Challenge XL R10000 (Tossal), Origin2000 R12000 (Nut). Els equips utilitzats al Grup de Química Teòrica i Computacional han estat estacions de treball Silicon Graphics Octane R12000.

Part II

Aplicaciones

Capítol 6

Estudis teòrics de *clusters* $V_xO_y^+$
i V_xO_y ($x=1-4$, $y=1-10$)

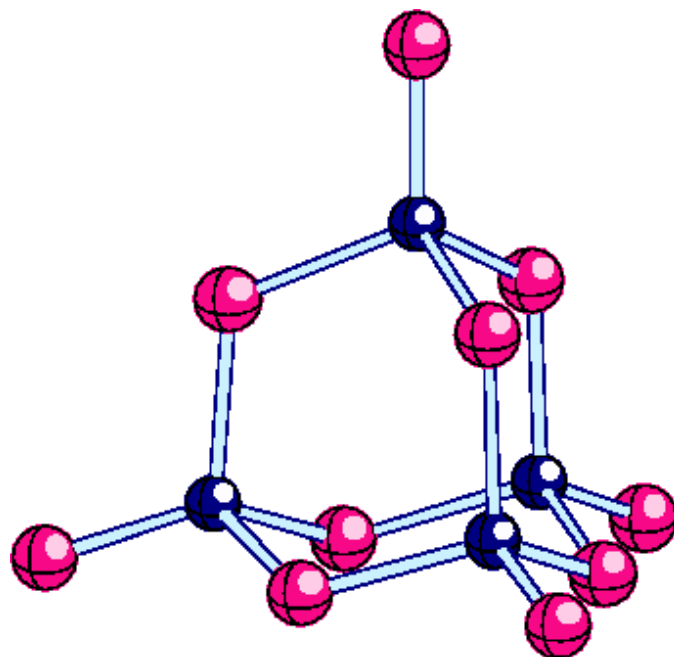


Figura 6.1: *Cluster* V_4O_{10}

Continguts del Capítol

6.1	Objectius	111
6.2	Metodologia	112
6.3	Resultats	113
6.3.1	Estructura	113
6.3.2	Estabilitat relativa i canals de dissociació	114
6.3.3	Anàlisi vibracional	115
6.3.4	Anàlisi topològica de la densitat electrònica: AIM i ELF	115

“I think and think for months and years. Ninety-nine times, the conclusion is false. The hundreth time I am right.” *A. Einstein*

Els *clusters* de xicotet tamany han despertat l'interès darrerament per les seues aplicacions tecnològiques, com poden ser el camp de les nanoestructures o la catàlisi heterogènia. El seu estudi permet analitzar l'evolució de les propietats atòmiques i moleculars fins a les de superfícies o materials *bulk*. Durant molt de temps, els estudis teòrics havien estat la més important font d'informació sobre aquests composts, degut a la complexitat en la seua obtenció experimental. Afortunadament, el desenvolupament de les tècniques *laser* ha fet possible la síntesi i caracterització de *clusters* de tot tipus, com *clusters* metàl·lics o *clusters* d'òxids metàl·lics, etc. D'aquesta forma que es pot disposar de dades experimentals sobre la seua estabilitat i distribució per tamany, complementàries a estudis teòrics sobre possibles estructures, energies relatives i naturalesa de l'enllaç.

Mitjançant la tècnica de *laser ablation*, i amb un detector de masses, Castleman i el seu equip han sintetitzat i caracteritzat els patrons de dissociació de la família de *clusters* catiónics d'òxids de vanadi [31], així com han estudiat la seua reactivitat front a diversos reactius orgànics [32, 33, 34] i la seua fotooxidació [222]. Altres estudis experimentals contempnen la investigació EPR de VO₂ i VO [223], l'espectre IR de VO, VO₂, OOVO₂ i V₂O₂ [224]. Des del punt de vista teòric, Sauer i col·laboradors [225] han caracteritzat recentment les estructures i energies d'excitació dels sistemes neutres V_xO_y i aniònics V_xO_y⁻ ($x=,y=$) mitjançant mètode DFT. Aquesta Tesi Doctoral aporta una anàlisi teòrica de sistemes V_xO_y⁺ i V_xO_y ($x=1-4,y=1-10$) que inclou estructures als estats fonamentals i excitats, anàlisi vibracional, canals de dissociació i tipus d'enllaç.

6.1 Objectius

Els objectius concrets de l'estudi que es planteja es resumien en la secció *Objectius*, pàgina 7, i es reproduueixen a continuació:

1. Determinació de la seua geometria, estabilitat relativa i freqüències vibracionals.
2. Caracterització dels estats electrònics fonamentals i excitats.
3. Estudi dels possibles canals de dissociació.
4. Anàlisi de la naturalesa de l'enllaç mitjançant la teoria teoria Atoms in Molecules (AIM) i la Funció de Localització Electrònica (ELF).

5. Estudi de la interacció de molècules O_2 amb els *clusters*.
6. Comparació dels resultats obtinguts amb dades teòriques i experimentals disponibles.

6.2 Metodologia

S'ha utilitzat el funcional híbrid de tres paràmetres de Becke [137, 136], implementat en el programa GAUSSIAN94 [126]. Les funcions d'ona s'han calculat a nivell RHF o UHF, amb una base 6-31G* desenvolupada per Pople i col·laboradors [125]. S'han calculat els estats electrònics de menor multiplicitat (singlets, doblets, triplets i quadruplets), optimitzant en cada cas la geometria, i explorant amb detall la superfície d'energia potencial. La naturalesa dels punts estacionaris s'ha determinat pel càlcul analític de la derivada segona de l'energia i posterior diagonalització de la matriu hessiana. No s'ha aplicat cap factor d'escala en els valors de freqüència. Recents tests duts a terme per Bytheway i Wong [226] per a molècules inorgàniques donen un factor d'escala de 0.9929. Per a l'anàlisi de la funció ELF, s'ha utilitzat el paquet de programes TopMod [209, 210].

S'ha comprovat la validesa del nivell de càlcul B3LYP/6-31G* en les molècules $O_2(^3\Sigma_g^-)$ i $VO(^4\Sigma^-)$. La taula següent mostra la distància internuclear d'equilibri r_e , la freqüència de vibració ω_e i les energies de dissociació (amb correcció BSSE) per a aquestes molècules.

	r_e (Å)	ω_e (cm ⁻¹)	D_e (eV)
$O_2(^3\Sigma_g^-)$			
aquest treball	1.214	1658.78	5.26
experimental (ref. [227])	1.207	1580.36	5.08
$VO(^4\Sigma^-)$			
aquest treball	1.569	1116.39	6.27
experimental (ref. [227])	1.589	1012.7	6.44
teòric (ref. [22])	1.601	1028	6.26
teòric (ref. [223])	1.594		

Taula 6.1: Comparació de dades experimentals i calculades per a les molècules $O_2(^3\Sigma_g^-)$ i $VO(^4\Sigma^-)$.

Els valors obtinguts i els experimentals estan en bon acord. La comparació dels valors calculats amb altres resultats teòrics obtinguts amb nivells de càlcul més costosos computacionalment mostra un bon grau de similaritat.

6.3 Resultats

En concret, els composts estudiats són VO_y^+ i VO_y ($y=1-4$), $V_2O_y^+$ i V_2O_y ($y=2-7$), $V_3O_y^+$ i V_3O_y ($y=6-7$) i V_4O_{10} .

6.3.1 Estructura

Des del punt de vista estructural, destaca la presència de tres rangs de distàncies V-O diferents: 1.55 Å, 1.70-1.80 Å i 2.00 Å. Aquestes distàncies es poden associar a diferents tipus d'interacció V-O. Les distàncies curtes de 1.50 Å s'assignen a interaccions fortes entre àtoms de vanadi i oxigens terminals, aquests amb un estat d'oxidació formal (-2). Les intermitges de 1.70-1.80 Å apareixen principalment en oxigens pont, és a dir, interns a estructures lineals o pertanyent a cicles. També es troben a compostos amb multiplicitat triplet o quadruplet, associades a oxigens terminals d'índex d'oxidació (-1). Les distàncies V-O més grans, al voltant de 2.00 Å, es troben a compostos amb major contingut en oxigen, com VO_4 o V_2O_6 , i corresponen a les distàncies entre l'àtom de vanadi i una unitat O_2 . Els valors de distàncies V-O al material *bulk* V_2O_5 són de 1.58 Å per a l'enllaç vanadil, 1.77 Å, 1.88 Å i 2.02 Å per a oxigens pont [228]. S'observa per tant que es mantenen les distàncies del material cristal·lí.

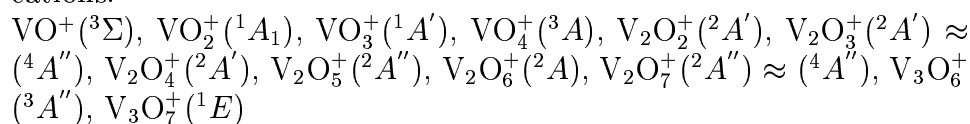
Degut a la impossibilitat per part del vanadi de prendre valors d'estats d'oxidació majors a (+5), els *clusters* rics en oxigen pateixen reordenaci-

ons estructurals, en no poder crear un enllaç V-O amb cada àtom d'oxigen. Aquestes reestructuracions consisteixen bé en trencar un “doble enllaç” V-O terminal, amb la qual cosa quedaria un electró al vanadi i un altre a l'oxigen (-1) allargant-se la seua distància, bé enllaçant dos o més àtoms d'oxigen. Aquest és el cas dels composts amb gran contingut en oxigen com VO_3 , VO_4 , V_2O_6 i V_2O_7 , en la seua forma catiònica i neutra. L'anàlisi de les distàncies O-O en les agrupacions O_2 condueix a la descripció de tres tipus d'interacció. La interacció *molecular* que involucra oxigen molecular O_2 , amb distàncies O-O al voltant de 1.21 Å (la calculada per a la molècula en fase gas és 1.214 Å) i V-O lleugerament superiors a 2.00 Å. Aquest és el cas dels compostos $VO_4^+(^3A)$ i $V_2O_7^+(^2A'')$, per exemple. Una interacció *peròxid* comporta distàncies O-O d'aproximadament de 1.60 Å (calculada 1.618 Å), i distàncies V- O_2^{2-} al voltant de 1.88 Å. La interacció de tipus *superoxo* presenta distàncies al voltant de 1.30 Å (calculada 1.353 Å) i V- O_2^- d'aproximadament 1.93 Å.

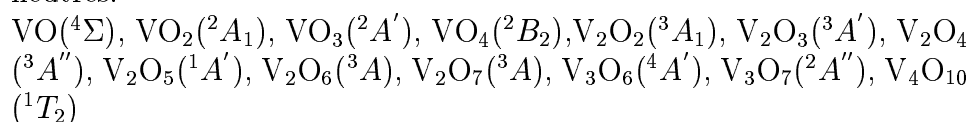
6.3.2 Estabilitat relativa i canals de dissociació

L'ordre d'estabilitat dona com a *clusters* més estables els següents:

- cations:



- neutres:



Alguns autors donen l'estat electrònic fonamental del VO_2 el 2B_1 , amb un angle al voltant de 120° , quan el valor que s'obté segons la nostra anàlisi és de 110.83° i l'estat electrònic és 2A_1 . Açò s'explica per la proximitat dels dos estats, que exhibeixen un creuament energètic a un valor de l'angle O-V-O d'aproximadament 121° . S'observa que predominen multiplicitats baixes per als cations, a excepció dels sistemes VO , VO_4^+ i $V_3O_6^+$, i elevades per a sistemes neutres, excepte per a VO_2 , VO_3 , VO_4 , V_2O_5 i V_3O_7 .

Les energies de dissociació es calculen com la diferència d'energia entre el *cluster* i els fragments corresponents a un determinat canal de dissociació. Es pot comprovar que depèn del canal considerat i de l'estabilitat de reactiu i productes. De l'anàlisi dels possibles canals de dissociació s'obté informació

sobre les espècies més estables, que conformen la base de *clusters* de major tamany. Així, els *clusters* $\text{VO}^+(^3\Sigma)$, $\text{VO}(^4\Sigma)$, $\text{VO}_2(^2A_1)$, $\text{VO}_3(^2A')$, i $\text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$ constitueixen les espècies més estables (les que produeixen una energia de dissociació exotèrmica o menys endotèmica). Els sistemes d'estequiometria V_2O_4 , V_2O_5 , V_3O_6 , V_3O_7 i V_4O_{10} són les espècies més estables, d'acord amb les dades experimentals. Les conformacions més estables coincideixen a geometries que contenen cicles, bé de quatre membres com a V_2O_4 o V_2O_5 , bé de sis, com V_3O_6 i V_3O_7 .

Un resultat interessant s'obté de calcular la diferència en energia d'un *cluster* V_xO_y i el corresponent a la pèrdua d'oxigen atòmic o O_2 , és a dir, V_xO_{y-1} o V_xO_{y-2} . Així, l'addició d'un àtom d'oxigen a un *cluster* és un procés afavorit, excepte quan es tracta de *clusters* amb alt contingut en oxigen. En aquestos casos la pèrdua de O o O_2 és favorable des d'un punt de vista termodinàmic. Els resultats que se n'obtenen d'aquesta anàlisi estan d'acord amb els exposats anteriorment.

6.3.3 Anàlisi vibracional

El càlcul de les constants de força ha permès proporcionar dades relatives a freqüències vibracionals per a tots els sistemes. L'anàlisi de les bandes calculades permet caracteritzar les vibracions associant-les a un determinat entorn. Així, els compostos cíclics presenten vibracions típiques al voltant de 600 cm^{-1} . Les interaccions de grups O_2 es poden descompondre en aquelles que contenen el grup molecular O_2 , al voltant de 1600 cm^{-1} (calculada 1658 cm^{-1}); el peròxid O_2^{2-} aproximadament a 675 cm^{-1} (calculada 657 cm^{-1}); el superòxid O_2^- al voltant de 1300 cm^{-1} (calculada 1211 cm^{-1}). També és possible diferenciar els oxígens terminals i pont, estant els primers aproximadament a 1100 cm^{-1} , i els darrers a 950 cm^{-1} .

6.3.4 Anàlisi topològica de la densitat electrònica: AIM i ELF

Les anàlisis topològiques de la densitat electrònica AIM i ELF proporcionen informació sobre l'enllaç químic. Des del punt de vista de la teoria AIM [12], es diu que hi ha un enllaç quan hi ha un camí d'enllaç: un punt crític (3,-1) es pot unir mitjançant dos úniques trajectòries als atractors situats als nuclis dels àtoms considerats. La naturalesa de l'enllaç ve determinada pel valor de la laplaciana de la densitat electrònica $\nabla^2\rho$, de forma que quan pren valors positius hi ha una fuga de la funció densitat electrònica, i quan pren valors negatius hi ha una concentració. El primer cas contempla interaccions

entre capes tancades, mentre que el segon involucra interaccions per electrons compartits. L'anàlisi de la funció ELF permet també establir la naturalesa de l'enllaç a partir dels valors que pren als punts crítics: valors inferiors a 0.5 descriuen interaccions de capa tancada, mentre que valors majors són indicació de compartició d'electrons. Cal observar que la localització dels punts crítics es pot fer en base a l'anàlisi del gradient de la densitat electrònica $\nabla\rho$ o a la funció ELF $\nabla\eta$, i els resultats poden diferir. No obstant s'observa una correlació lineal dels valors de ρ , $\nabla^2\rho$ i η a les posicions dels punts crítica per a totes dues funcions.

Així, s'ha dut a terme una anàlisi dels valors de ρ , $\nabla^2\rho$ i η als punts crítics situats entre els àtoms V-O i O-O, per tal de caracteritzar les interaccions entre vanadi i oxigen i, en especial, als composts on apareixen fragments O_2 . Es pot afirmar que la naturalesa de l'enllaç entre vanadi i oxigen és fonamentalment iònica, amb valors de $\nabla^2\rho$ als punts crítics entre 0.80 i 1.20. No obstant això, els punts crítics presents entre vanadi i la unitat O_2 mostren valors menors de la laplaciana de la densitat. Les interaccions O-O als fragments O-O són covalents, amb valors típics de densitat electrònica al voltant de 0.50 electrons, i negatius de $\nabla^2\rho$ entre -0.80 i -0.20. Al cas del $VO_3^+(^1A')$, que mostra una unitat O-O, l'enllaç es pot considerar protocovalent, amb un valor de $\nabla^2\rho$ lleugerament positiu (0.042). S'ha observat una correlació lineal dels valors de ρ , $\nabla^2\rho$ i η als punts crítics.

Des de l'enfocament ELF, a tots els composts està absent una conca disínaptica entre els àtoms de vanadi i oxigen, per tant l'enllaç es caracteritza per la no compartició d'electrons. Tot i no existir atractors disínaptics entre les conques atòmiques de vanadi i oxigen, l'enllaç no es pot considerar completament iònic. La contribució de l'àtom de vanadi a la població de les conques dels oxígens enllaçats a ell és anormalment elevada per a un típic compost iònic, al voltant de 0.25 electrons. A més a més, les covariances entre aquestes conques i les del *core* del vanadi són elevades, indicant una gran deslocalització. Si es duu a terme una anàlisi més fina, podria fins i tot considerar-se una conca disínaptica. A les unitats O_2 , però, sí que es troba una conca disínaptica entre els dos àtoms d'oxigen, caracteritzant un típic enllaç per compartició d'electrons. Cal notar l'aparició de conques de valència per a l'àtom de vanadi, que podrien atribuir-se a la presència d'electrons en orbitals 3d.

Una anàlisi de la jerarquia de les conques de localització permet caracteritzar les diferents interaccions V- O_2 en base al valor de ELF als quals se separen. Els *clusters* $V_2O_6^+(^4A)$ i $V_2O_7^+(^2A)$ presenten la bifurcació *core*/valència a valors superiors als de l'aparició de dues conques que contenen la part O_2 i el catió, respectivament. Es tracta doncs de molècules independents que interaccionen de forma feble. La resta de composts es poden entendre com

molècules més o menys estables amb regions diferenciades. També es poden caracteritzar mitjançant aquest mètode oxígens terminals i pont, pels valors als quals es divideix el domini “pare” en els subdominis corresponents a les conques monosinàptiques $V(O)$.

L’anàlisi de la població de Bader permet caracteritzar les diferents interaccions entre fragments O_2 i vanadi, en base a la transferència de càrrega que pateixen. La població de la conca disinàptica $V(O,O)$ és per als tres casos aproximadament 1.00 electrons (per a l’oxigen molecular és 1.10 electrons). D’aquesta forma, les interaccions que involucren O_2 molecular no presenten transferència de càrrega apreciable entre els fragments. La interacció peròxid O_2^{2-} mostra, en canvi, una transferència de càrrega de 0.65 electrons cap a aquesta unitat. La interacció d’un grup superòxid hi involucra una transferència de càrrega de 0.35 electrons. Les poblacions de les conques corresponents a diferents oxígens permeten classificar-los també en terminals i pont. Els primers mostren una població de conca de 6.70 electrons aproximadament, amb una contibució de 0.30 electrons de l’àtom de vanadi, i una covariança entre aquesta conca i la del nucli del vanadi de 0.90, indicant una caràcter covalent per a l’enllaç $V-O(-2)$. Els oxígens pont i els terminals amb estat d’oxidació (-1) presenten poblacions lleugerament inferiors i contribucions i covariances de l’àtom de vanadi al voltant de 0.15 electrons i 0.40, valors típics per a enllaços iònics. Les poblacions atòmiques i densitats d’espín coincideixen amb els resultats derivats de l’anàlisi de Mulliken: vanadis carregats positivament, presenten les majors densitats d’espín, a excepció dels *clusters* que contenen $O(-1)$.

Capítol 7

Processos d'adsorció: sistemes
 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{SnO}_2$, O_2/SnO_2 i
 Cu/ZnO .

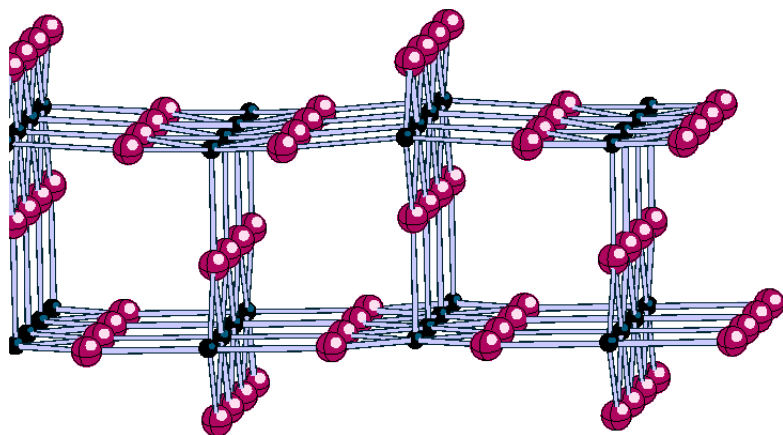


Figura 7.1: Superfície (110) del SnO_2 en fase rutil.

Continguts del Capítol

7.1	Objectius	122
7.2	Metodologia	122
7.3	Resultats	123
7.3.1	Adsorció de CH_3OH i O_2 sobre SnO_2 .	123
7.3.1.1	El cristall SnO_2	123
7.3.1.2	La superfície SnO_2 (110)	124
7.3.1.3	Adsorció de CH_3OH	126
7.3.1.4	Interacció amb O_2	128
7.3.2	Adsorció de Cu sobre ZnO ($10\bar{1}0$).	130
7.3.2.1	El cristall ZnO	130
7.3.2.2	Superfície ($10\bar{1}0$)	131
7.3.2.3	Cu/ZnO	133

“The important thing in Science is not so much to obtain new facts as to discover new ways of thinking about them.” *Sir William Bragg*

No és necessari remarcar la importància de l'estudi de l'estructura i propietats de les superfícies. En concret, les superfícies sòlides intervenen en una gran quantitat de fenòmens entre els quals es troba la catàlisi heterogènia. L'entorn que presenten els àtoms a una superfície és diferent al que troben al sinus del cristall i açò els confereix propietats implicades en una major reactivitat del sistema. Entre les aplicacions més comunes dels òxids metàl·lics es troben els catalitzadors heterogenis i els sensors de gasos.

El sistema Cu/ZnO s'utilitza com a catalitzador en la síntesi de metanol a partir de la hidrogenació de CO. S'ha estudiat aquest sistema i altres relacionats experimentalment per tècniques EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) [229, 230], PES (PhotoElectron Spectroscopy) [47], TPD (temperature Programmed Desorption), LEED (Low Energy Electron Diffraction) i AES (Auger Electron Spectroscopy) [231], XPS, NEXAFS, PES i SW (SCF- $X\alpha$ Scattered Wave) [232]. A nivell teòric, s'ha caracteritzat la superfície no polar (10 $\bar{1}0$) del ZnO [233], i l'adsorció de CO, H₂ i NH₃ sobre ZnO(10 $\bar{1}0$) i sistemes amb Cu mitjançant DFT i models de *cluster* [234, 235], amb models periòdics [236] i usant mètodes semiempírics sobre *clusters* [237]. A pesar de que poden trobar-se a la bibliografia nombroses investigacions relacionades amb aquest sistema, la naturalesa de la interacció entre suport i catalitzador està encara poc compressa, d'ahí l'interés d'un nou estudi.

El SnO₂ és un material semiconductor de tipus *n*, amb àmplies aplicacions en microelectrònica i com sensor de gasos [21]. Les seues superfícies s'han estudiat experimentalment mitjançant tècniques EPR (Electron Paramagnetic Resonance) [21], UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy) [238] i TPD [239], TDS (Thermal Desorption Spectroscopy) [240], PES i XPS [241]. La modelització de l'estructura SnO₂ rutil, pura i dopada, així com les seues superfícies i l'adsorció de xicotetes molècules s'han estudiat també mitjançant mètodes semiempírics [242], DFT [243, 244, 245, 246]. Aquests estudis reflexen la importància del grau d'oxidació a les superfícies, en particular la (110), ja que el contingut d'oxigen molecular en elles afecta visiblement el seu comportament electrònic. De la interacció de l'oxigen amb la superfície apareixen espècies iòniques adsorbides com O₂⁻, O₂²⁻. El mecanisme, però, pel qual es formen aquestes espècies, és encara poc conegut. Açò justifica la necessitat d'un estudi d'aquests sistemes: per una part, l'adsorció de metanol sobre SnO₂, i per una altra, la interacció del O₂ sobre aquesta superfície.

7.1 Objectius

A continuació es reproduïxen els objectius d'aquest estudi, assenyalats a la secció *Objectius* pàgina 122.

- estudi de l'adsorció de xicotetes molècules en SnO_2 (110) .
 1. Descripció del material *bulk*: paràmetres de cel·la, estructura electrònica.
 2. Caracterització de la superfície (110): estructura geomètrica, electrònica i relaxació.
 3. Estudi de l'adsorció de metanol sobre la superfície (110): adsorció molecular i dissociativa a factors de recobriment $\theta = 1$ i $\theta = \frac{1}{2}$.
 4. Estudi de l'adsorció de O_2 en la superfície (110): geometria i canvis en l'estructura electrònica.
 5. Comparació amb resultats teòrics i experimentals disponibles.
- estudi de la interfase Cu/ZnO ($10\bar{1}0$)
 1. Descripció del ZnO *bulk*: estructura geomètrica i electrònica.
 2. Caracterització de la superfície ($10\bar{1}0$): estructura geomètrica, relaxació.
 3. Estudi de l'adsorció d'àtoms de Cu en diversos llocs superficials: geometria i energia relativa.
 4. Comparació amb resultats teòrics i experimentals disponibles.

7.2 Metodologia

Els dos sistemes SnO_2 i ZnO s'han estudiat mitjançant càlculs periòdics, tant per a cristalls com per a superfícies, amb el programa CRYSTAL 5.2 versió 98 [208], a excepció de l'adsorció de metanol, que es va fer utilitzant la versió 95 [207]. L'adsorció de metanol sobre SnO_2 es va dur a terme en les metodologies HF i PW-GGA, mentre que el sistema interaccionant amb O_2 la superfície s'ha estudiat fent ús del mètode híbrid B3LYP. Als dos casos s'han emprat pseudopotencials Durand-Barthelat [156] i una base de funcions gaussianes optimitzada per a la capa de valència (electrons $5s^25p^2$ per a Sn i $2s^22p^4$ per a O). S'ha pres una base 6-21 G per al metanol i la mateixa base [DB]-31 G per al O_2 .

El sistema Cu/ZnO s'ha estudiat a nivell HF i B3LYP, amb una base 6-31G per a l'àtom de O, i la mateixa base modificada per als àtoms de Cu

i Zn. En concret s'ha eliminat l'última capa i s'ha optimitzat l'exponent de les capes sp i d més externes. Els exponents optimitzats per als àtoms són $\alpha_{sp} = 0.2670$, per al Zn $\alpha_{sp} = 0.1433$, $\alpha_d = 0.7513$, i per al Cu $\alpha_{sp} = 0.1400$, $\alpha_d = 0.6677$

7.3 Resultats

Aquesta secció es divideix en els resultats obtinguts per als sistemes SnO_2 i ZnO .

7.3.1 Adsorció de CH_3OH i O_2 sobre SnO_2 .

7.3.1.1 El cristall SnO_2

El SnO_2 en fase rutil presenta una cel·la unitat convencional tetragonal centrada al cos de paràmetres a , c i u , aquest últim indicant la posició de l'oxigen. Conté dos unitats SnO_2 per cel·la. La taula 7.1 mostra els valors obtinguts en optimitzar la dita estructura mitjançant els mètodes HF, GGA i B3LYP, així com el valor experimental. Les optimitzacions s'han dut a terme de forma manual per a HF i PW-GGA, i mitjançant un procediment automatitzat per a B3LYP.

	a	c	u
HF	4.689	3.154	0.306
GGA	4.750	3.195	0.306
B3LYP	4.718	3.187	0.307
experimental [84, 247]	4.737	3.185	0.307

Taula 7.1: Paràmetres geomètrics per al SnO_2 rutil (en Å).

Les dades calculades es troben en excel·lent acord amb les experimentals. Els valors de *bulk modulus* calculats segons la EOS de Birch-Murnaghan són de 201 i 286 per als càlculs HF i PW-GGA, sent el valor experimental de 205-212. L'estructura de bandes s'ha calculat en punts especials de la zona de Brillouin seguint un camí típic per a materials tetragonals centrats al cos [146]. La topologia de l'estructura de bandes és similar per a HF, PW-GGA i B3LYP, i també per a altres estudis teòrics [248]. S'observa un *band gap* directe al punt Γ de 3.3 eV per al càlcul B3LYP, molt pròxim a l'experimental de 3.6 eV [249]. Els càlculs HF i PW-GGA proporcionen valors molt per damunt i per sota aquèst, a conseqüència de les seues conegudes

característiques. L'amplària de la banda de valència és aproximadament 9.0 eV, també en excel·lent acord amb resultats experimentals [250]. La DOS projectada sobre els orbitals 5s i 5p de l'estany mostra aquests orbitals localitzats a la banda de conducció, amb lleugeres contribucions a la banda de valència, de caràcter sp (orbitals 2s2p de l'oxigen). La part superior de la banda de valència es localitza als orbitals 2p de l'oxigen, i la part inferior de la banda de conducció als 5s de l'estany. El caràcter iònic predomina a l'enllaç Sn-O, ja que la diferència en energia dels orbitals solapants 2p de l'oxigen i 5s5p de l'estany és molt elevada (els enllaços covalents es caracteritzen per un gran solapament orbital·lic entre àtoms veïns, i per que aquest siga efectiu, les energies dels estats que interactuen han d'ésser similars).

7.3.1.2 La superfície SnO_2 (110)

La superfície (110) recau al plànol format per les direccions $[\bar{1}10]$ i $[001]$. Les dimensions de la cel·la unitat d'aquesta superfície són $\sqrt{2}a \times c$. La superfície ideal és no-polar i autocompensada, i es mostra a la figura ???. Presenta àtoms d'estany penta i hexacoordinats Sn_5 , Sn_6 i oxígens di- i tricoordinats O_b , O. Els primers formen cadenes al llarg de la direcció $[001]$, enllaçats als estanys Sn_6 , i reben el nom d'oxígens *pont* O_b . Els dos tipus d'estany i els oxígens tricoordinats O es troben al mateix pla.

El model utilitzat per representar la superfície ideal és un model periòdic de *slab*. Per tal d'escollir el gruix del model s'han realitzat una sèrie de proves de convergència en models tres, sis i nou capes, que s'especifica per a cada sistema. L'energia superficial, calculada mitjançant la fórmula següent, convergeix fins a 0.01 J m^{-2} per als models de 6 i 9 capes.

$$E_{surf} = \frac{E_{slab} - 2nE_{bulk}}{2A} \quad (7.1)$$

on E_{slab} és l'energia del model, que conté a la cel·la unitat $2n$ unitats SnO_2 , i E_{bulk} és l'energia del cristall. A és l'àrea de la cel·la unitat, i el factor 2 prové de considerar que cada model té dos superfícies. Els valors que s'obtenen són 2.98, 2.16 i 2.40 J m^{-2} per a HF, PW-GGA i B3LYP. També convergeixen les càrregues de Mulliken dels àtoms més externs entre els models de 6 i 9 capes, i els interns amb les corresponents al *bulk*.

S'ha tingut en compte la relaxació a la direcció $[110]$ de les dues primeres capes atòmiques: els àtoms Sn_5 es mouen cap a l'interior del cristall 0.14, 0.10 i 0.07 \AA per als càlculs HF, PW-GGA i B3LYP, mentre els àtoms Sn_6 es mouen cap a fora 0.12, 0.10 i 0.12 \AA . Els oxígens continguts al pla, O es mouen també cap a fora 0.11 \AA a l'aproximació B3LYP. No s'ha considerat

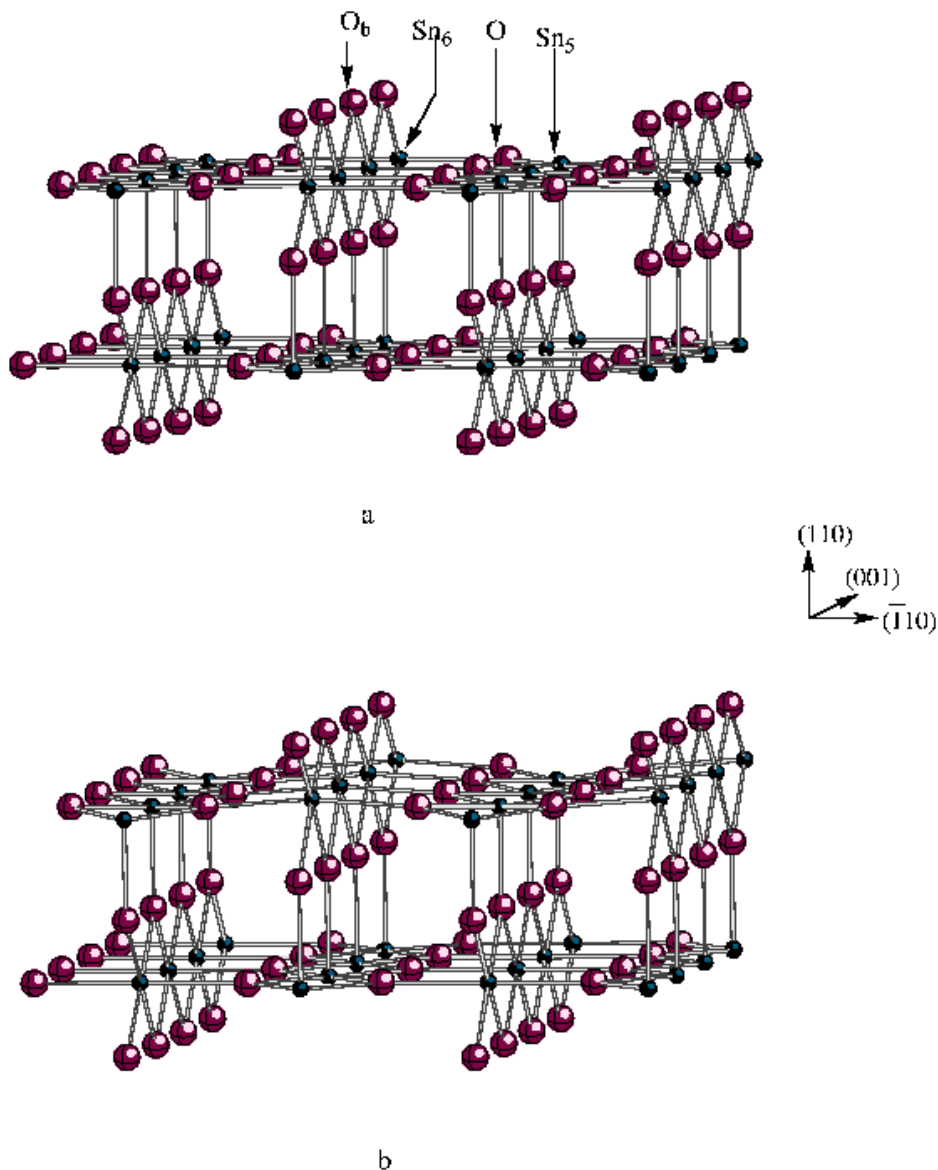


Figura 7.2: Model de 6 capes per a la superfície (110) del SnO₂. a) Superfície no-relaxada, b) superfície relaxada.

la relaxació dels oxígens pont en cap nivell de càlcul, ni la dels O en HF i DFT. Aquests resultats estan d'acord amb altres estudis previs [251, 252]. La relaxació redueix l'energia superficial entre un 5 i un 10 % per als tres nivells de càlcul.

7.3.1.3 Adsorció de CH_3OH

Els paràmetres geomètrics i energètics calculats per a la molècula de metanol estan en acord raonable amb les dades experimentals [253]. S'ha calculat l'energia d'adsorció per a diferents models, considerant-se adsorció molecular i dissociativa sobre una superfície. Els models adoptats són els proposats per Bates et al. en el seu article sobre adsorció de metanol en TiO_2 (110) [254]. Els models d'adsorció dissociativa contempen el trencament de l'enllaç O-H (model D1) i C-O (model D2). Al primer, el fragment H^+ se situa sobre l'oxigen pont O_b , i el fragment metòxid CH_3O^- se situa sobre l'estany pentacoordinat Sn_5 . El trencament de l'enllaç C-O produeix un fragment metil CH_3^+ que se situa sobre l'oxigen pont, i un fragment hidroxil OH^- que es col·loca sobre el Sn_5 . El model anomenat M té en compte l'adsorció molecular del metanol, que situa l'àtom d'oxigen sobre el Sn_5 .

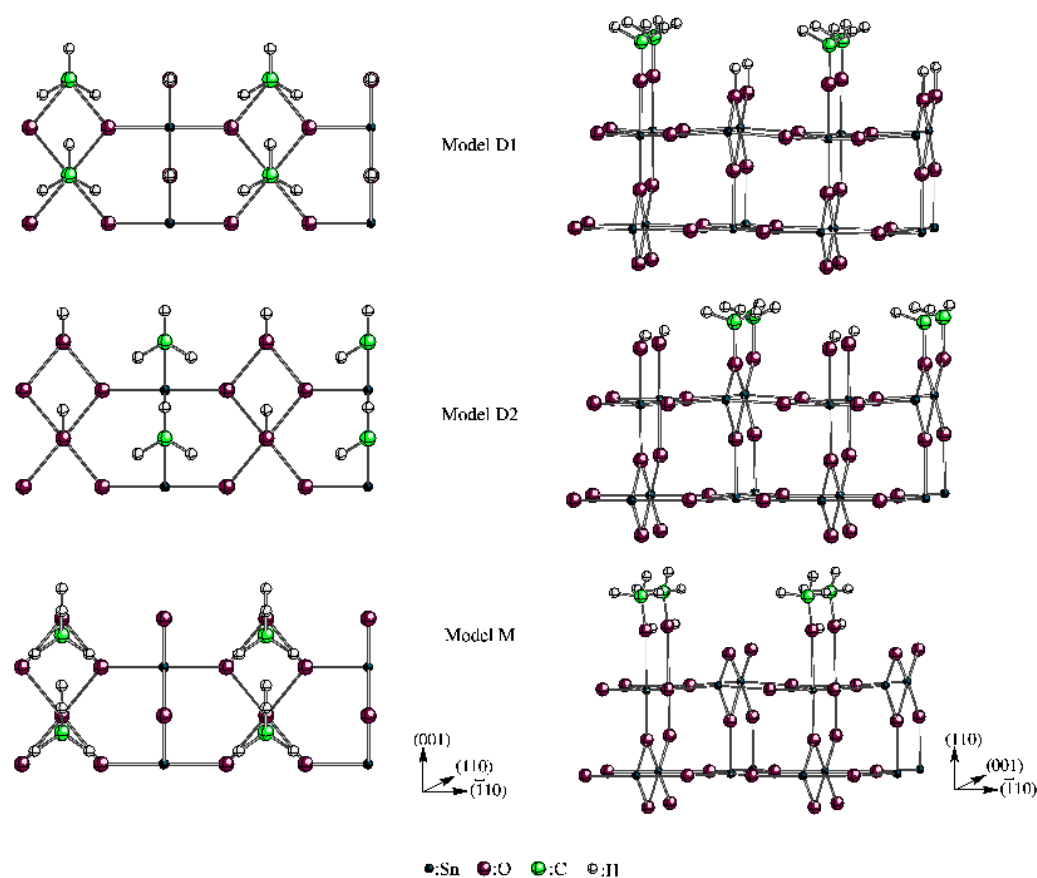


Figura 7.3: Models d'adsorció de metanol sobre la superfície (110) del SnO_2 rutil: adsorció dissociativa (models D1 i D2) i molecular (model M).

L'optimització d'aquests models, representats a la figura 7.3, s'ha dut a terme en dos passos, ja que no es disposava al moment de la realització dels càlculs de programes d'optimització automàtica. En un primer pas s'optimitza la distància entre Sn₅ i l'oxigen del metoxi als models D1 i M, mantenint-se l'enllaç C-O perpendicular a la superfície. Per al model D2, es manté perpendicular a la superfície l'enllaç C-O_b, optimitzant-se aquesta distància. Un segon pas optimitza l'orientació dels fragments a la superfície. A continuació es descriuen les conformacions òptimes per a factors de recobriment 1 i 1/2.

- $\theta = 1$: la molècula de metanol s'inclina 22° i 12° per a HF i DFT, respectivament, en la direcció [001]. La distància O_m-Sn₅ és de 2.300 Å per a les dues metodologies. El model D1 no pateix una millora energètica en aplicar-se el segon pas del procediment d'optimització, obtenint-se una distància O_m-Sn₅ de 1.921 Å per a les dues metodologies, i H-O_b de 0.959 i 0.980 Å per a HF i DFT respectivament. El model D2 s'optimitza a una inclinació de 68° i 72° en la direcció [001] per a HF i DFT, respectivament. Les distàncies C-O_b són 1.443 i 1.450 Å per a HF i DFT respectivament, i O_m-Sn₅ 1.926 i 1.980 Å per a HF i DFT. S'observa un lleuger increment de la distància O-H del fragment hidroxil respecte a la molècula en fase gas.
- $\theta = 1/2$: la molècula de metanol s'inclina 50° i 45° per a HF i DFT, respectivament, en la direcció [001]. El model D1 resulta optimitzat amb una inclinació de 4° de l'enllaç H-O_b en la direcció [$\bar{1}10$] per a les dues metodologies. El model D2 s'optimitza per a valors d'inclinació del fragment O_m-H de 59° i 68° per a HF i DFT, respectivament.

Per a recobriment 1/2, la cel·la unitat té dimensions $\sqrt{2}a \times 2c$. Les energies d'adsorció s'han calculat segons la fórmula

$$E_{ads} = E_{model} - (E_{slab} + E_{metanol}) \quad (7.2)$$

Les energies d'adsorció per a recobriment unitat i 0.5 es mostren a la taula 7.2. S'observa un augment de l'energia d'adsorció en passar de recobriment unitat a 0.5, corresponent a una menor repulsió estèrica entre fragments adsorbits. Açò es reflexa també en les geometries optimitzades dels tres models: per a l'adsorció molecular, la molècula de metanol té una inclinació major a recobriment 0.5, per eliminar-se repulsions entre elles; els models d'adsorció dissociativa no pateixen canvis significatius en passar a recobriments menors, per ser els fragments interaccionants de menor tamany.

	HF		PW-GGA	
	$\theta = 1$	$\theta = 1/2$	$\theta = 1$	$\theta = 1/2$
D1	107.5	186.3	114.5	191.7
D2	177.4	250.0	189.5	228.3
M	125.6	182.9	110.4	232.6

Taula 7.2: Energies d'adsorció en kJ mol^{-1} per a diferents models i recobriments.

Respecte els valors d'energia d'adsorció es troben en el rang corresponent a una quimisorció. El model que major energia d'adsorció presenta a recobriment unitat és D2, per a les dues metodologies. Açò es justifica si es té en compte que l'enllaç C-O és més feble que el O-H (l'energia del trencament heterolític en fase gas és 1160 i 1596 kJ mol^{-1}). A més a més, la presència de ponts d'hidrogen entre fragments OH pròxims l'estabilitza encara més, ja que la distància de l'hidrogen d'un grup OH respecte l'oxigen adjacent és de solament 2.60 Å aproximadament, i es forma una cadena de fragments OH paral·lela a la direcció [001]. A recobriment 0.5, el mètode HF dóna com més estable el model D2, mentre que PW-GGA dóna el model M, encara que solament 4 kJ mol^{-1} sobre aquest.

Per tal de caracteritzar el tipus d'enllaç s'ha dut a terme una anàlisi de població de Mulliken. Una menuda transferència de càrrega de 0.17 electrons té lloc de la molècula de metanol a la superfície. Les càrregues que suporten els fragments metoxi al model D1 i metil al D2 són de -0.67 electrons i +0.42 electrons, respectivament, indicant també una transferència de càrrega i un enllaç majoritàriament iònic.

7.3.1.4 Interacció amb O_2

Per tal d'estudiar la interacció de la superfície amb oxigen, s'ha caracteritzat la superfície *reduïda*. Aquesta es descriu per l'eliminació dels oxígens pont O_b de la figura 7.2. El model consta de 9 capes atòmiques per a la superfície oxidada i 7 per a la reduïda. La principal diferència és l'absència dels oxígens pont, i la conseqüent transformació de l'estany hexacoordinat a tetracoordinat Sn_4 . S'ha tingut en compte la relaxació en les capes més exteriors de la reduïda, amb un moviment en la direcció perpendicular a la superfície. Aquesta és més important per a l'àtom d'oxigen tricoordinat, que es mou cap a fora del pla 0.16 Å. L'estany Sn_4 també ix del pla 0.08 Å i el Sn_5 es mou cap a l'interior 0.05 Å. Aquesta és la tendència que s'observa en altres estudis [255].

L'energia de formació d'una vacant d'oxigen es pot calcular, d'acord amb Oviedo i Gillan [255] com

$$E_{vac} = \frac{E_{red} + \frac{1}{2}nE_{O_2} - E_{ox}}{n} \quad (7.3)$$

on E_{red} i E_{ox} són les energies de la superfície reduïda i oxidada, E_{O_2} és l'energia de la molècula d'oxigen en fase gas (estat electrònic triplet), i n és el nombre d'àtoms d'oxigen eliminats de la superfície oxidada per a formar $\frac{1}{2}n$ molècules de O_2 . Per al model de 9 capes atòmiques de la superfície oxidada, n seria 2. L'energia d'eliminació d'una vacant d'oxigen és de 4.0 eV segons l'expressió 7.3. Com a conseqüència de la reducció de la superfície, els àtoms d'estany Sn_6 amb índex d'oxidació formal IV, es redueixen a Sn_4 , d'índex d'oxidació formal II.

Es pot fer també una anàlisi de la densitat d'estats de les superfícies oxidada i reduïda, de forma que es pot conèixer la influència de les vacants d'oxigen en l'estructura electrònica. La superfície oxidada presenta la part superior de la banda de valència majoritàriament formada pels orbitals 2p dels oxígens pont, i la part inferior de la banda de conducció per orbitals 5s dels estanys. L'ample de la banda de valència és de 10.4 eV. La superfície reduïda experimenta una disminució del *gap* entre la banda de valència i conducció, i un desplaçament del nivell de Fermi cap a energies majors. Açò implica que els electrons que queden en eliminar un oxigen, és a dir, en passar de Sn(IV) a Sn(II), promocionen fàcilment als orbitals 5s5p dels estanys. L'ample de la banda de valència (fins al nivell de Fermi) és de 12.7 eV. Els valors d'amples de banda per a les dues superfícies estan en excel·lent acord amb dades XPS [256].

Per tal d'analitzar la interacció de la superfície reduïda amb oxigen molecular, s'han considerat tres models d'adsorció: l'adsorció perpendicular sobre Sn_4 , l'adsorció de O_2 orientat al llarg de la direcció $[\bar{1}10]$, i la molècula d'oxigen orientada paral·lelament a la direcció $[001]$. S'han optimitzat tant les distàncies O_2 a la superfície com la distància O-O molecular, i s'ha considerat recobriment unitat per les dues superfícies del *slab*. S'han introduït correccions BSSE a tots els càlculs. El mode d'adsorció més favorable energèticament és el tercer, que involucra la molècula d'oxigen paral·lela a la superfície i seguint la direcció $[001]$, reconstruint-se en cert mode la superfície oxidada. L'energia d'enllaç calculada és exotèrmica, amb un valor de 162.20 kJ mol⁻¹. La distància als centres Sn_4 és 1.900 Å, i la distància O-O és 1.450 Å. Aquesta adsorció produeix una transferència de càrrega de 0.720 electrons cap al fragment O_2 , la qual cosa suporta els estudis previs pels quals s'associa el comportament del SnO_2 com a dispositiu electrònic, gover-

nat per la presència d'espècies aniòniques d'oxigen. La distància internuclear O-O trobada, i l'elevat valor de transferència de càrrega fan pensar que es tracta de l'espècie peròxid. L'anàlisi de la densitat d'estats posa de manifest diferències entre aquest mode d'adsorció i la superfície oxidada: el *band gap* entre la banda de valència i la de conducció és major a la superfície oxidada, i per altra banda els orbitals 2p dels àtoms d'oxigen adsorbits s'extenen al llarg del rang d'energies, i es mesclen amb els 5s5p dels estanyes a la banda de conducció.

7.3.2 Adsorció de Cu sobre ZnO (10 $\bar{1}$ 0).

7.3.2.1 El cristall ZnO

L'òxid de zinc cristallitza en l'estructura wurtzita, i la seua cel·la unitat hexagonal pertany al grup de simetria $P6_3mc$. En aquesta estructura s'alternen plànols que contenen Zn i O a l'eix c . Els paràmetres que la defineixen són els paràmetres de cel·la a i c i un paràmetre intern u . La taula 7.3 mostra els valors experimentals i els obtinguts mitjançant optimització automàtica segons el mètode de Powell. Els resultats estan en excel·lent acord.

	a	c	u
HF	3.290	5.200	0.3858
B3LYP	3.253	5.207	0.3850
experimental [84]	3.250	5.207	0.385

Taula 7.3: Paràmetres geomètrics en Å per a l'estructura wurtzita ZnO.

El *bulk modulus* B_0 s'ha calculat optimitzant els paràmetres de cel·la a diferents volums, mantenint u fixe, i ajustant els valors energia-volum a l'equació Birch-Murnaghan de tercer ordre [93]. Els valors que s'obtenen són 130.6 i 157.8 GPa per a HF i B3LYP, respectivament, sent l'experimental de 140 GPa [84], intermedi entre els calculats.

La figura 7.4 mostra l'estructura de bandes calculada amb B3LYP. L'estructura de bandes calculada a nivells HF i B3LYP és topològicament similar, a pesar de valors de *band gap* dispars.

Mentre el mètode HF sobrevalora el valor (12 eV), el B3LYP proporciona un resultat, 3.20 eV, en excel·lent acord amb l'experimental 3.44 eV. El *band gap* es mesura al punt Γ i és directe. Una anàlisi de la densitat d'estats mostra una contribució majoritària dels orbitals 3d de l'àtom de zinc a les bandes localitzades al voltant de -4 eV, mentre la part superior de la banda

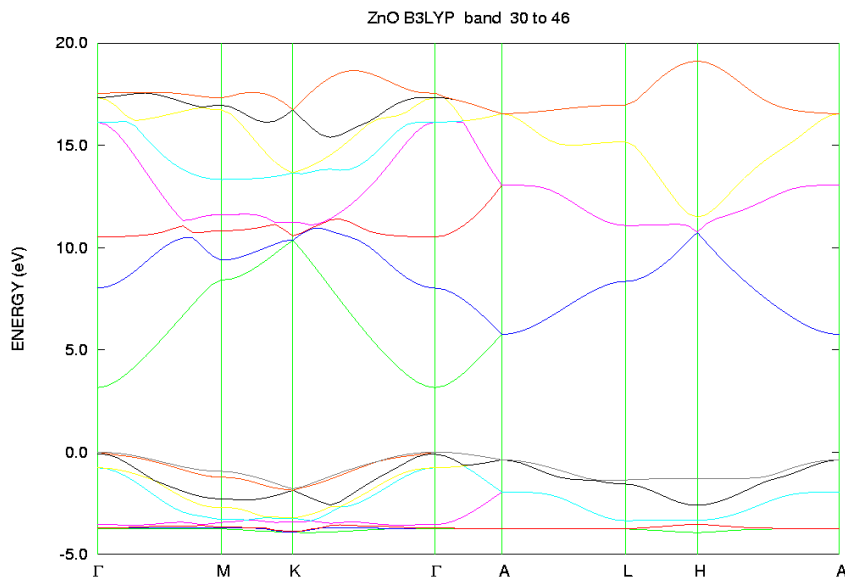


Figura 7.4: Estructura de bandes del ZnO wurtzita, calculada amb B3LYP.

de valència està composta bàsicament d'orbitals 2p de l'oxigen. Els orbitals 4s del zinc formen la part inferior de la banda de conducció, d'amplària 8 eV aproximadament. Aquests resultats estan d'acord amb els obtinguts per Hill i Waghmare utilitzant un mètode basat en LDA [257].

7.3.2.2 Superfície (10 $\bar{1}$ 0)

La superfície (10 $\bar{1}$ 0) és no polar i està formada per plànols que contenen Zn i O. Per a l'elecció del model per representar-la s'han fet càlculs amb models de 4, 6 i 8 capes atòmiques, i s'ha estudiat la seua convergència en quan a energia superficial i càrregues de Mulliken. El model de 6 capes pertany a un grup de simetria diferent al dels models de 4 i 8 capes ($P2_1mn$ i $P2_1ma$ respectivament). Açò fa que es tinga una energia superficial al voltant de 4 J m $^{-2}$ quan els altres dos estan al voltant de 1.80 J m $^{-2}$ en les dues metodologies emprades. Una comparació de les càrregues de Mulliken dels àtoms superficials per als models, i dels àtoms interns comparats als del *bulk* dóna el model de 8 capes com el més adequat per a representar aquest sistema. Aquest model es representa a la figura 7.5.

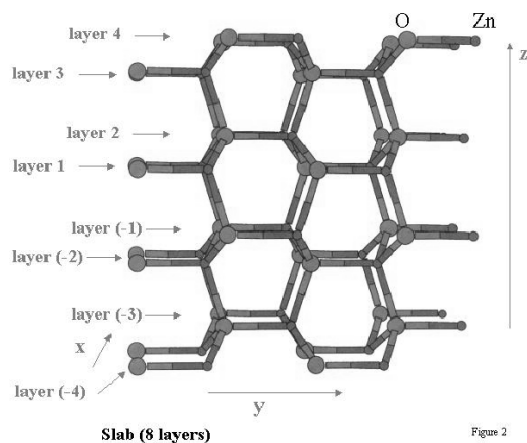


Figura 7.5: Model de 8 capes per a la superfície $(10\bar{1}0)$ del ZnO.

La relaxació de les dues capes atòmiques més externes del model de 8 capes es fa, doncs, a un model periòdic de *slab*. Es consideren les desviacions als eixos x i z respecte els valors ideals, Δx i Δz , tal com es mostra a la figura 7.6.

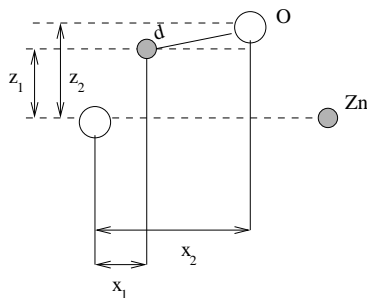


Figura 7.6: Paràmetres de relaxació de la superfície $(10\bar{1}0)$ del ZnO.

El moviment a la direcció x és menyspreable, mentre que a la direcció z té lloc cap a l'interior de la fase, 0.147 \AA per a l'àtom de Zn en HF (0.171 \AA en B3LYP), i 0.103 \AA per a l'oxigen (0.094 \AA en B3LYP). La distància Zn-O és molt pròxima a l'experimental [258]. El valor de l'angle θ , per a alguns autors, és negatiu, degut a una major relaxació de l'àtom d'oxigen respecte el de zinc, en contraposició a les dades de la referència [258], i els nostres valors.

7.3.2.3 Cu/ZnO

Els models per a l'adsorció de Cu sobre la superfície (10 $\bar{1}$ 0) consideren la seua posició sobre l'àtom de zinc (model 1) i sobre el d'oxigen (model 2), sobre una superfície relaxada del model de 8 capes. La distància Zn-Cu optimitzada és de 2.326 Å al model 1, i 1.991 Å al model 2, sent favorable aquest últim a l'adsorció sobre Zn (32.6 kJ mol⁻¹). L'energia d'enllaç s'ha calculat al mètode HF tenint en compte la correcció per BSSE, obtenint-se adsorcions exotèrmiques de 253.5 i 254.8 kJ mol⁻¹ per als models 1 i 2, que difereixen únicament en 1.3 kJ mol⁻¹. S'ha de considerar que el mètode HF no contempla correccions de correlació a l'energia.

Una anàlisi de les càrregues de Mulliken dels dos sistemes revela una transferència de càrrega del Cu a la superfície, de 0.26 i 0.26 electrons per als models 1 i 2 respectivament. La densitat electrònica va a parar als àtoms de Zn en els dos casos.

És possible determinar les freqüències de vibració dels sistemes d'adsorció, mitjançant una fórmula aproximada [259]:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2\Delta E}{M_{eff}\Delta r^2}} \quad (7.4)$$

on ΔE és el canvi en energia en desplaçar l'àtom de Cu una distància Δr del mínim. M_{eff} és la massa de l'àtom, i se suposa que el substrat té una massa infinita. Els valor obtinguts per als models 1 i 2 són 172.5 i 517.2 cm⁻¹ respectivament. Aquestos valors estan clarament sobreestimats, per varies raons: els càlculs HF sobreestimen els valors de freqüències vibracionals, no es té en compte una correcció per BSSE a les corbes d'energia potencial, i no es recalculen les posicions d'equilibri dels àtoms superficials quan s'adsorbeix el Cu.

Capítol 8

El sistema TiO_2 en fase anatasa.
Equació d'estat i superfícies.

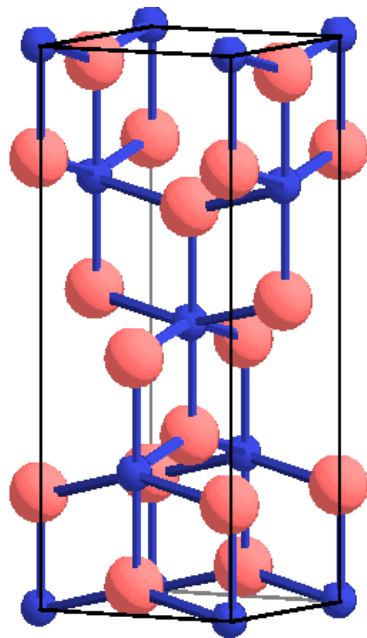


Figura 8.1: Cel·la unitària del TiO_2 en fase anatasa.

Continguts del Capítol

8.1	Objectius	138
8.2	Metodologia	138
8.3	Resultats	139
8.3.1	Material <i>bulk</i>	139
8.3.1.1	Estructura	139
8.3.1.2	Estructura electrònica	139
8.3.1.3	Anàlisi AIM	141
8.3.1.4	EOS	142
8.3.2	Superfícies	142
8.3.2.1	Superfícies ideals	143
8.3.2.2	Superfícies relaxades	145

“Le peu que je sais, c’est à mon ignorance que
je le dois” *Sacha Guitry*

El TiO_2 és un material que es troba a la naturalesa en tres estructures: rutil, anatasa i brookita, sent la millor coneguda la fase rutil. El polimorf anatasa, però, ha estat àmpliament utilitzat en una gran varietat d’aplicacions tecnològiques, com cel·les solars, catàlisi i dispositius optoelectrònics [35, 260, 261, 36]. Açò ha sigut gràcies al bon comportament que ha mostrat en condicions variables de temperatura, pressió hidrostàtica, exposició a radiació electromagnètica i reactivitat superficial a diversos agents químics. A l’actualitat s’estan dedicant molts esforços, tant a nivell teòric com experimental, per tal de caracteritzar les propietats estructurals, electròniques i òptiques d’aquesta fase [261, 41, 262].

Així, el polimorfisme del material cristal·lí ha estat caracteritzat recentment per experiments d’alta pressió [41], que donen un valor de *bulk modulus* B_0 de $(179 \pm 2 - 190 \pm 10)$ GPa. Aquest valor discrepa considerablement de l’obtingut a altres experiments (59 ± 5) GPa [39] i 360 GPa [263]. Els resultats teòrics abasten un valor de B_0 de 194 GPa [40] a 272 GPa [264]. A més a més, es troba una diferència en la descripció de l’estructura electrònica de l’anatasa: els càlculs LDA amb diferents bases [264, 41, 262] són consistents entre ells però difereixen dels resultats HF [265], a banda dels valors de *band gap*, a la zona de valència. Es troba controvèrsia en quan a la naturalesa de la transició, que resulta ser directa per a alguns autors i indirecta per a altres, en aquest últim cas prenent-se punts de la zona de Brillouin que no corresponen a una cel·la tetragonal simple. Donada la disparitat de resultats que apareixen a la literatura, és necessari dur a terme un estudi que clarifiqui tant aspectes relacionats amb l’estructura de bandes del material com el seu comportament davant la pressió.

Les superfícies de l’anatasa s’han estudiat experimentalment mitjançant tècniques de difracció d’electrons de baixa energia (LEED=Low-Energy Electron Diffraction), demostrant-se l’estabilitat de les superfícies (101) i (001) [266]. L’estructura electrònica de l’anatasa s’ha investigat també per tècniques XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), XPD (X-ray Photoelectron Diffraction) [267]. A nivell teòric, s’ha estudiat l’adsorció de xicotetes molècules en la superfície (101) per tècniques de dinàmica molecular [268]; l’adsorció d’aigua sobre la superfície (001) amb models de *cluster* i mètode SINDO1 [269]; adsorció d’aigua a les superfícies (101) i (001) mitjançant el formalisme DFT [270]. Un estudi de l’estructura i estabilitat de diverses superfícies aportarà una major informació sobre aquests sistemes. L’interès que suscita aquest material ha motivat l’estudi que es planteja en aquesta Tesi Doctoral. L’estructura del material *bulk*, l’estructura electrònica, la naturalesa de l’enllaç i el seu comportament amb la pressió constitueixen els primers objectius

a assolir. Posteriorment s'abordarà la caracterització de les seues superfícies, i la seua estabilitat.

8.1 Objectius

Els objectius concrets que es plantegen en aquest estudi són aquells reflexats a la pàgina 8:

1. Descripció de l'estructura geomètrica i electrònica del material *bulk*.
2. Anàlisi dels tipus d'enllaços a partir de la densitat electrònica en el marc de la Teoria AIM.
3. Estudi de l'efecte de la pressió en aquest material: paràmetres de cel·la, estructura electrònica, compressibilitat dels poliedres que componen l'estructura i enllaços entre àtoms.
4. Estudi de les seues superfícies (001), (100), (101), (110) i (111): estructura geomètrica, estabilitat relativa, relaxació de les més estables (001) i (101).
5. Comparació de resultats amb dades teòriques i experimentals disponibles.

8.2 Metodologia

Els càlculs s'han dut a terme amb el programa CRYSTAL98 [208], amb el mètode híbrid B3LYP [136, 137]. S'ha emprat la base 6-31G de Pople et al. [125] per als dos àtoms, modificada per a l'estudi de les superfícies ometent la funció de menor exponent de les tres que descriuen els orbitals sp del Ti, i fent l'exponent de la capa més externa 0.0480, amb els coeficients s i p 1.0. S'utilitzen models periòdics tri i bidimensionals per al cristall i les superfícies, respectivament.

Al cristall TiO_2 s'han optimitzat el paràmetres de cel·la i la posició de l'oxigen. Les superfícies s'han tallat a partir del *bulk* optimitzat, i s'han relaxat a continuació les capes atòmiques més externes.

Els resultats es presenten separatament per al cristall i les superfícies de l'anatasa. Els detalls dels procediments de càlcul es mostren a aquestes seccions.

8.3 Resultats

8.3.1 Material *bulk*.

8.3.1.1 Estructura

L'estructura anatasa presenta una cel·la unitat convencional tetragonal, com es mostra a la figura 8.1, i pertany al grup espacial $I4_1/amd$. Conté quatre unitats TiO_2 i es descriu mitjançant paràmetres de cel·la a i c i un paràmetre intern u , relacionat amb la posició de l'àtom d'oxigen. L'àtom de titani es troba a la posició $(0,0,0)$, i presenta coordinació de sis, mentre que l'oxigen, situat a $(0,0,u)$ presenta coordinació de tres.

Aquesta estructura es pot visualitzar en termes de poliedres. Així, els àtoms de titani són el centre d'octaedres distorsionats, que formen cadenes compartint arestes. Es poden trobar dues distàncies Ti-O: una que involucra els dos oxígens en posició apical $d_{\text{Ti-O}}^{\text{ap}}$, més llarga, i una segona associada als quatre oxígens en posició equatorial $d_{\text{Ti-O}}^{\text{eq}}$. Les distàncies entre els oxígens units per una aresta compartida $d_{\text{O-O}}^{\text{sh}}$ són més curtes que aquelles entre oxígens units per aquelles no compartides $d_{\text{O-O}}^{\text{ush}}$. Els oxígens equatorials no són coplanars. És possible expressar les distàncies interatòmiques en termes dels paràmetres de cel·la i el paràmetre intern u . A part dels octaedres ocupats per Ti, es troben octaedres buits en les posicions $(0,0,\frac{1}{2})$ i tetraedres buits a les posicions $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{8})$, que omplien completament l'espai.

La Taula 8.1 mostra els valors obtinguts per als paràmetres de cel·la i les distàncies de l'anatasa. S'observa un bon acord amb dades experimentals i teòriques, amb desviacions sempre inferiors al 5%.

Per tal de considerar els efectes de pressió, s'han dut a terme optimitzacions de a , c i u a valors fixos de volums un 12% per sobre i per sota el volum d'equilibri. Les optimitzacions es realitzaren mitjançant el mètode simplex, ja que les proves amb Powell donaven lloc a resultats similars amb un cost computacional major.

8.3.1.2 Estructura electrònica

Les figures 8.2 i 8.3 mostren l'estructura de bandes i la densitat d'estats projectada per a l'anatasa. L'estructura de bandes es fa en un camí típic per a composts tetragonals [146].

El valor de *band gap* és de 3.68 eV, 0.5 eV per damunt del valor experimental de 3.2 eV [272]. L'amplària de la part superior de la capa de valència és de 5.05 eV, d'acord amb resultats experimentals [261]. Es tracta d'un *band gap indirecte*, on el màxim de la banda de valència es troba a un punt pròxim a X $(0,0,0.44)$, i el mínim de la banda de conducció es troba a Γ $(0,0,0)$. En

	Experimental		Calculada	
	[271]	aquest treball	(PS-HF)[265]	(AE-LDA)[261]
a	3.785	3.7723	3.763	3.692
c	9.514	9.9285	9.851	9.471
c/a	2.513	2.632	2.618	2.566
u	0.208	0.2028	0.202	0.206
$d_{\text{Ti-O}}^{\text{ap}}$	1.978	2.013	1.995	1.948
$d_{\text{Ti-O}}^{\text{eq}}$	1.934	1.943	1.939	1.893
$d_{\text{O-O}}^{\text{eq}}$	2.793	2.827	2.824	2.740
$d_{\text{O-O}}^{\text{sh}}$	2.465	2.438	2.417	2.400
$d_{\text{O-O}}^{\text{jush}}$	3.040	3.117	3.099	3.002
2θ	156.16	152.09	157.56	152.1

Taula 8.1: Dades estructurals a pressió zero per a l'anatasa TiO_2 . Distàncies en Å i angles en graus. AE=*all electrons*. PS=*pseudo potential*

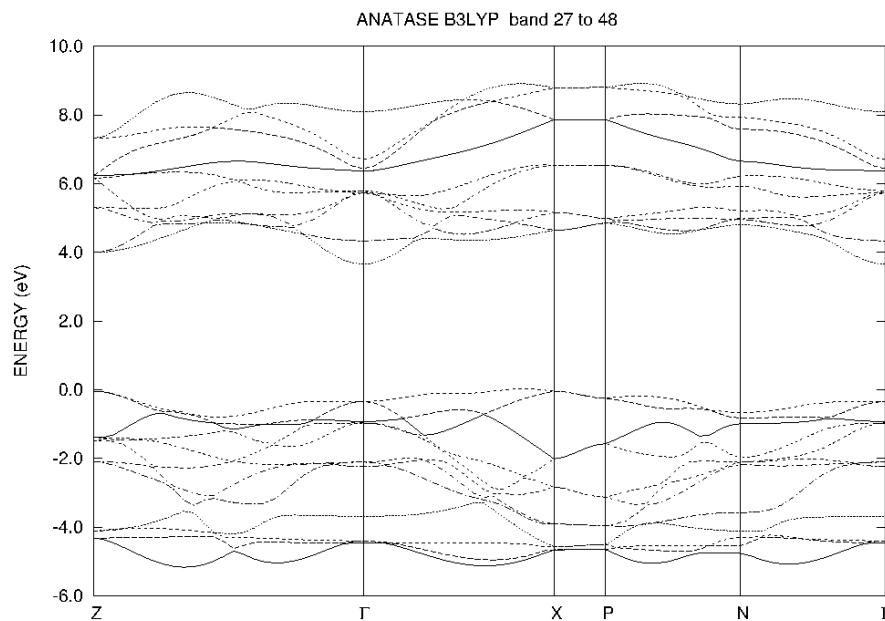


Figura 8.2: Estructura de bandes per a l'anatasa.

quan a la densitat d'estats, es troba una mescla de Ti i O a la part superior de la banda de valència. Aquest fet es pot interpretar com un possible caràcter parcial covalent de l'enllaç Ti-O. L'estructura electrònica no es veu pràcticament afectada per la pressió hidrostàtica.

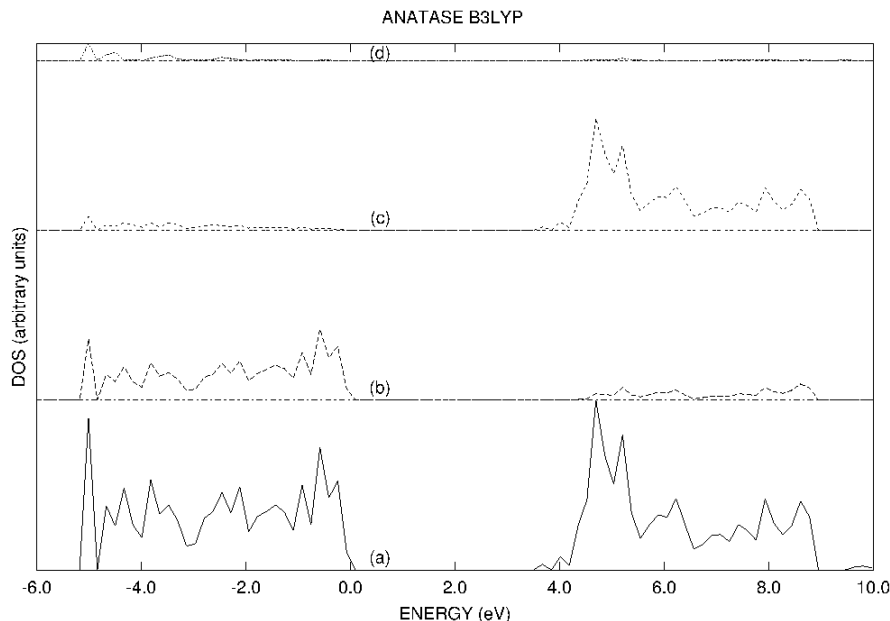


Figura 8.3: Densitat d'estats per a l'anatasa.

8.3.1.3 Anàlisi AIM

Els fonaments de la teoria AIM aplicada a sòlids iònics es troba a l'apartat 4.4. S'ha utilitzat el programa *critic* [211] per a la localització i classificació de punts crítics a l'estructura cristal·lina, així com per a la integració sobre els volums atòmics. Aquesta anàlisi troba tres tipus d'enllaços no equivalents a la geometria d'equilibri. Dos corresponen a les interaccions Ti-O apical i Ti-O equatorial. La tercera indica un enllaç covalent entre els oxígens que pertanyen a una aresta compartida del tetraedre centrat al Ti. Apareixen també quatre punts d'anells, un d'ells al centre de cada octaedre buit, i un punt de caixa. En total hi ha 96 punts crítics a cada cel·la unitat que compleixen la regla de Morse (equació 4.33 pàgina 79). Els enllaços Ti-O són polars, amb uns valors de densitat electrònica elevats per a tractar-se d'un compost iònic, amb un valor $\nabla^2\rho > 0$, com correspon per a interaccions de capa tancada amb deflexió de la densitat electrònica cap als nuclis. La interacció O-O presenta valors de ρ baixos i $\nabla^2\rho$ lleugerament positius, característics d'enllaços covalents a llarga distància. El TiO_2 és, d'acord amb aquesta anàlisi, un material intermediari entre iònic i covalent, la qual cosa coincideix amb la descripció que en dona el DOS.

Els ions presenten formes polièdriques: el Ti és un cub compacte distorsionat, i l'oxigen és molt major i irregular per omplir la resta de l'espai. Les

càrregues topològiques, 2.96 i -1.48 per a Ti i O, respectivament, són menors que els estats formals d'oxidació, recolzant així la idea de que es tracta d'un compost iònic amb una contribució covalent. La pressió hidrostàtica no modifica aquesta descripció.

8.3.1.4 Equació d'estat. Descomposició de la compressibilitat.

L'estratègia per a obtindre l'equació d'estat es detalla a la descripció del programa utilitzat, Gibbs 5.5. D'aquesta manera es calcula el *bulk modulus*, que dóna un valor de 200 GPa, en gran acord amb les dades experimentals obtingudes recentment per Arlt et al. [41].

L'aplicació de pressió a la cel·la unitat de l'anatasa produeix una disminució dels valors de a i c , i un augment del de u . És possible descompondre la compressibilitat total del cristall κ en compressibilitats lineals κ_a, κ_c , resultant que la de a és al voltant de tres vegades menor que la de c , és a dir, l'eix a és menys compressible que el c . Aquest resultat es pot racionalitzar si es descompon la cel·la unitat en els poliedres que la constitueixen (octaedres ocupats per Ti, octaedres buits i tetraedres buits). Els primers són menys compressibles, per contindre l'àtom de titani. Els octaedres buits presenten una compressibilitat pràcticament del doble que els ocupats, ja que no contenen cap àtom a l'interior. Açò explica la major compressibilitat de l'eix c , que és on es centren aquests poliedres. Per últim, els tetraedres buits presenten una compressibilitat molt similar a la del *bulk*. L'anàlisi de l'evolució de les distàncies amb la pressió proporciona resultats interessants: quan s'aplica pressió, la distància d_{O-O}^{sh} augmenta mentre que d_{O-O}^{ush} disminueix, ja que els quatre oxígens equatorials tendeixen a col·locar-se al mateix plànol amb el Ti.

La descomposició de la cel·la en ions en el marc de la teoria AIM permet una anàlisi de la compressibilitat d'aquests. Així, l'anió, que ocupa pràcticament el 80 % de la cel·la unitat, exhibeix major compressibilitat que el catió, i es deforma quan s'aplica pressió hidrostàtica.

Per una altra part, la temperatura no modifica significativament els valors de *bulk modulus*, que disminueix lleugerament (a una temperatura de 800 K $B_0 = 188.48$ GPa), ni la descripció dels enllaços.

Aquests resultats poden ser extrapolats a altres sistemes, podent-se predir el seu comportament amb la pressió hidrostàtica.

8.3.2 Superfícies

Les superfícies més exposades de l'anatasa són la (100) \equiv (010), (101) \equiv (011), (001), (110) i (111) [268, 267, 273, 274, 275], que es mostren a la figura 8.4.

8.3.2.1 Superfícies ideals

La superfície dominant en cristalites és la (101), tot i que també es troba la (001) [276, 277]. Depenent d'on es talla, les dues superfícies poden acabar en una capa d'àtoms de titani o d'oxigen. La superfície (101) ideal té forma de dents de serra, i es caracteritza per contindre parells d'ions insaturats: Ti pentacoordinat (Ti_{5c}) i O dicoordinat (O_{2c}) tenen una vacant de coordinació respecte a l'entorn al *bulk*. Aquesta superfície presenta també ions amb un entorn de coordinació com el del cristall, és a dir, Ti_{6c} i O_{3c} . La superfície (001) acabada en oxigen presenta titanis pentacoordinats, i oxigens tri- i dicoordinats, aquests últims formant cadenes en la direcció [100]. Aquesta superfície es similar a la de rutil (110), amb vacants de coordinació per al Ti, és autocompensada i estable. La superfície (100) \equiv (010) presenta Ti_{5c} , O_{3c} i O_{2c} tots ells al mateix plànol. Aquesta superfícies presenta "canals" en la direcció [100]. En quan a la superfície (110), aquesta presenta titanis amb un índex de coordinació de 4, i oxígens de 2, formant una superfície plana d'aspecte més homogeni que les anteriors. Els enllaços trencats respecte a l'entorn del *bulk* són dos i un, respectivament. La descripció de la superfície (111) és més complicada, i com al cas de les superfícies (101) i (001), pot tallar-se exposant àtoms de titani i oxigen. Quan es talla per la capa d'oxigen, com a la figura, s'obtenen índexs de coordinació de 3 i 4 per al titani, i 1 i 2 per a l'oxigen. La presència de O_{1c} es considera un artefacte del model, donada la seua inestabilitat.

L'estabilitat de les diferents superfícies s'avalua prenent l'energia per quatre unitats TiO_2 . L'ordre d'estabilitat queda:

$$(001) < (101) < (100) \ll (110) \lll (111)$$

d'acord amb previs estudis teòrics [278]. La diferència en energia de les superfícies (001) i (101) és als nostres càlculs de $130.99 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Per tal de confirmar la convergència de l'energia total respecte al gruix del model de *slab*, s'ha calculat l'energia superficial segons l'expressió 1.3.1.1, arribant-se a un model de gruix 3.4 \AA , 3.0 \AA , 3.8 \AA i 4.0 \AA respectivament per a les superfícies (001), (101), (100) i (110). Per a la superfície (111) s'ha considerat un gruix de 2.2 \AA per la seua inestabilitat. L'energia superficial, en ser l'energia en excés respecte al *bulk*, es pot prendre com una mesura de l'estabilitat de les superfícies, arribant-se a la mateixa conclusió que deriva de la comparació de les energies totals: les superfícies més estables són la (001) i la (101). L'anàlisi de les poblacions de Mulliken permet justificar també l'elecció del model, ja que es pren el model més senzill que presente càrregues

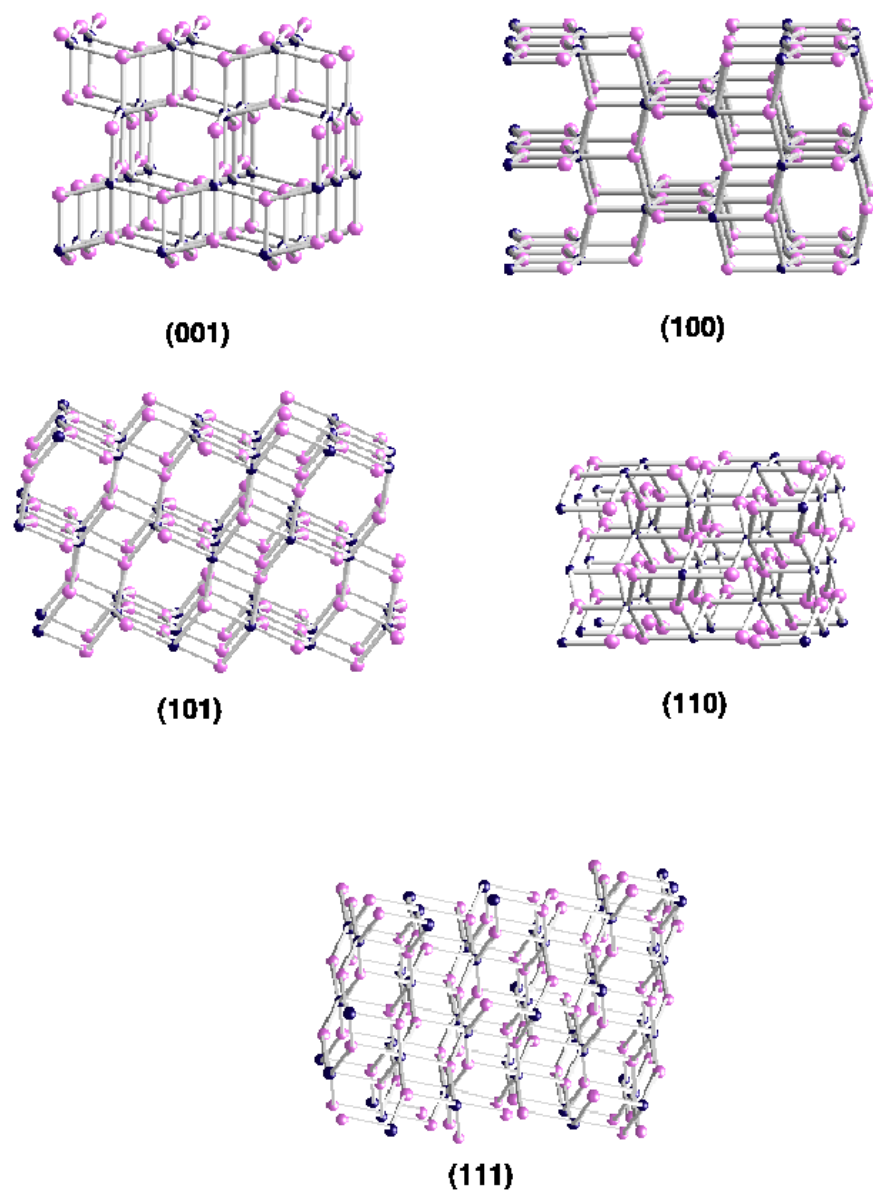


Figura 8.4: Superficies del TiO_2 en fase anatasa.

atòmiques més similars a les del cristall. Es troba que la superfície (001) presenta valors majors de càrregues de Mulliken per als àtoms superficials que la (101), podent-se considerar més iònica la primera.

8.3.2.2 Superfícies relaxades

S'ha analitzat l'efecte de la relaxació en les superfícies més estables (001) i (101). La capa d'àtoms de titani es relaxa en les direccions y ($[010]$ i $[\bar{1}0\bar{1}]$ per a les superfícies (001) i (101) respectivament) i z ($[001]$ i $[101]$ per a les superfícies (001) i (101), respectivament). La superfície (001) presenta un desplaçament respecte la posició de l'àtom a la superfície ideal Δy de 0.049, mentre que a l'eix z el desplaçament Δz és de -0.035 Å. Els valors per a la superfície (101) són de $\Delta y = -0.168$ i $\Delta z = -0.031$. La primera capa d'oxígens de cada model es deixa relaxar en les direccions x , y i z , éssent la desviació respecte els valors idela inferior a 0.0012 Å per a la direcció z . La superfície (001) presenta uns valors $\Delta y = -0.189$ i $\Delta z = 0.091$ Å, mentre que per a la superfície (101) són de $\Delta y = -0.056$ i $\Delta z = 0.010$ Å. Les dues superfícies experimenten una disminució d'energia superficial de 9.12 i 64.47 kJ mol⁻¹ per a la (001) i (101). La diferència en energia entre les dues queda reduïda a 20.49 kJ mol⁻¹, mantenint-se la (001) la més estable.

Els models contenen sis capes atòmiques amb dos unitats TiO₂ per cel·la unitat. La relaxació de la primera capa d'oxígens al llarg de la direcció x ($[100]$ i $[010]$ per a les superfícies (001) i (101) respectivament), és menor que 0.0012 Å per tant es deixa relaxar aquesta capa i la d'àtoms de titani en les direccions y i z . Els resultats donen desplaçaments moderats, sempre inferiors a 0.19 Å.

Conclusions i perspectives

“If it'n not true, it is very well invented”

Giordano Bruno

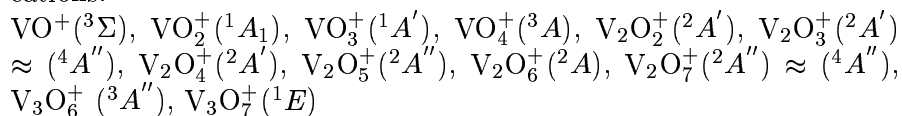
Les principals conclusions obtingudes dels estudis realitzats a la present Tesi Doctoral es presenten a continuació, separades en tres blocs: el primer dedicat a l'estudi dels *clusters* d'òxids de vanadi, el segon als sistemes d'adsorció sobre SnO₂ i a la interfase Cu/ZnO, i el darrer al sistema TiO₂ en fase anatasa. Una última part mostra les perspectives de futur en relació a les investigacions encetades.

Estudis teòrics de *clusters* V_xO_y⁺ i V_xO_y (x=1-4, y=1-10)

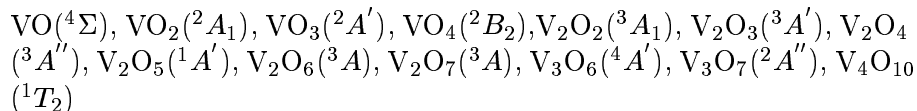
S'ha dut a terme un estudi estructural i electrònic dels sistemes V_xO_y⁺ i V_xO_y (x=1-4, y=1-10) mitjançant la metodologia híbrida B3LYP. Un estudi topològic de la densitat electrònica i la funció de localització electrònica ELF ha permès caracteritzar la naturalesa de l'enllaç a aquestes espècies. Les conclusions a què s'arriba en l'estudi dels *clusters* d'òxids de vanadi es resumeixen a continuació.

- el càlcul de l'estructura i estabilitat dels clusters de la família V_xO_y⁺ i V_xO_y (x=1-4, y=1-10) dona les següents espècies com les més estables:

– cations:



– neutres:



Apareixen tres rangs de distàncies vanadi-oxigen 1.50 Å, 1.70-1.80 Å i 2.00 Å, que caracteritzen tres interaccions diferents entre aquests àtoms. També es caracteritzen tres tipus diferents d'interacció entre

vanadi i unitats O_2 . Les espècies més estables, d'acord amb l'anàlisi dels canals de dissociació i de l'estabilitat front a la pèrdua d'oxigen molecular, són $VO^+(^3\Sigma)$, $VO(^4\Sigma)$, $VO_2(^2A_1)$, $VO_3(^2A')$, $O_2(^3\Sigma_g^-)$, i aquells catiònics i neutres d'estequiometria V_2O_4 , V_2O_5 , V_3O_6 , V_3O_7 i V_4O_{10} , d'acord amb resultats experimentals. En concret, aquells models amb cicles resulten més estables que els lineals.

- s'han predit l'espectre IR per a totes les espècies catiòniques i neutres, en estats electrònics fonamentals i excitats.
- respecte la naturalesa de l'enllaç, l'anàlisi basada en la teoria AIM i ELF caracteritza l'enllaç vanadi oxigen com bàsicament iònic, amb una certa contribució d'enllaç covalent. Es troba una correlació entre els valors de ρ , $\nabla\rho$ i η i la distància dels enllaços V-O. Els fragments O_2 poden interaccionar en diferent grau d'oxidació, presentant sempre un enllaç covalent entre els àtoms d'oxigen de la unitat O-O. Així, poden caracteritzar-se l'espècie O_2 molecular, O_2^- o superoxo i O_2^{2-} o peroxo.

Processos d'adsorció: sistemes CH_3OH/SnO_2 , O_2/SnO_2 i Cu/ZnO .

L'estudi dels sistemes d'adsorció s'ha realitzat en el marc de les metodologies HF i DFT-PWGGA (CH_3OH/SnO_2), així com l'híbrida B3LYP (O_2/SnO_2 , Cu/ZnO). El material SnO_2 ha sigut caracteritzat mitjançant pseudopotencials i una base optimitzada, mentre que el ZnO s'ha estudiat amb una base *all-electrons* 6-31G. Les conclusions de les investigacions realitzades en aquests sistemes es presenten a continuació.

- la geometria optimitzada i el *bulk modulus* calculats per al materials *bulk* SnO_2 i ZnO estan d'acord amb dades experimentals.
- l'anàlisi de l'estructura electrònica del SnO_2 permet classificar-lo com un material predominantment iònic, amb un *band gap* directe de 3.3 eV (segons B3LYP), en acord amb dades experimentals.
- la relaxació de la seua superfície (110), tant oxidada com reduïda, condueix a una estabilització de l'estructura, on els àtoms d'estany hexacoordinats (a l'oxidada) i tetracoordinats (a la reduïda), així com els oxígens tricoordinats experimenten un moviment cap a l'exterior del material, i els oxígens pont cap a l'interior.
- l'energia de formació d'una vacant d'oxigen és 3.9 eV.

- la quimisorció de CH_3OH es pot produir bé de forma molecular o dissociativa, en un rang estret d'energia per a recobriment $\theta = 1$ i $\theta = 1/2$. Els models barallats són el model M (adsorció molecular), D1 (trencament de l'enllaç O-H) i D2 (trencament de l'enllaç C-O). La dissociació pel trencament de l'enllaç C-O es veu afavorida a recobriment unitat per als càlculs HF i PWGGA, sent l'energia d'adsorció exotèrmica 177.4 i 189.5 kJmol^{-1} . Es manté aquest resultat a recobriment 0.5 per a HF, amb una energia d'adsorció de 250.0 kJmol^{-1} , mentre l'adsorció molecular i la dissociativa D2 estan pràcticament igual d'afavorides segons PWGGA (232.6 i 228.3 kJmol^{-1}).
- la molècula d'oxigen s'adsorbeix exotèmicament sobre els estanys tetra-coordinats a la superfície reduïda del SnO_2 . Té lloc una transferència de càrrega cap al fragment O_2 que corrobora la detecció experimental d'unitats O_2^{2-} . El model més estable d'adsorció implica la molècula de O_2 situada entre els estanys tetra-coordinats. No obstant això, l'anàlisi de la densitat d'estats mostra que aquest fet no correspon a la reconstrucció de la superfície oxidada.
- l'estructura electrònica del ZnO prediu un *band gap* de 3.2 eV, d'acord amb dades experimentals.
- la relaxació de la superfície (10 $\bar{1}$ 0) produeix un moviment cap a l'interior del material apreciable per als àtoms Zn i O.
- l'adsorció d'àtoms de Cu sobre les posicions de l'oxigen superficial està afavorida respecte a l'adsorció en posicions d'àtoms de zinc. En tot cas, es produeix una transferència de càrrega sobre els àtoms de zinc.

El sistema TiO_2 en fase anatasa. Equació d'estat i superfícies.

La investigació de les propietats estructurals, electròniques i d'enllaç del *bulk* TiO_2 en fase anatasa i les seues superfícies s'han dut a terme amb la metodologia B3LYP/6-31G. Les conclusions a què s'ha arribat s'indiquen a continuació.

- els paràmetres geomètrics optimitzats i el *bulk modulus* estan en raonable acord amb les dades experimentals de què es disposa. Aquesta estructura es pot interpretar com una cadena d'octaedres centrats a l'àtom de titani, enllaçats per compartició de quatre de les seues arestes. La resta de l'espai s'ompli amb octaedres i tetraedres buits.

- l'anàlisi de l'estructura de bandes i DOS del material cristal·lí, així com la descripció AIM prediu característiques iòniques i covalents a aquest compost. Apareixen dos tipus d'enllaços Ti-O i un O-O, que correspon als oxígens situats a les arestes compartides de l'octaedre TiO_6 .
- l'efecte de la pressió no afecta pràcticament l'estructura electrònica ni d'enllaços. Quan aquesta s'aplica, els poliedres es comprimeixen en diferents magnituds, sent els més compressibles els octaedres buits, seguits dels tetraedres i els octaedres ocupats. A escala atòmica, la compressió té lloc per deformació dels anions, mentre els cations es comporten com esferes incompressibles, ja que ocupen solament un 20% del volum.
- la superfície més estable al nivell de càlcul utilitzat és la (001), seguida per la (101), (100), (110) i (111).
- la relaxació de les superfícies més estables produeix desplaçaments apreciables dels àtoms de titani i oxigen en les direccions [010] i $[\bar{1}0\bar{1}]$, i les aproxima en energia.

Perspectives de futur

El desenvolupament de la present Tesi Doctoral ha permès, com no podia ser d'altra manera, conjugar algunes de les moltes i variades tècniques de què disposa actualment la Química Teòrica i Computacional per a l'anàlisi de propietats estructurals, electròniques i catalítiques de sistemes sòlids. Qualsevol dels sistemes estudiats pot servir de base a noves investigacions, recolzades en les dades que ací es recullen. En particular, s'han fet estudis preliminars sobre el sistema catalític $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ -anatasa, on es combinen els sistemes *cluster* d'òxids de vanadi i la superfície del TiO_2 en fase anatasa. Un altre estudi a abordar és el de la reactivitat química associada a determinades reaccions catalítiques que tenen lloc en els diferents sistemes. En particular s'ha plantejat estudiar la reactivitat dels *clusters* $\text{V}_x\text{O}_y^+/\text{V}_x\text{O}_y$ amb H_2O i molècules orgàniques de menut tamany. En tot cas, la Teoria AIM i l'anàlisi topològica de la ELF constitueixen nous enfocaments dels estudis de tot tipus de sistemes químics. És el nostre desig aprofundir en el coneixement dels sistemes sòlids fent ús de les tècniques més capdavanteres.

Apèndix A

A theoretical study on the structure, energetics and bonding of VO_x^+ and VO_x ($x=1-4$) systems [49]



26 January 2001

**CHEMICAL
PHYSICS
LETTERS**

Chemical Physics Letters 333 (2001) 493–503

www.elsevier.nl/locate/cplett

A theoretical study on the structure, energetics and bonding of VO_x^+ and VO_x ($x = 1-4$) systems

M. Calatayud^a, B. Silvi^b, J. Andrés^{a,*}, A. Beltrán^a

^a *Departament de Ciències Experimentals, Universitat Jaume I, P.O. Box 224, E-12080 Castelló, Spain*

^b *Laboratoire de Chimie Théorique, UMR 7616, Université Paris VI, 4 place Jussieu, 75005 Paris, France*

Received 25 July 2000; in final form 12 October 2000

Abstract

A B3LYP/6-31G⁺ study on geometrical, thermodynamic and electronic properties of the VO_x^+ and VO_x ($x = 1-4$) systems in the ground and some excited electronic states has been carried out to obtain the most stable structures, vibrational frequencies and reaction energies of the possible decomposition channels. The most energetically favorable conformations of VO_2^+ (1A_1) and VO_2 (2A_1) are bent structures while VO_3^+ (${}^1A'$) and VO_3 (${}^1A'$) arrangements have pyramidal geometries with C_s symmetry. VO_4^+ (3A) and VO_4 (2B_2) ground state render C_1 and C_{2v} symmetries, respectively. Electron localization function (ELF) has been used to discuss and analyze the nature of the bonding. © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Clusters of metal oxides have been subjected to extensive research because of their fundamental technological applications [1–6], providing a considerable challenge to state-of-the-art experimental and theoretical techniques. Due to their multiple-valence structures, transition metals can form oxide clusters in a variety of stoichiometries with different properties [7–13].

Much progress in this field has been made with the aid of beam techniques, which enable the synthesis and characterization of metal oxides of well-defined size. The recent experiments of Cas-

tleman et al. [14–18] have been devoted to studying the clusters belonging to the vanadium oxide family. These experimental studies open up the possibility to carry out a complementary theoretical analysis in order to interplay between theory and experiment. Our research program has long maintained an interest in the study of metal oxide clusters using quantum chemical procedures to shed light on their physical/chemical properties [19–21].

This work presents a quantum chemical investigation of the VO_x^+ and VO_x ($x = 1-4$) systems in order to determine their structures, vibrational frequencies and their dissociation energies, to understand their reactivity and to investigate the nature of bonding. The layout of this Letter is as follows. The next section is devoted to the description of the computational procedure together with a formulation of the electron localization function used to obtain the nature of the bonding.

* Corresponding author. Fax: +34-964-728066.
E-mail address: andres@exp.uji.es (J. Andrés).

In the following section, the results are reported and discussed. A short section of conclusions concludes the Letter.

2. Computational methods

Calculations were performed with the GAUSSIAN94 program package [22]. Molecular properties were studied in the framework of density functional theory using Becke's three-parameter hybrid functional [23,24]. Wavefunctions have been computed at the restricted HF or unrestricted HF levels and the 6-31G* basis set recently developed by Pople et al. [25] has been used. The nature of stationary points was established by calculating analytically and diagonalizing the matrix of the energy second derivatives.

Becke and Edgecombe [26] have proposed an electron localization function (ELF), which appears to be useful in describing the bonds in a rigorous way. Silvi and Savin [27] proposed a new classification of chemical bonds based on an alternative interpretation of the ELF. The ELF gradient field attractors are called localization attractors and divide themselves in three groups: core, valence bonding and non-bonding attractors. This theory allows the definition of shared- and unshared-electron interactions. Shared-electron interactions are characterized by polysynaptic (synaptic order ≥ 2) valence bonding attractors who lie between two (or more) core attractors.

We have adopted a nomenclature of attractors that has been previously defined by Savin et al. [28]. $C(X_i)$ denotes core attractors, where X_i represents the corresponding atom label. $V(X_i)$ and $V(X_i, Y_i)$ represent monosynaptic valence attractors (lone pairs) and disynaptic valence attractors, respectively.

The integration of the density over the basins has been performed with the TopMod program [29,30]; it provides an indication of the ratio of the total electron density involved in a particular bond, a particular lone pair region. However, a strong relative fluctuation of the basin population is related to an important electron delocalization. This topological partition of the electron density provides an alternative to the standard methods of

analysis of wavefunctions based on projection techniques.

3. Results and discussion

Structures of the different minima on potential energy surfaces for the VO_x^+ and VO_x ($x=1-4$) clusters and the atom numbering are displayed in Figs. 1 and 2, respectively. Other structures higher in energy have been localized although they are not discussed for simplicity. Transition states for VO_2^+ , VO_2 , VO_3^+ and VO_3 have also been characterized and take up part of a future report. The low lying spin states, i.e., singlet, doublet, triplet and quadruplet of a given model were considered in the calculations. Detailed discussion on the structural properties, relative stability, dissociation energies, vibrational frequency analysis and nature of the bonding based on the ELF is given in the following subsections.

3.1. Optimized geometries and energetics

An illustration of the reliability of the B3LYP/6-31G* scheme is provided by the calculated values of the equilibrium internuclear distances r_e , harmonic stretching frequencies ω_e , and dissociation energies D_e of the O_2 and VO molecules in their ground states. The experimental values [31] being given in parentheses, one finds $r_e = 1.214$ (1.207) Å, $\omega_e = 1658.78$ (1580.36) cm^{-1} and $D_e = 5.28$ (5.08) eV for O_2 ($^3\Sigma_g^-$) and $r_e = 1.569$ (1.589) Å, $\omega_e = 1116.39$ (1011) cm^{-1} and $D_0 = 6.88$ (6.44±0.20) eV for VO ($^4\Sigma^-$), the BSSE corrected values of D_e for O_2 ($^3\Sigma_g^-$) and D_0 for VO ($^4\Sigma^-$) are = 5.26 and 6.27 eV, respectively. These results are similar to theoretical calculations carried out by Bauschlicher and Maitre [32] and Knight et al. [33] using more demanding computing levels.

The VO^+ cation presents two minima in the singlet and triplet electronic states: VO^+ ($^1\Delta$) and VO^+ ($^3\Sigma$), the latter being more stable than the former, 26.35 kcal mol $^{-1}$. The first excited state of VO is doublet, VO ($^2\Sigma$), being 12.53 kcal mol $^{-1}$ more unstable than VO ($^4\Sigma^-$).

Both VO_2^+ and VO_2 clusters present angular arrangements; the corresponding ground elec-

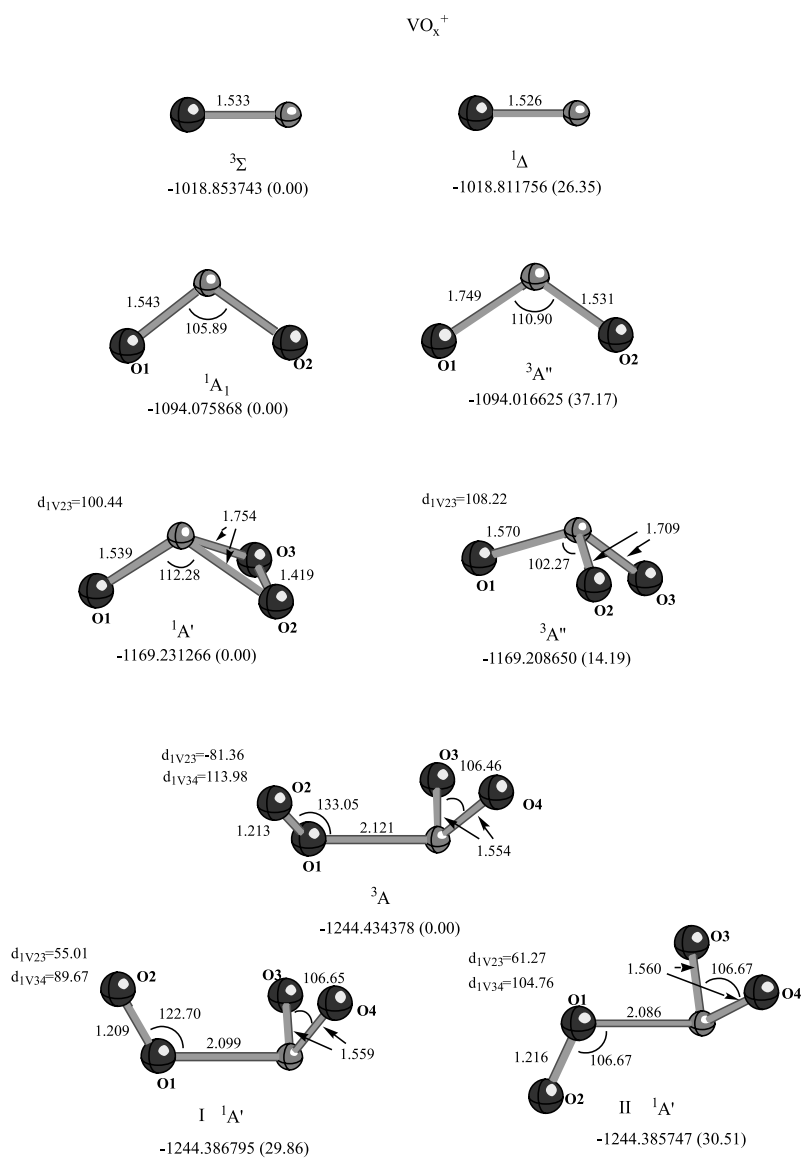


Fig. 1. Geometrical parameters (distances in Å and bond angles in degrees), total energy (a.u.) and relative energy (kcal mol^{-1}) in parentheses, for VO_x^+ systems ($x = 1-4$) in different electronic states.

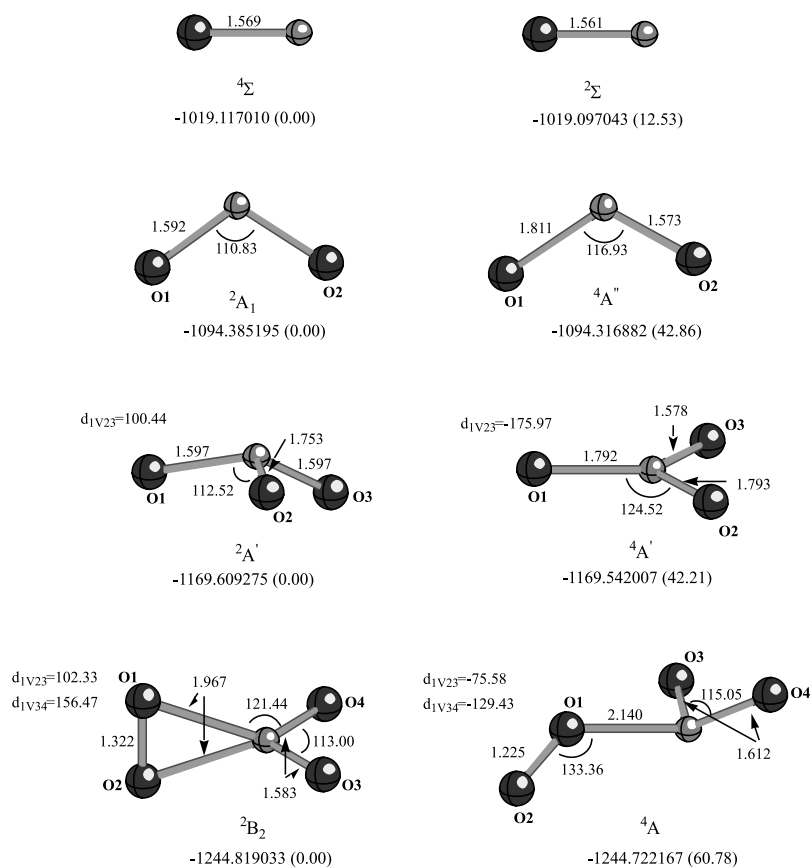
VO_x

Fig. 2. Geometrical parameters (distances in Å and bond angles in degrees), total energy (a.u.) and relative energy (kcal mol⁻¹) in parentheses, for VO_x systems in different electronic states.

tronic states are symmetric while the excited states lose the symmetry, increasing one V–O distance around 0.2 Å and slightly decreasing the other V–O distance 0.02 Å while the value of the O–V–O angle increases around 5°. VO₂⁺(³A'') is 37.17 kcal mol⁻¹ higher in energy than VO₂⁺(¹A₁).

The neutral species VO₂ (C_{2v}) is found symmetric in its ²A₁ ground state, having a V–O bond length of 1.592 Å and a bond angle of 110.83°.

Knight et al. [33] have found a V–O distance and a bond angle of 1.592 Å and 110.5°, respectively by the CASSCF computing method; however, Chertihin et al. [34] found that the ground state is ²B₁ with a V–O distance of 1.612 Å and angle of 121° using the B3LYP/6-311+G* level. In order to explain this theoretical dichotomy, we have calculated the energy profiles as a function of the O–V–O bond angle for both electronic states, ²A₁

and 2B_1 at the UB3LYP/6-31G* level. An analysis of the results depicted in Fig. 3 renders that the relative energies between both curves are very small, 1.5 kcal mol $^{-1}$ at the corresponding equilibrium distances; both electronic states could be considered as degenerate. There is a crossing point of both electronic states around 121°. Therefore, below this value of bond angle, 2A_1 is the ground state. An opposite behavior is found for larger values of this bond angle, 2B_1 is energetically favored and this analysis justifies the results reported by Chertihin et al. [34].

Quadruplet ${}^4A''$ has C_s symmetry and distances of 1.573 and 1.811 Å, and a bond angle of 116.93°. It is 42.86 kcal mol $^{-1}$ more energetic than the doublet ground electronic state.

VO_3^+ has a pyramidal geometry with C_s symmetry. The most energetically favorable arrangement is an electronic state ${}^1A'$ with two different

V–O distances: 1.539 Å (V–O1) and 1.755 Å (V–O2 and V–O3), and angles of 112.28° (O1–V–O2 and O1–V–O3) and 47.72° (O2–V–O3). The distance O2–O3 is 1.419 Å; this suggests that the present species is formed by a VO^+ fragment and a perturbed O_2 molecule. The triplet C_s electronic state ${}^3A''$ has distances of 1.570 Å (V–O1) and 1.709 Å (V–O2 and V–O3) and angles of 102.27° (O1–V–O2 and O1–V–O3). In this case the distance O2–O3 is 2.806 Å. This structure is 14.19 kcal mol $^{-1}$ more energetic than the singlet ground state.

For VO_3 , the most stable structure corresponds to a ${}^2A'$ state with pyramidal geometry. It has two different V–O distances, 1.597 Å (V–O1 and V–O3) and 1.755 Å (V–O2), and angles of 112.52° (O1–V–O2 and O1–V–O3). The excited state, ${}^4A'$, is quasi-planar and has the following V–O distances: 1.792 Å (V–O1), 1.793 Å (V–O2) and 1.578 Å

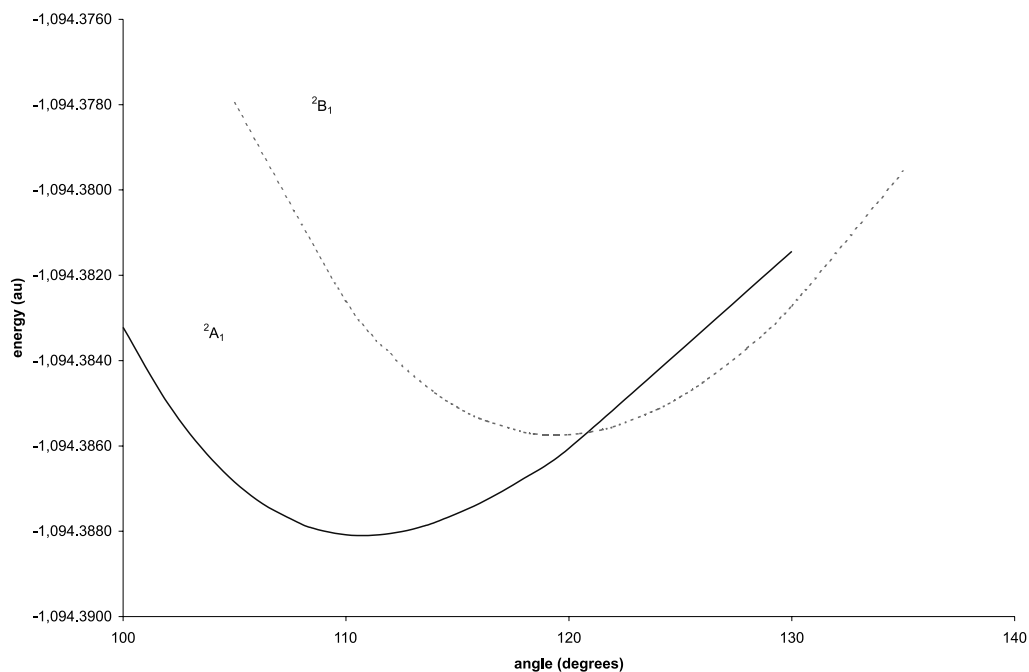


Fig. 3. Energy profiles (a.u.) for the electronic states 2A_1 and 2B_1 in VO_2 (solid line and dashed line, respectively) vs the bond angle value in degrees.

(V–O3). Bond angles are of 124.52° (O1–V–O2) and 117.70° (O1–V–O3 and O2–V–O3). This state is 42.21 kcal mol⁻¹ less stable than the doublet. Knight et al. [33] assign an anisotropic octet in their ESR experiments to the previously unreported VO₃ radical. They carry out theoretical calculations considering a planar geometry with point group C_{2v}, with distances of 1.576 Å (V–O1) and 1.677 Å (V–O2 and V–O3), and bond angles of 124.7° (O1–V–O2) and 110.6° (O1–V–O3). The calculated electronic state is ²B₂.

The most stable VO₄⁺ model possesses no symmetry and its electronic state is ³A. It is formed by a VO₂ fragment with V–O distances of 1.554 Å and O–V–O bond angle of 106.46°, and an O₂ fragment with O–O distance of 1.213 Å. The vanadium atom and the fragment are separated by 2.121 Å, and the O2–O1–V angle is 133.05°.

There are two singlet ¹A' compounds, both with C_s symmetry. One has the same structure as the triplet: a VO₂ fragment with V–O distances of 1.560 Å and a bond angle of 106.67°, and an O₂ fragment with O–O distance of 1.216 Å, a V–O1 distance of 2.086 Å, and an O2–O1–V angle of 106.67°. It has a relative energy of 30.51 kcal mol⁻¹. The other triplet ¹A' corresponds to the *cis* structure of the first, with V–O bonds of the VO₂ unit being 1.559 Å, and O–O in the O₂ unit 1.209 Å. O3–V–O4 bond angle in the VO₂ unit, and O2–O1–V angle are 106.65° and 122.70°, respectively. This structure is 0.65 kcal mol⁻¹ more stable than the *trans* structure described above.

For VO₄, the most energetically favorable arrangement is the singlet ²B₂ model, with C_{2v} symmetry. It is composed of a VO₂ unit with V–O distance 1.583 Å and bond angle 113.00°, and an O₂ unit with the two oxygens at 1.967 Å from the vanadium atom. The O2–V–O1 angle is 39.27°, and the O–O distance is 1.322 Å. A quadruplet ⁴A asymmetric electronic state has been located 60.78 kcal mol⁻¹ higher in energy with a VO₂ fragment (V–O distances of 1.612 Å and bond angle 115.05°) and an O₂ fragment (O–O distance of 1.225 Å, V–O1 distance 2.140 Å, O2–O1–V angle of 133.36°, respectively).

The present theoretical calculations coincide with the proposal of Castleman Jr. et al. [14]. These authors postulate that the clusters with a

higher content of oxygen, such as VO₃⁺ and VO₄⁺ systems, are the VO⁺ and VO₂⁺ clusters with molecular oxygen attached. Geometries and dissociation energies (see Table 1) suggest that these compounds are smaller clusters with O₂ adsorbed.

Three different distances are found in these clusters, 1.5, 1.7 and 2.0 Å, approximately. This points out three different kinds of bonding, with the lowest values corresponding to strong interaction and the 2.0 value assigned to the interaction between VO₂ and O₂ fragments, according to the geometrical analysis.

The dissociation or fragmentation energy has been evaluated as the difference of the total electronic energy of the cluster and the total electronic energy of the corresponding dissociation channels, and is reported in Table 1. The results point out that the stability and the dissociation energies are dependent on the corresponding dissociation channels. The reactive channels that render

Table 1
Dissociation energies (eV) for the different fragmentation channels

Dissociation channel	Energy (eV)
VO ₂ ⁺ (¹ A ₁) → VO ⁺ (³ Σ) + O (³ P ₂)	4.39
VO ₂ ⁺ (³ A'') → VO ⁺ (³ Σ) + O (³ P ₂)	2.78
VO ₂ (² A ₁) → VO (⁴ Σ) + O (³ P ₂)	5.65
VO ₂ (⁴ A'') → VO (⁴ Σ) + O (³ P ₂)	3.79
VO ₃ ⁺ (¹ A') → VO ⁺ (³ Σ) + O ₂ (³ Σ _g)	1.56
VO ₃ ⁺ (¹ A') → VO ₂ ⁺ (¹ A ₁) + O (³ P ₂)	2.58
VO ₃ ⁺ (³ A'') → VO ⁺ (³ Σ) + O ₂ (³ Σ _g)	0.95
VO ₃ ⁺ (³ A'') → VO ₂ ⁺ (¹ A ₁) + O (³ P ₂)	1.96
VO ₃ (² A') → VO (⁴ Σ) + O ₂ (³ Σ _g)	4.69
VO ₃ (² A') → VO ₂ (² A ₁) + O (³ P ₂)	4.45
VO ₃ (⁴ A') → VO (⁴ Σ) + O ₂ (³ Σ _g)	2.86
VO ₃ (⁴ A') → VO ₂ (² A ₁) + O (³ P ₂)	2.62
VO ₄ ⁺ (¹ A') → VO ⁺ (³ Σ) + O ₂ (³ Σ _g) + O (³ P ₂)	4.12
VO ₄ ⁺ (¹ A') → VO ₂ ⁺ (¹ A ₁) + O ₂ (³ Σ _g)	-0.28
VO ₄ ⁺ (¹ A') → VO ₃ ⁺ (¹ A') + O (³ P ₂)	2.55
VO ₄ ⁺ (³ A) → VO ⁺ (³ Σ) + O ₂ (³ Σ _g) + O (³ P ₂)	5.44
VO ₄ ⁺ (³ A) → VO ₂ ⁺ (¹ A ₁) + O ₂ (³ Σ _g)	1.05
VO ₄ ⁺ (³ A) → VO ₃ ⁺ (¹ A') + O (³ P ₂)	3.88
VO ₄ (² B ₂) → VO (⁴ Σ) + O ₂ (³ Σ _g) + O (³ P ₂)	8.74
VO ₄ (² B ₂) → VO ₂ (² A ₁) + O ₂ (³ Σ _g)	3.10
VO ₄ (² B ₂) → VO ₃ (² A') + O (³ P ₂)	4.06
VO ₄ (⁴ A) → VO (⁴ Σ) + O ₂ (³ Σ _g) + O (³ P ₂)	6.11
VO ₄ (⁴ A) → VO ₂ (² A ₁) + O ₂ (³ Σ _g)	0.46
VO ₄ (⁴ A) → VO ₃ (² A') + O (³ P ₂)	1.42

VO^+ ($^3\Sigma$), VO_2^+ ($^1\text{A}_1$) and O_2 ($^3\Sigma_g$) as fragmentation products present the lowest values (the least endothermic and even one exothermic) of the dissociation energies. Thus, it would be reasonable to conclude that these clusters should be stable systems, being the building blocks of the different clusters.

Important information can be obtained from the relative trends in the ionization potentials (IP). The results show that the IP values decrease in the order for neutral clusters VO_4 ($^2\text{B}_2$) > VO_3 ($^2\text{A}'$) > VO_2 ($^2\text{A}_1$) > VO ($^4\Sigma$), being 10.47, 10.29, 8.42 and 7.16 eV, respectively. Neutral clusters with a larger number of oxygen atoms have a higher value of IP.

3.2. Vibrational frequency analysis

A vibrational study has been carried out. The frequencies calculated at the harmonic level and the corresponding intensities are listed in Table 2. The vibrational frequencies decrease in passing from the cationic system to the neutral, except for the VO_4^+ and VO_4 systems.

For VO_2^+ and VO_2 ground states, band assignment is as follows: the lowest value of frequency is associated with the bending vibration (A_1 normal mode), the next is the asymmetric stretch (B_2 mode) and the highest frequency corresponds to the symmetric A_1 normal mode. Excited electronic states have a low frequency vibration associated with a bending mode, an intermediate frequency associated with the V–O1 bond stretching, and a high frequency associated with the stretching of the V–O2 bond. We conclude that the V–O2 bond is weaker (and longer) than the V–O1.

VO_3^+ ground state $^1\text{A}'$ has bending vibrations associated with the lowest values of frequencies: the 632.99 and 686.47 cm^{-1} values are assigned to the symmetric and antisymmetric stretching of the O2–V–O3 unit; the 1039.99 cm^{-1} vibration corresponds to the O–O stretching, and the 1178.16 cm^{-1} band to the V–O1 bond stretching, close to the VO^+ ($^3\Sigma$) vibration at 1184.01 cm^{-1} . The value of the O–O stretching frequency is lower in VO_3^+ than in the O_2 molecule. Therefore, the comparison of the frequency values of VO_3^+ with those of the VO^+ and O_2 fragments is not conclusive, in

Table 2
Vibrational frequency values (cm^{-1}) and the corresponding intensities in parentheses

	Frequency (cm^{-1})
VO^+ ($^1\Sigma$)	1218.47
VO^+ ($^3\Sigma$)	1184.01
VO ($^2\Sigma$)	1153.73
VO ($^4\Sigma$)	1116.39
VO_2^+ ($^1\text{A}_1$)	466.02 (3.97); 1154.76 (100); 1187.11 (13.31)
VO_2^+ ($^3\text{A}'$)	226.87 (25.04); 689.90 (79.16); 1170.75 (100)
VO_2 ($^2\text{A}_1$)	303.01 (7.25); 1060.96 (100); 1074.59 (48.31)
VO_2 ($^4\text{A}'$)	189.81 (2.49); 596.74 (67.27); 1084.19 (100)
VO_3^+ ($^1\text{A}'$)	224.01 (8.98); 308.20 (13.38); 632.99 (7.15); 686.47 (10.92); 1039.99 (42.16); 1178.16 (100)
VO_3^+ ($^3\text{A}'$)	209.74 (66.08); 235.39 (8.63); 236.35 (9.63); 664.93 (9.85); 686.45 (100); 974.57 (32.49)
VO_3 ($^2\text{A}'$)	157.09 (45.80); 227.20 (2.16); 335.92 (6.10); 638.21 (9.34); 1011.66 (100); 1022.91 (8.84)
VO_3 ($^4\text{A}'$)	59.07 (45.77); 177.68 (11.91); 231.78 (7.79); 638.07 (15.26); 706.72 (96.92); 1072.37 (100)
I VO_4^+ ($^1\text{A}'$)	57.16 (2.44); 64.68 (11.15); 146.30 (16.65); 166.13 (0.36); 410.76 (2.79); 438.32 (0.98); 1100.14 (100); 1136.74 (9.04); 1558.61 (54.05)
II VO_4^+ ($^1\text{A}'$)	50.34 (2.42); 121.19 (18.29); 122.83 (0.57); 259.00 (4.47); 318.87 (8.43); 438.35 (2.70); 1109.90 (100); 1142.28 (12.31); 1593.35 (42.37)
VO_4^+ (^3A)	45.75 (2.75); 91.43 (7.78); 142.83 (8.45); 198.18 (10.53); 311.77 (24.48); 451.67 (4.85); 1132.98 (100); 1156.48 (19.28); 1624.98 (14.23)
VO_4 ($^2\text{B}_2$)	147.49 (29.46); 191.22 (2.12); 226.88 (0.00); 344.15 (0.05); 544.21 (2.70); 565.10 (10.28); 1106.48 (35.84); 1117.71 (100); 1215.70 (20.12)
VO_4 (^4A)	48.70 (0.81); 84.58 (9.87); 122.60 (0.79); 125.64 (0.36); 279.39 (3.77); 315.03 (1.16); 903.54 (32.02); 1034.82 (9.79); 1506.46 (100)

spite of the VO and O–O distance. Triplet VO_3^+ lowest frequencies correspond to bending vibrations; 664.93 and 686.45 cm^{-1} are associated with the symmetric and antisymmetric O2–V–O3 stretching vibrations; 974.57 cm^{-1} is assigned to the V–O1 bond stretching. VO_3 ground state has a low frequency band associated with an umbrella vibration; the next values correspond to bending modes; 638.21 cm^{-1} vibration is assigned to the V–O2 bond stretching; the highest values are assigned to the asymmetric and symmetric bond stretching of the O1–V–O3 fragment. Quadruplet $^4\text{A}'$ VO_3 assignments are the following: the lowest value corresponds to the umbrella vibration, the next to bending modes, 638.07 and 706.68 cm^{-1} to the symmetric and antisymmetric O1–V–O2 fragment stretching vibration, respectively and 1072.37 cm^{-1} to the V–O3 bond stretching.

VO_4^+ structures present similar values of frequency. The lowest values are assigned to dihedral angles and bending modes, while values over 1100 cm^{-1} are associated to antisymmetric and symmetric O3–V–O4 bond stretching. Values about 1600 cm^{-1} are associated with the O–O bond stretching. We can consider, then, the VO_4^+ cluster as a VO_2^+ unit plus an O_2 unit in relation to the frequency analysis.

For VO_4 structures, we find the ground state frequencies assigned as follows: the lowest correspond to bending modes; 1106.48 and 1117.71 cm^{-1} are associated with the symmetric and antisymmetric bending of the O3–V–O4 fragment; the highest 1215.70 cm^{-1} is associated with the O–O stretching. This corresponds to a perturbed O_2 unit with a frequency lower than the isolated O_2 and a bond length higher (1.322 Å compared with the calculated 1.214 Å). The excited ^4A state shows a frequency assignment analogous to the VO_4^+ systems, with low values for the dihedral angles and bending modes, values around 1000 cm^{-1} associated with the antisymmetric and symmetric bending modes, respectively, and the 1506.46 cm^{-1} value related to the O–O bond stretching. We can understand these compounds as VO_2 and O_2 units interacting.

3.3. Mulliken population, oxidation states and topological analysis

Some interesting observations emerge from the Mulliken populations. Net atomic charges and spin densities are listed in Table 3. A Mulliken charge analysis shows that the vanadium atom has a positive net atomic charge oscillating between

Table 3
Mulliken net atomic charges (a.u.) and spin densities in parentheses

	Atom (see Figs. 1 and 2)				
	O1	V	O2	O3	O4
VO^+ ($^1\Delta$)	−0.33	+1.33			
VO^+ ($^3\Sigma$)	−0.33 (−0.31)	+1.33 (2.31)			
VO ($^2\Sigma$)	−0.51 (−0.04)	+0.51 (1.04)			
VO ($^4\Sigma$)	−0.51 (−0.28)	+0.51 (3.28)			
VO_2^+ ($^1\text{A}_1$)	−0.26	+1.52	−0.26		
VO_2^+ ($^3\text{A}'$)	−0.25 (1.04)	+1.50 (0.90)	−0.25 (0.06)		
VO_2 ($^2\text{A}_1$)	−0.52 (−0.07)	+1.04 (1.14)	−0.52 (−0.07)		
VO_2 ($^4\text{A}'$)	−0.42 (0.93)	+0.90 (2.08)	−0.48 (−0.01)		
VO_3^+ ($^1\text{A}_1$)	−0.23	+1.53	−0.15	−0.15	
VO_3^+ ($^3\text{A}'$)	−0.17 (0.61)	+1.51 (−0.62)	−0.17 (1.00)	−0.17 (1.00)	
VO_3 ($^2\text{A}'$)	−0.46 (0.16)	+1.30 (−0.25)	−0.38 (0.91)	−0.46 (0.17)	
VO_3 ($^4\text{A}'$)	−0.39 (0.97)	+1.21 (0.88)	−0.39 (0.97)	−0.43 (0.17)	
I VO_4^+ ($^1\text{A}'$)	+0.01	+1.41	+0.14	−0.28	−0.28
II VO_4^+ ($^1\text{A}'$)	−0.03	+1.42	+0.20	−0.29	−0.29
VO_4^+ (^3A)	−0.08 (0.76)	+1.42 (−0.02)	+0.23 (1.19)	−0.28 (0.05)	−0.29 (0.01)
VO_4 ($^2\text{B}_2$)	−0.19 (0.52)	+1.30 (−0.07)	−0.19 (0.52)	−0.46 (0.01)	−0.46 (0.01)
VO_4 (^4A)	−0.08 (0.82)	+1.07 (1.01)	+0.07 (1.05)	−0.53 (0.05)	−0.53 (0.05)

0.90 and 1.52 a.u., and cationic and neutral systems show similar values. Oxygen atoms are negatively charged except for VO_4^+ (${}^1\text{A}'$) (O₁ and O₃), VO_4^+ (${}^3\text{A}$) and VO_4 (${}^4\text{A}$) (O₃).

A spin density analysis shows that the vanadium atom possesses the larger value in the small clusters, except for the VO_2^+ (${}^3\text{A}''$) system, in which an oxygen atom has 1.04 a.u. compared with the 0.90 a.u. of the vanadium atom. The values obtained for the rest of the systems show the spin density located on oxygen atoms, mainly on the O–O fragment. This fact agrees with the idea that VO_3 and VO_4 cationic and neutral structures are composed of a VO_x ($x=1-2$) and an O_2 unit.

We emphasize that the partitioning of the charge density among individual atoms is arbitrary and, in Mulliken analysis, depends on the local basis functions used. In this case, the basis set is the same in all calculations and therefore this analysis provides a reasonable measure of charge redistribution.

The atomic charges calculated within the “Atoms in Molecules” (AIM) theory framework [35] are reported in Table 4. They present parallel trends to the Mulliken ones, though their absolute values are slightly larger than their Mulliken counterparts. As a general rule, the electron transfer towards oxygen is less than $1e^-$ whereas the vanadium electron loss is less than 2. The values of the net charges are consistent with the pictures that emerge from the geometries. On the one hand VO_3^+ appears to be an assembly of VO^+ with O_2 involving a noticeable charge transfer, namely $0.44e^-$ toward the latter fragment, whereas

VO_3 can be characterized as a charge transfer complex of VO_2 with an oxygen atom. On the other hand, VO_4^+ and VO_4 clearly result from the interaction of a dioxygen molecule with VO_2^+ and VO_2 , respectively. In the VO_4^+ cation there is almost no charge transfer between the two moieties.

The formal oxidation states of vanadium and oxygen atoms (values in parentheses) can emerge from an analysis of the present results for each system. VO^+ (${}^3\Sigma$) ground state has V (+3) and O (–2), with spin density located on the vanadium atom (see Table 3), and the excited state VO^+ (${}^1\Sigma$) has the same oxidation state for both atoms. VO (${}^4\Sigma$) and excited VO (${}^2\Sigma$) states possess a V (+2) and an O (–2) with spin density on the vanadium atom. VO_2^+ (${}^1\text{A}_1$) ground state has a V (+5) and two O (–2), while for the VO_2^+ (${}^3\text{A}''$) excited state, the symmetry disappears yielding V (+4) and O (–1) with the spin density on these atoms. VO_2 (${}^2\text{A}_1$) ground and VO_2 (${}^4\text{A}''$) excited states exhibit the same behavior, a V (+4) and two O (–2) are found in the doublet state, with spin density on the vanadium atom, while a V (+3), O (–1) and O (–2) are found in the quadruplet state, with approximately two unpaired electrons on the vanadium atom and one on the O (–1) atom. Clusters rich in oxygen should have oxygen atoms in the (–1) oxidation state, otherwise oxidation states higher than +5 would be found for vanadium. For the VO_3^+ (${}^1\text{A}'$) ground state, the VO^+ moiety with V (+5) and O (–2) oxidation states interact with an O_2^- fragment. For the VO_3^+ (${}^3\text{A}''$) excited state, an O₂–O₃ breaking bond takes place and two O (–1) connected to the V (+5) are found. The VO_3 (${}^2\text{A}'$)

Table 4
Bader charges on atoms for the most stable species

	Atom (see Figs. 1 and 2)				
	O1	V	O2	O3	O4
VO^+ (${}^3\Sigma$)	–0.58	+1.58			
VO (${}^4\Sigma$)	–0.88	+0.88			
VO_2^+ (${}^1\text{A}_1$)	–0.50	+2.00	–0.50		
VO_2 (${}^2\text{A}_1$)	–0.85	+1.70	–0.85		
VO_3^+ (${}^1\text{A}'$)	–0.42	+1.98	–0.22	–0.22	
VO_3 (${}^2\text{A}'$)	–0.71	+1.99	–0.57	–0.71	
VO_4^+ (${}^3\text{A}$)	–0.15	+1.98	+0.24	–0.53	–0.54
VO_4 (${}^2\text{B}_2$)	–0.31	+1.95	–0.17	–0.73	–0.73

Table 5
Localization populations, atomic basins contributions to localization population ($\sum X$ means contribution atom labeled by X) and localization basins contribution to $\langle S_z \rangle$ for VO_4^+ , VO_2^+ and O_2^a

C(V)	VO_4^+	VO_2^+	O_2
C(O)	20.37	20.45	
V(V, O3)	2.12	2.13	2.13
V(V, O3) V	6.70	6.64	
V(O1)	0.28	0.25	
V(O2)	5.54		5.31
V(O1, O2)	5.10		5.31
$\langle S_z \rangle$ (V(O1))	1.04		1.10
$\langle S_z \rangle$ (V(O2))	0.36		0.46
	0.54		0.46

^aIn VO_4^+ , O3 and O4 are symmetrically equivalent.

ground state corresponds to a V (+5), two O (−2) and one O (−1), while the excited VO_3 ($^4A'$) possesses a V (+4), two O (−1) and a O (−2), with unpaired electrons on V (+4) and O (−1) atoms. VO_4^+ (3A) has an VO_2^+ unit with V (+5) and O (−2), and an O_2 molecule attached, the spin density being on these oxygen atoms; VO_4^+ ($^1A'$) excited states follow a similar trend. VO_4 (2B_2) has two O (−2) atoms belonging to the VO_2 unit and a vanadium atom having a +5 oxidation state, and an O_2^- unit with spin density on these atoms. The VO_4 (4A) excited state involves a VO_2 unit with V (+4) and O (−2) and an O_2 molecule attached. The V–O3 and V–O4 bonds are slightly longer with respect to the doublet state, probably due to the fact that the vanadium atom is V (+4) instead of V (+5).

The ELF analysis is illustrated by the VO_4^+ example. The basin populations and basin contributions to $\langle S_z \rangle$ of VO_4^+ , VO_2^+ and O_2 are given in Table 5. The corresponding V(V, O) valence basins of VO_4^+ and VO_2^+ have almost identical populations, the differences being less than $0.1e^-$. The contributions of the vanadium and oxygen atomic basins (in the sense of AIM) show that the V–O bond is mostly ionic, the vanadium contribution to the V(V, O) basin population being less than 5%, however, one might consider this basin as being disynaptic since this contribution amounts to a quarter of an electron, moreover the covariance between this basin and the vana-

dium core basin which is an indicator of electron delocalization is abnormally large, i.e., ~ 1.0 , for a purely ionic bond. The polarization of the dioxygen moiety by the VO_2^+ cation gives rise to a difference of $0.44e^-$ between the two lone pair basins V(O1) and V(O2), the nearest to the cation bearing the largest population. The V(O1, O2) populations are very similar in both VO_4^+ and O_2 . Note that the average of the basins V(O1) and V(O2) in VO_4^+ almost coincides with the dioxygen value. The spin density is essentially localized in the dioxygen lone pairs. These results give additional support to the interpretation of the VO_4^+ structure in terms of $\text{VO}_2^+ + \text{O}_2$ deduced from the AIM theory. The same type of bonding occurs in VO_3^+ , where the V(V, O1) and V(V, O2) basin population are 6.88 and $6.63e^-$ with a small contribution from the vanadium atomic basin. In this molecule the spin density is mostly localized in the V(V, O2) basin, in agreement with the Mulliken analysis.

4. Conclusions

In the present work, the geometrical and electronic structure of VO_x^+ and VO_x ($x = 1-4$) clusters in different electronic states have been investigated at B3LYP/6-31G* computing level. The results of this work can be summarized as follows: (i) the more stable structure for each cluster is: VO^+ ($^3\Sigma$), VO_2^+ (1A_1), VO_3^+ ($^1A'$), VO_4^+ (3A), VO ($^4\Sigma$), VO_2 (2A_1), VO_3 ($^2A'$) and VO_4 (2B_2). VO_2 has a (2B_1) electronic state very close in energy to the ground (2A_1); (ii) the geometries obtained for the different clusters are in agreement with the reported experimental values, and we provide geometrical parameters and IR frequency data for cationic and neutral VO_x ($x = 1-4$) species in different electronic states; (iii) the values of ionization potentials and the energy for the dissociation channels suggest that the more stable building blocks are formed by VO^+ ($^3\Sigma$), VO_2^+ (1A_1) and O_2 ($^3\Sigma_g$) units; (iv) an O_2 molecule is present in the VO_3^+ ($^1A'$), VO_4^+ (3A), I VO_4^+ ($^1A'$), II VO_4^+ ($^1A'$), VO_4 (2B_2) and VO_4 (4A) clusters interacting with the corresponding VO^+ , VO_2^+ and VO_2 fragments.

Acknowledgements

This work is supported by DGICYT (proyecto PB96-0795-C02-02). M.C. is grateful to Conselleria de Cultura, Educació i Ciència (Generalitat Valenciana) for a doctoral fellowship, and F. Fuster for helpful discussions. B.S. thanks Conselleria de Cultura, Educació i Ciència (Generalitat Valenciana) for a visiting professor fellowship. Computer facilities of the Servei d'Informàtica (Universitat Jaume I) are acknowledged.

References

- [1] J.A.W. Harkless, D.K. Stillinger, F.H. Stillinger, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 1098.
- [2] L. Suber, M. Bonamico, V. Fares, *Inorg. Chem.* **36** (1997) 2030.
- [3] A. Michalak, M. Witko, K. Hermann, *Surf. Sci.* **375** (1997) 385.
- [4] T. Yasuike, A. Nakajima, S. Yabushita, K. Kaya, *J. Phys. Chem. A* **101** (1997) 5360.
- [5] S.K. Nayak, P. Jena, *J. Am. Chem. Soc.* **121** (1999) 644.
- [6] L. Wu, Y. Zhang, J. Hu, L. Zhou, J. Li, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **460** (1999) 27.
- [7] R.B. Freas, B.I. Dunlap, B.A. Waite, J.E. Campna, *J. Chem. Phys.* **86** (1987) 1276.
- [8] F.L. King, B.I. Dunlap, D.C. Parent, *J. Chem. Phys.* **94** (1991) 2578.
- [9] P.A. Cox, *Transition Metal Oxides. An Introduction to their Electronic Structure and Properties*, Clarendon Press, Oxford, 1992.
- [10] P. Ziemann, A.W.J. Castleman, *Phys. Rev. B* **46** (1992) 13480.
- [11] L.S. Wang, H. Wu, S.R. Desai, *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996) 4853.
- [12] J.L. Persson, M. Anderson, L. Holmgren, T. Aklint, A. Rosen, *Chem. Phys. Lett.* **271** (1997) 61.
- [13] V. Boutou, M.A. Lebeault, A.R. Allouche, C. Bordas, F. Paulig, J. Viallon, J. Chevalyere, *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 2817.
- [14] R.C. Bell, K.A. Zemski, K.P. Kerns, H.T. Deng, A.W. Castleman Jr., *J. Phys. Chem.* **102** (1998) 1733.
- [15] R.C. Bell, K.A. Zemski, A.W. Castleman Jr., *J. Phys. Chem. A* **102** (1998) 8293.
- [16] R.C. Bell, K.A. Zemski, A.W. Castleman Jr., *J. Phys. Chem. A* **103** (1999) 2292.
- [17] R.C. Bell, K.A. Zemski, A.W. Castleman Jr., *J. Phys. Chem. A* **103** (1999) 1585.
- [18] S.E. Kooi, A.W.J. Castleman, *J. Phys. Chem.* **103** (1999) 5671.
- [19] J.B.L. Martins, E. Longo, J. Andrés, *Int. J. Quantum Chem.* **27** (1993) 643.
- [20] J.B.L. Martins, J. Andrés, E. Longo, C.A. Taft, J. Mol. Struct. (Theochem) **330** (1995) 301.
- [21] J.R. Sambrano, J. Andrés, A. Beltrán, F. Sensato, E. Longo, *Chem. Phys. Lett.* **287** (1998) 620.
- [22] M.J. Frisch, et al., *GAUSSIAN94, Revision B1*, Gaussian, Inc., Pittsburg, PA, 1995.
- [23] C. Lee, R.G. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 785.
- [24] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 5648.
- [25] V.A. Rassolov, J.A. Pople, M.A. Ratner, T.L. Windus, *J. Phys. Chem.* **109** (1998) 1223.
- [26] A.D. Becke, K.E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **92** (1990) 5397.
- [27] B. Silvi, A. Savin, *Nature* **371** (1994) 683.
- [28] A. Savin, B. Silvi, F. Colonna, *Can. J. Chem.* **74** (1996) 1088.
- [29] S. Noury, X. Krokidis, F. Fuster, B. Silvi, *Topmod. Package Paris*, 1997.
- [30] S. Noury, X. Krokidis, F. Fuster, B. Silvi, *Computers and Chemistry* **23** (1999) 597.
- [31] K.P. Huber, G. Herzberg, *Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1979.
- [32] C.W.J. Bauschlicher, P. Maitre, *Theor. Chim. Acta* **90** (1995) 189.
- [33] L.B. Knight, R. Babb, M. Ray, T.J. Banisaukas III, L. Russon, R.S. Dailey, E.R. Davidson, *J. Chem. Phys.* **105** (1996) 10237.
- [34] G.V. Chertihin, W.D. Bare, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* **101** (1997) 5090.
- [35] R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, 1990.

Appendix B

The hierarchy of localization basins: a tool for the understanding of chemical bonding exemplified by the analysis of the VO_x and VO_x^+ ($x=1-4$) systems [50]

*Regular article***The hierarchy of localization basins: a tool for the understanding of chemical bonding exemplified by the analysis of the VO_x and VO_x^+ ($x = 1-4$) systems**M. Calatayud¹, J. Andrés¹, A. Beltrán¹, B. Silvi²¹ Departament de Ciències Experimentals, Universitat Jaume I. Box 224, 12080 Castelló, Spain² Laboratoire de Chimie Théorique, Université Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu, Paris 75252 cédex 05, FranceReceived: 20 July 2000 / Accepted: 20 October 2000 / Published online: 23 January 2001
© Springer-Verlag 2001

Abstract. The hierarchy of the electron localization basins is a powerful tool of analysis of the bonding in molecules and solids within the “elfological” framework. It is a generalization of the molecular isodensity contour analysis originally proposed by Mezey. In this approach the basins are ordered with respect to the electron localization function values at the critical points which determine the reduction of the reducible localization domains. The procedure enabling the corresponding tree diagrams to be built is described and it is shown how the method can be used as a generator of mathematical definitions of chemical concepts. The possibility offered by this simple tool is illustrated by a study of the VO_x and VO_x^+ ($x=1-4$) oxides in their ground state and in some excited states.

Key words: Vanadium oxides – Clusters – Bonding – Electron localization function – Topological analysis

1 Introduction

The electron localization function (ELF) of Becke and Edgecombe [1] is an acknowledged tool for the description and the understanding of the bonding in molecules and solids [2]. This function provides a local measure of the efficiency of the Pauli repulsion with respect to the homogeneous electron gas gauge and therefore enables the recognition of which regions of a molecule are dominated by the antiparallel spin pair behavior. The pictures of the chemical systems depicted by the ELF are

always consistent with the expectation, which can be inferred from the Lewis theory [3, 4], and from the valence-shell electron-pair repulsion model [5–7]. A step forward has been accomplished by achieving the partition of the molecular space in terms of the basins of ELF attractors [8]. This approach is inspired by the theory of “atoms in molecules” of Bader [9], in which the one-electron density distribution is used as the potential function of the gradient dynamical field, which yields the direct space partitioning of the molecule into atoms. The introduction of the topological approach in the ELF analysis not only gives access to qualitative information but also to quantitative information, such as the basin populations and their covariance [10, 11]. Moreover some people involved in the ELF business have been convinced that the topological approach is a key for the improvement of the definitions of chemical concepts. Most of the chemical concepts related to the bonding – such as bond, lone pair, covalency, ionicity – rely on an intuitive representation of the matter rather than on observable quantities. In this respect they belong much more to some kind of natural history rather than to exact science thinking. This led to the consideration of the gradient dynamical field of the ELF as a possible mathematical model of the Lewis theory. In this context, the gradient dynamical system itself as a mathematical structure becomes the principal element of the theory pushing the ELF into the middle ground. The exploration of the mathematical properties of the gradient dynamical systems enables one to find that the isomorphism with our standard representation of the chemistry is not only limited to a static view of the bonding but can be extended to a dynamical one such as in the description of chemical reactions by catastrophe theory [12]. It is then possible to propose nonambiguous definitions of covalent and dative bonds [12] and moreover to establish predictive rules for protonation [13] on the basis of the structural stability of the gradient field.

The sole gradient dynamical system mathematical properties do not provide the whole set of definitions

Correspondence to: A. Beltrán

Contribution to the Proceedings of the 2000 Symposium on Chemical Bonding: State of the Art in Conceptual Quantum Chemistry

necessary to describe the bonding in molecules and, therefore, some other mathematically based approaches are required for this propose. The topological concept of the domain was introduced in chemistry by Mezey [14] in order to recognize functional groups within organic molecule. Generalized to ELF isovalues this concept has proved to be an efficient “generator” of clear definitions. This article focuses on this particular aspect of “elfology” (according to Weyrich’s neologism introduced in his conclusions of the La Colle sur Loup Conference). Our purpose is to give a synthesis of the use of domains in the ELF analysis framework, to provide the technical recipes and to discuss the nature of the chemical information gained by this technique. As an illustration of the method we present an analysis carried out on the VO_x and VO_x^+ systems in their ground state and in some excited states.

2 The ELF topological analysis and the concept of domain

As already stated in the Introduction the topological analysis of ELF is intended to provide a direct space mathematical model to Lewis theory. This implies the following assumptions:

1. It is chemically meaningful to perform a partition of the direct space in order to recover a one-to-one correspondence with the localized electron pair of Lewis.
2. The basins of the gradient systems of an ad hoc potential function are best-suited mathematical objects for this purpose.
3. There exists such a potential function, which we call the localization function,
4. The ELF is a good approximation of the ideal localization function.

These assumptions have nothing to do with quantum mechanics and therefore one can consider the mathematical model provided by the ELF gradient field as independent of quantum mechanics; however, to be valid the approach never contradicts the postulates of quantum mechanics. For these reasons, the localization function, which carries all the physical information, should fulfill several requirements so as to be expressible in terms of the exact wave function and to be totally symmetric with respect to the operation of the molecular point group. With this respect the ELF is satisfactory. Moreover in its basic formulation the analysis is restricted to clamped nuclear configurations: in other words the nuclear positions are parameters of the localization function.

2.1 The ELF

The original expression of the ELF is

$$\eta(\mathbf{r}) = \frac{1}{1 + \left(\frac{D_\sigma}{D_\sigma^0}\right)^2}, \quad (1)$$

in which D_σ and D_σ^0 represent the curvature of the electron pair density for electrons of identical σ spins

(the Fermi hole) for the actual system and a homogeneous electron gas with the same density, respectively. The analytical form of the ELF confines its values between 0 and 1.

D_σ is the excess local kinetic energy due to Pauli repulsion. D_σ is a positive quantity which is small in regions of space where the electrons do not experience the Pauli repulsion, that is where the electrons are alone or form pairs of antiparallel spins or where the parallel spin electrons are far from one another; it is large where they are close to one another. The original derivation of the ELF considers the Laplacian of the Hartree–Fock (HF) conditional probability of finding a σ -spin electron at position \mathbf{r}_2 when a first σ -spin electron is located at \mathbf{r}_1 .

$$D_\sigma = [\nabla^2 \mathbf{P}_{\text{cond}}^{\sigma\sigma}(1, 2)]_{1=2} = \sum_{i=1}^N |\nabla \phi_i|^2 - \frac{1}{4} \frac{|\nabla \rho^\sigma(1)|^2}{\rho^\sigma(1)} \quad (2)$$

From a rigorous point of view this expression of the ELF is only valid for closed-shell systems described by a single determinant. However, when Eq. (2) is used for open-shell systems acceptable results have been obtained, yielding similar atomic shell populations compared to those obtained with a spin-polarized formula [15] and, therefore, most applications on radicals can be carried out with the standard Eq. (2). In practice, rather than D_σ we use $D_{\sigma+\varepsilon}$ where ε is an arbitrary small quantity (typically of the order of 10^{-5}) in order to force $\eta(\mathbf{r})$ to tend to zero when the electron density vanishes.

2.2 The basins of the ELF gradient field

The topological analysis of the ELF gradient field relies on the normal analogy of this field with a velocity field i.e. $\nabla \eta(\mathbf{r}) = d\mathbf{r}/dt$. For each point of the molecular space the time integration determines a unique trajectory which starts and ends in the neighborhood of points for which $\nabla \eta(\mathbf{r}) = 0$, the α and ω limits, respectively. Such points, called critical points, are characterized by their indexes $I(m)$ (the number of positive eigenvalues of the second derivative matrix). The stable manifold or inset of a critical point is the set of all points for which this critical point is an ω limit; the unstable manifold or outset is the set of points for which this critical point is an α limit. The stable manifold of a critical point of index 0 (a local maximum or attractor) is the basin of the attractor; that of a critical point of index larger than 0 is a separatrix: it is the boundary between basins. There are basically two types of basins. On the one hand, there are core basins organized around nuclei (with $Z > 2$) and, on the other hand, there are valence basins in the remaining space. The structure provided by the core basins closely matches the inner atomic shell structure. A valence basin is characterized by its synaptic order, which is the number of cores to which it is connected [10], provided these core basins are surrounded by the same localization domain (vide infra).

From a quantitative point of view the method enables the calculation of the basin populations

$$\bar{N}_i = \int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3)$$

and the variance of the basin populations [10, 11]

$$\sigma^2(\Omega_i) = \int_{\Omega_i} d\mathbf{r}_1 \int_{\Omega_i} \pi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 + \bar{N}_i - \bar{N}_i^2, \quad (4)$$

in which $\pi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ denotes the spinless pair density. The basin population variance is a measure of the quantum mechanical uncertainty and, therefore, an indicator of the electron delocalization. It has been shown [11] that $\sigma^2(\Omega_i)$ can be expressed in terms of the contributions arising from the other basins (covariance), i.e.

$$\sigma^2(\Omega_i) = \sum_{j \neq i} \bar{N}_i \bar{N}_j - \bar{N}_{\{i,j\}} = \sum_{j \neq i} C_{\{i,j\}}, \quad (5)$$

in which $\bar{N}_{\{i,j\}}$ is the actual number of pairs between the Ω_i and Ω_j basins. High values of the covariance $C_{\{i,j\}}$ indicate large delocalization between the two basins.

2.3 The localization domains

2.3.1 Definitions

In topology a domain is defined as follows: let M' be a subset of the manifold, M . If for any couple of points a and b there exists a path joining a and b totally contained in M' then M' is a domain. Any subset of the molecular space bounded by an external closed isosurface $\eta(\mathbf{r})=f$ is a domain. An f -localization domain is such a subset with the restriction that each point satisfies $\eta(\mathbf{r}) > f$.

If an f -localization domain surrounds at least one attractor it is called irreducible. If it contains more than one attractor it is reducible. An irreducible domain is a subset of a basin, whereas a reducible one is the union of subsets of different basins. Except for atoms and linear molecules, the irreducible domains are always full balls, whereas the reducible ones can be either full balls or donuts. Upon the increase of the value of $\eta(\mathbf{r})$ defining the bounding isosurface, a reducible domain splits into several domains each containing fewer attractors than the parent domain. The reduction of localization occurs at turning points, which are critical points of index 1 located on the separatrix of two basins involved in the parent domain. Ordering these turning points (localization nodes) by increasing $\eta(\mathbf{r})$ enables tree diagrams to be built reflecting the hierarchy of the basins.

2.3.2 What can we learn from the localization domains?

From the chemical point of view the localization domain are very useful to discuss the bonding in molecules and in complexes. Three types of domains can be distinguished according to the nature of the attractors within them. A core domain contains the core attractor(s) of given atoms, a valence domain only valence attractors and a composite domain both valence and core ones. For any system there exist low values of $\eta(\mathbf{r})=f$ defining a unique composite parent domain. The successive reductions of localization split this parent domain. Every child who is a composite domain corresponds to one or more chemical species. In a complex such as in a weak hydrogen bonded system the first reduction yields

two composite domains corresponding to the interacting moieties; therefore, such a complex cannot be considered as being chemically bonded [16].

In a molecule the initial parent domain first splits into core domains and a single valence domain which contains all valence attractors. The shape of this latter domain is that of an empty ball with as many holes as atomic cores in the molecule. Each hole contains a core domain. A core contributes to the synaptic orders of the adjacent valence basin if the value of the localization function determines a core domain occupying such a hole. Ionic pairs follow two parallel behaviors according to the nature of the cation. In the case of alkaline and alkaline-earth cations a reduction of localization occurs for about $\eta(\mathbf{r}) \approx 0.03$, which separates the core domain of the cation from the remaining (anionic) composite domain. This latter is reduced in irreducible domains at higher ELF values. For transition-metal compounds the ELF value on the core–valence separatrix is much higher, about 0.2, and, therefore, core–valence separation in the ionic moiety occurs at a lower value than the cation–anion one. Several reasons can explain this behavior. On the one hand, the orbital contribution to the transition-metal core shows a noticeable contribution of the partially empty d orbitals, which also contribute to the atomic valence shell to a lesser extent. As a consequence of the ambivalent character of the d orbitals, the electron delocalization between the external core and the valence shells is larger than for main-group elements. On the other hand, the external core shell basin attractor corresponds to a lower ELF value than in main-group elements of the same row because the unpaired electrons are mostly localized within it.

The successive reductions of the molecular valence domain are closely related to functional groups (this was already pointed out for the electron density domains by Mezey [14]) and also to the in situ atomic electronegativities [17, 18]. This is exemplified by methanol. The localization reduction diagram clearly shows that the first reduction of the molecular valence domain gives rise to two reducible domains, which can be assigned to the methyl group and the alcohol function, respectively. At higher ELF values, as shown in Fig. 1, the methyl and alcohol domains are totally reduced. It is worth nothing that the separation of the $V(C, O)$ domain from the oxygen atom valence domain takes place at a higher ELF value than that involving the methyl $V(C, H)$ domains, which is consistent with the relative electronegativities of the carbon and oxygen centers.

3 Computational procedure

The calculations were performed with the GAUSSIAN94 program package [19]. The molecular properties were studied in the framework of density functional theory using Becke's three-parameter hybrid functional [20, 21]. The wave functions of the systems were computed at the restricted HF or unrestricted HF levels and the 6-31G* basis set developed by Rassolov et al. [22] was used. The low-lying spin states, i.e. singlet, doublet, triplet and quadruplet, of a given cluster were considered in the calculations and the corresponding potential-energy surfaces for the different electronic states were explored in detail.

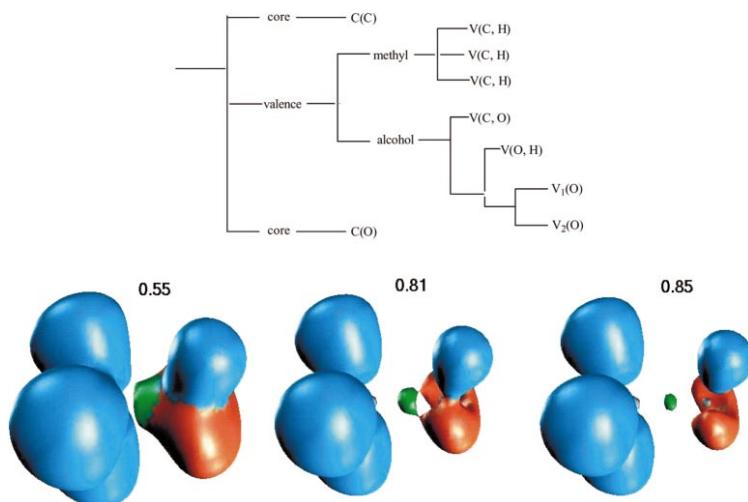


Fig. 1. Localization domains of methanol for $\eta(\mathbf{r})=0.55$, 0.81 and 0.85

The nature of each stationary point, minima and transition structures (TSs), was established by calculating analytically and diagonalizing the matrix of the energy second derivatives to determine the number of negative eigenvalues, zero for local minima and one for a TS.

4 Results and discussion

The structures of the minima and some TSs on the corresponding potential-energy surfaces for the VO_x^+ and VO_x ($x=1-4$) clusters and the atoms numbering are displayed in Figs. 2 and 3, respectively. A schematic representation of relative energy for each electronic state of the different clusters is presented in Fig. 4.

Knowledge of the chemical nature of the vanadium oxides is crucial to the understanding of their reactivity. The ELF analysis of the vanadium oxide clusters relies upon the analysis of the bifurcations of the localization domains. The localization domains are then ordered regarding the ELF critical values yielding bifurcations. The hierarchy of the bifurcation can be visualized by a tree diagram. Tree diagrams for the most stable structures of each cluster and for the oxygen molecule are depicted in Fig. 5, while in Fig. 6 some excited electronic states are considered. The partition/bifurcation of the core and valence domains is called the core/valence bifurcation. It can occur in two different ways: either the core irreducible domains split before the valence ones or the core/valence separation takes place after the valence division in two or more domains. The first process is characteristic for molecules or ions, while the second one is characteristic for weak interactions among fragments.

4.1 O_2

The bifurcation tree diagram for the oxygen molecule shows the core–valence splitting at $\eta(\mathbf{r})=0.150$, while

another valence domain division involving one disynaptic and two monosynaptic basins takes place at an ELF value of 0.692. It is important to notice the presence of a disynaptic basin $V(\text{O}_1, \text{O}_2)$ representing a covalent bond between the two oxygens. Monosynaptic basins represent oxygen nonbonding electrons (lone pairs). The ELF isosurface is presented in Fig. 7.

4.2 VO^+ and VO

The VO^+ (${}^3\Sigma$) tree diagram shows a core/valence bifurcation at $\eta(\mathbf{r})=0.25$, with a valence splitting into a vanadium core and a monosynaptic oxygen basin. An analysis of the results shows that the valence basin is monosynaptic and is associated with the oxygen lone pairs; therefore, the interactions between V and O atoms can be described as purely ionic. A similar tree diagram is obtained for the excited VO^+ (${}^1\Delta$).

VO (${}^2\Sigma$) presents a core/valence bifurcation for an ELF value of 0.15, and the valence basin splits at an ELF value of 0.2 into a vanadium valence basin and another valence domain which at $\eta(\mathbf{r})=0.38$ divides into the vanadium core and the monosynaptic oxygen valence basin. The lack of disynaptic $V(\text{V}, \text{O})$ basins allows us to consider an ionic interaction of vanadium and oxygen atoms. Similar behavior is found for the excited quadruplet, VO (${}^4\Sigma$).

4.3 VO_2^+ and VO_2

The VO_2^+ (${}^1\text{A}_1$) and VO_2 (${}^2\text{A}_1$) tree diagrams are analogous to the previous VO^+ (${}^3\Sigma$) and VO (${}^2\text{A}_1$) clusters, respectively, with similar ELF values for the corresponding splitting. In these cases ionic interactions are responsible of the bonding between vanadium and oxygen atoms.

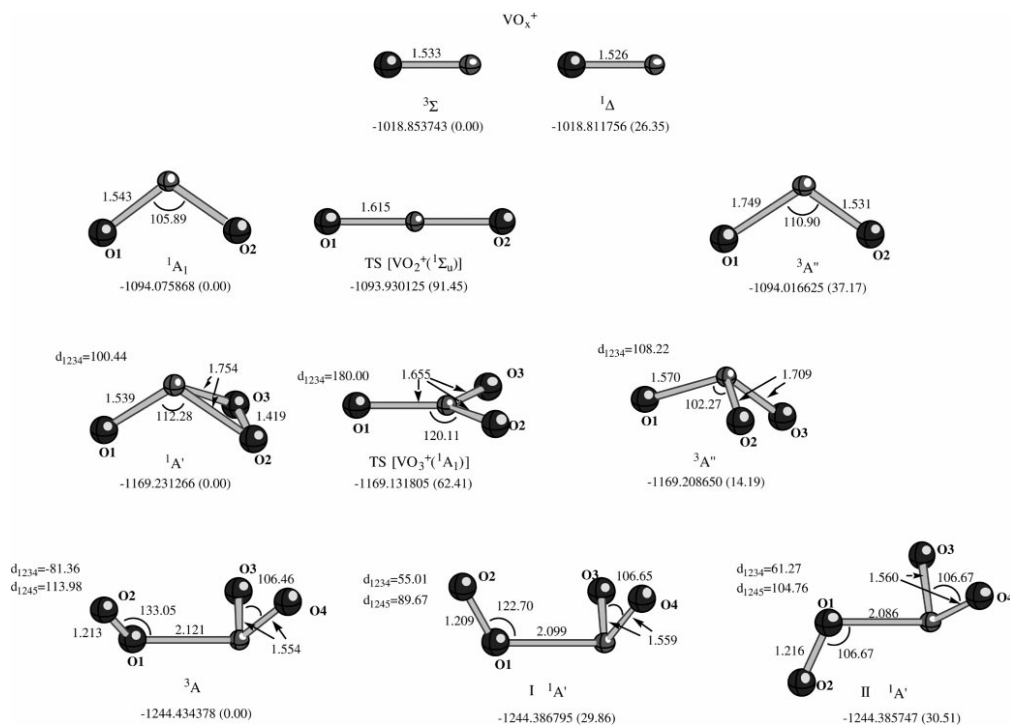


Fig. 2. Geometrical parameters (distances in Angstroms and bond angles in degrees), for VO_x^+ systems in different electronic states

The tree diagram for the excited state VO_2^+ ($^3A''$) renders a valence bifurcation at $\eta(\mathbf{r})=0.25$ corresponding with the split of one oxygen, while at $\eta(\mathbf{r})=0.40$ a core/valence bifurcation appears that divides into a vanadium core and a monosynaptic oxygen valence basin. There is a TS in the energy surface, in the singlet and ground electronic state, TS [$\text{VO}_2^+(^1\Sigma_u)$] connecting two identical minima with an energy barrier of 91.45 kcal/mol⁻¹. The corresponding tree diagram is similar to that of VO_2^+ ($^3A''$) with different values of η for both bifurcation points.

A detailed exploration of the potential-energy surface shows the presence of a TS, TS [$\text{VO}_2^+(^2\Sigma_u)$], associated with a bending mode connecting the two identical minima in the doublet electronic state; the corresponding value of the interconversion barrier height is 24.02 kcal/mol⁻¹. An analysis of the tree diagram shows the absence of a monosynaptic vanadium valence basin.

A comparison of the tree diagram of the fundamental, VO_2 (2A_1), and the excited state, VO_2 ($^4A''$), shows the presence of the monosynaptic vanadium valence basin at $\eta(\mathbf{r})=0.3$ and $\eta(\mathbf{r})=0.13$, respectively. However, two different V–O distance values are present in VO_2 ($^4A''$); therefore, in its tree diagram a core/valence bifurcation appears that divides into a vanadium core

and the monosynaptic oxygen valence basin at two different values of η , 0.20 and 0.36.

4.4 VO_3^+ and VO_3

VO_3^+ ($^1A'$) presents an interesting bifurcation diagram. We observe the core/valence division at low ELF values, and at $\eta(\mathbf{r})=0.31$ two different domains appear, corresponding to a VO and an O₂ unit. The former splits at $\eta(\mathbf{r})=0.40$ into a C(V) and a V(O) basins, analogous to the VO^+ ($^3\Sigma$) analysis; the latter splits at $\eta(\mathbf{r})=0.68$ into valence monosynaptic basins for oxygens numbers 2 and 3, and a small disynaptic V(O₂O₃) domain appears, splitting at a close value into two small monosynaptic basins. This bifurcation pattern is very similar to the O₂ molecule one; therefore, we consider VO_3^+ ($^1A'$) as an ionic interaction between a VO^+ ($^3\Sigma$) and an O₂ molecule. This description can be observed pictorially in the isosurface representation of Fig. 8. A similar diagram to that of the ground state, VO_3 ($^1A'$), appears for the excited VO_3^+ ($^3A''$) but in this case the corresponding disynaptic basin of the oxygen molecule is not present, while for the TS no split of core/valence basin is obtained.

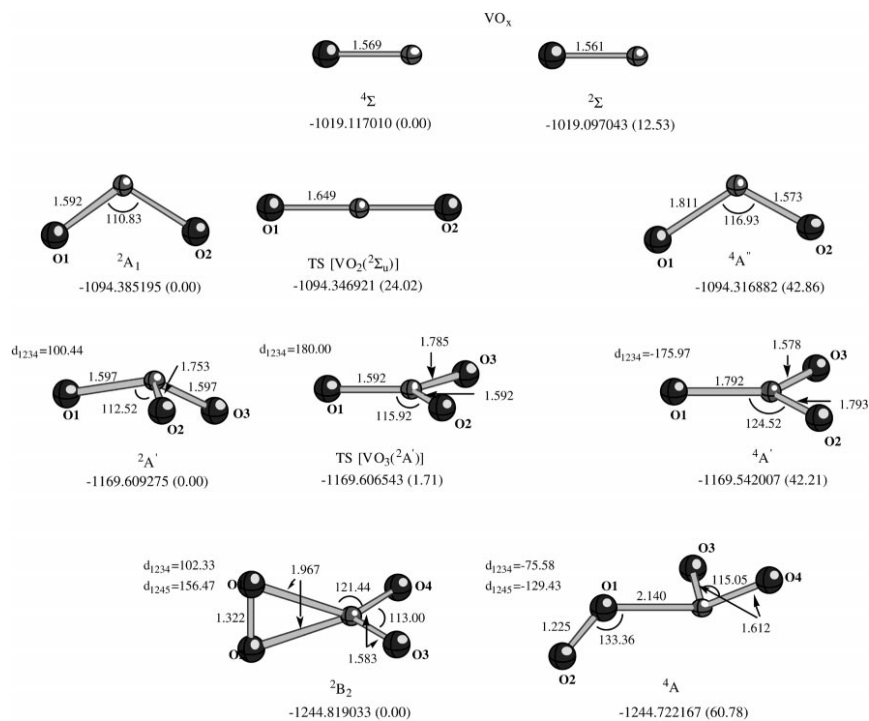


Fig. 3. Geometrical parameters (distances in angstroms and bond angles in degrees), for VO_x systems in different electronic states

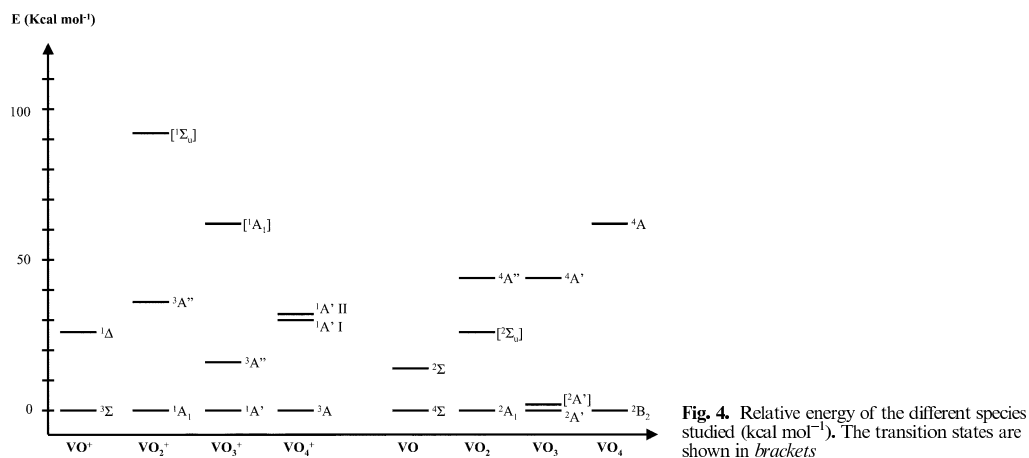


Fig. 4. Relative energy of the different species studied (kcal mol⁻¹). The transition states are shown in brackets

VO_3 ($^2A'$) presents a typical molecule bifurcation diagram. It is interesting to notice that two different oxygen atoms are found: oxygen 2, whose valence monosynaptic basin appears at $\eta(\mathbf{r})=0.25$, and oxy-

gens 1 and 3, splitting at $\eta(\mathbf{r})=0.35$. There is a TS ($^2A'$) with C_{3v} symmetry connecting identical minima in the ground state with distances of 1.655 Å and an interconversion barrier height of 62.41 kcal mol⁻¹. Their

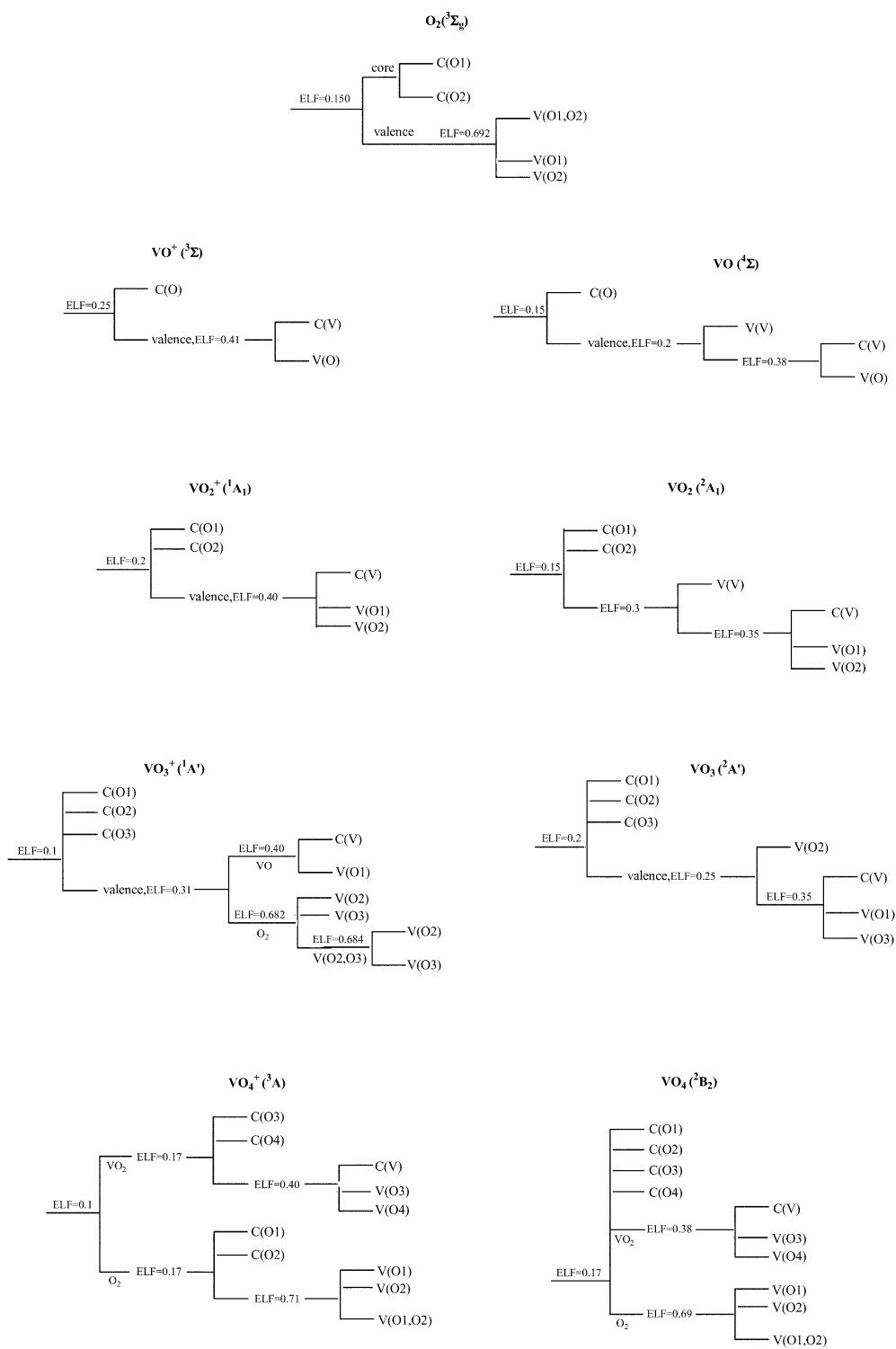


Fig. 5. Localization domain reduction tree diagrams for the most stable vanadium oxide clusters and the oxygen molecule

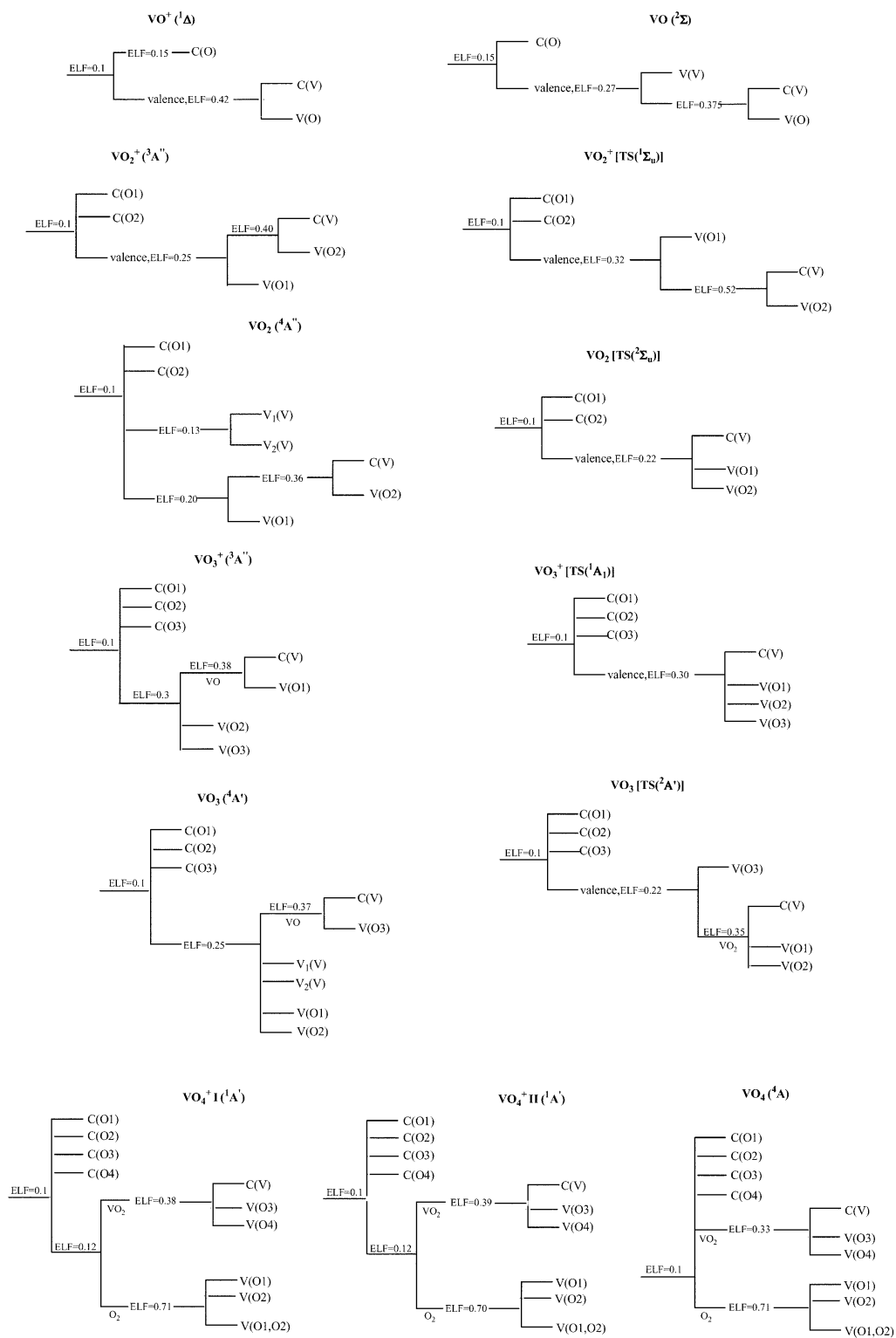


Fig. 6. Localization domain reduction tree diagrams for the excited vanadium oxide clusters

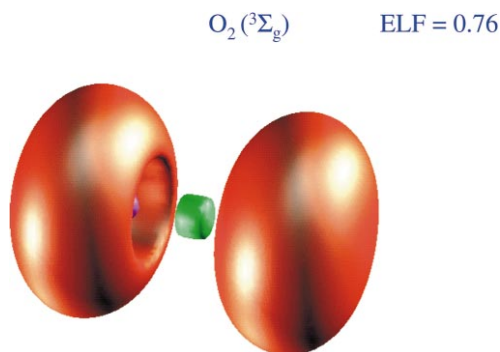


Fig. 7. Electron localization function (ELF) isosurfaces [$\eta(\mathbf{r})=0.76$] of $O_2(^3\Sigma_g^-)$

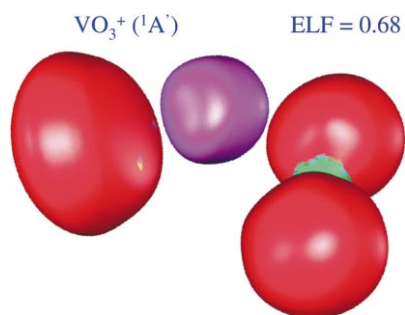


Fig. 8. ELF isosurfaces [$\eta(\mathbf{r})=0.68$] of $VO_3^+ (^1A')$

corresponding tree diagram is similar to fundamental state.

$VO_3 (^4A')$ presents a split at $\eta(\mathbf{r})=0.25$ of the valence monosynaptic basins of vanadium and two oxygen atoms and at $\eta(\mathbf{r})=0.37$ the core/valence bifurcation of the vanadium and oxygen atom appears.

4.5 VO_4^+ and VO_4

The $VO_4^+ (^3A)$ bifurcation tree diagram is typical for interacting fragments, provided that the domain bifurcation occurs before the core/valence bifurcation. VO_2 and O_2 fragments split into their corresponding basins at an ELF value of 0.17. The VO_2 unit coincides with the $VO_2^+ (^1A_1)$ bifurcation diagram, while the O_2 unit bifurcates like the pure molecule, according to the ELF value of 0.71 and the presence of a disynaptic $V(O1,O2)$ basin. Thus, we can consider the VO_4^+ cluster as an ionic assembly of $VO_2^+ (^1A_1)$ and an O_2 molecule. This description is also evident from the analysis of Fig. 9. The two quasidegenerate excited states I and II $VO_4^+ (^1A')$ present a similar diagram to that of the ground state.

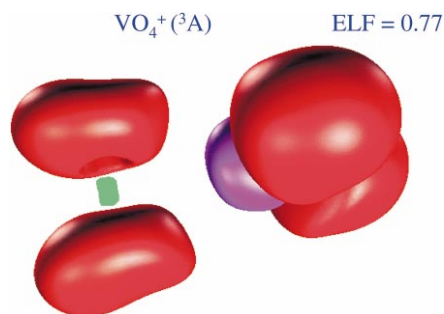


Fig. 9. ELF isosurfaces [$\eta(\mathbf{r})=0.77$] of $VO_4^+ (^3A)$

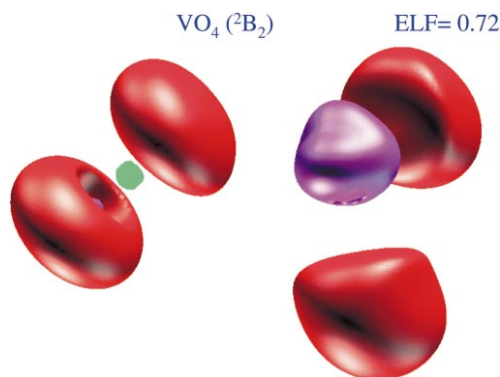


Fig. 10. ELF isosurfaces [$\eta(\mathbf{r})=0.72$] of $VO_4 (^2B_2)$

The $VO_4 (^2B_2)$ cluster shows similar behavior to the cation counterpart, with oxygen core basins appearing at the same ELF value of the domain splitting into VO_2 and O_2 units. The VO_2 unit bifurcates in the same way as for $VO_2 (^2A_1)$ without the presence of $V(V)$, while the O_2 units behave like the O_2 molecule. We can consider, therefore, an ionic interaction between the two fragments for this cluster. The corresponding isosurface is displayed in Fig. 10. The excited $VO_4 (^4A)$ presents a more evident disynaptic $V(O1,O2)$ basin.

5 Conclusions

In this work an exhaustive study on the bonding properties of VO_x^+/VO_x ($x=1-4$) clusters in fundamental and some excited electronic states was carried out. The study was based on the topological analysis of the ELF. Tree diagrams of the corresponding localization domains were obtained. The results of the present work can be summarized as follows.

1. For the fundamental electronic states of VO^+/VO and VO_2^+/VO_2 clusters, the structural and topological

analysis shows the absence of disynaptic attractor basins between vanadium and oxygen atoms, and the interaction can be described as purely ionic.

2. For VO_3^+ and $\text{VO}_4^+/\text{VO}_4$ clusters in the ground and excited electronic states a disynaptic basin is found between O–O; therefore, we conclude that they are in fact small clusters with O_2 attached.
3. Three different V–O distances are found in these clusters, corresponding to weak and strong ionic interactions.
4. This new theoretical approach opens new ways for a better understanding of the structure, energetics and bonding properties of these vanadium oxide clusters.

Acknowledgements. This work was supported by Fundació Caixa Castelló-Bancaixa (project PIA99-02). M.C. would like to thank the Conselleria de Cultura, Educació i Ciència (Generalitat Valenciana) for providing a doctoral grant. B.S. would like to thank the Conselleria de Cultura, Educació i Ciència (Generalitat Valenciana) for providing a grant. Computer facilities of the Servei d'Informàtica (Universitat Jaume I) are acknowledged.

References

1. Becke AD, Edgecombe KE (1990) *J Chem Phys* 92: 5397
2. Savin A, Nesper R, Wengert S, Fässler TF (1997) *Angew Chem Int Ed Engl* 36: 1809
3. Lewis GN (1916) *J Am Chem Soc* 38: 762
4. Lewis GN (1966) *Valence and the structure of atoms and molecules*. Dover, New York
5. Gillespie RJ, Nyholm RS (1957) *Q Rev Chem Soc* 11: 339
6. Gillespie RJ (1972) *Molecular geometry*. Van Nostrand Reinhold, London
7. Gillespie RJ, Robinson EA (1996) *Angew Chem Int Ed Engl* 35: 495
8. Silvi B, Savin A (1994) *Nature* 371: 683
9. Bader RFW (1990) *Atoms in molecules: a quantum theory*. Oxford University Press, Oxford
10. Savin A, Silvi B, Colonna F (1996) *Can J Chem* 74: 1088
11. Noury S, Colonna F, Savin A, Silvi B (1998) *J Mol Struct* 450: 59
12. Krokidis X, Noury S, Silvi B (1997) *J Phys Chem A* 101: 7277
13. Fuster F, Silvi B (2000) *Chem Phys* 252: 279
14. Mezey PG (1993) *Can J Chem* 72: 928
15. Kohout M, Savin A (1996) *Int J Quantum Chem* 60: 875
16. Fuster F, Silvi B (2000) *Theor Chem Acc* 104: 13
17. Fuster F, Sevin A, Silvi B (2000) *J Phys Chem A* 104: 852
18. Fuster F, Sevin A, Silvi B (2000) *J Comput Chem* 21: 509
19. Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Gill PMW, Johnson BG, Robb MA, Cheeseman JR, Keith T, Peterson GA, Montgomery JA, Raghavachari K, Al-Laham MA, Zakrzewski VG, Ortiz JV, Foresman JB, Cioslowski J, Stefanov BB, Nanayakkara A, Challacombe M, Peng CY, Ayala PY, Chen W, Wong MW, Andres JL, Replogle ES, Gomperts R, Martin RL, Fox DJ, Binkley JS, Defrees DJ, Baker J, Stewart JP, Head-Gordon M, Gonzalez C, Pople JA (1995) *GAUSSIAN94*, revision B1. Gaussian, Pittsburg, Pa
20. Lee C, Yang RG, Parr RG (1988) *Phys Rev B* 37: 785
21. Becke AD (1993) *J Chem Phys* 98: 5648
22. Rassolov VA, Pople JA, Ratner MA, Windus TL (1998) *J Phys Chem* 109: 1223

Apèndix C

A systematic density functional
study of $V_xO_y^+$ and V_xO_y
($x=2-4, y=2-10$) systems [51]

A Systematic Density Functional Theory Study of $V_xO_y^+$ and V_xO_y ($x=2-4$ $y=2-10$)**Systems.**

Mònica Calatayud, Juan Andrés* and Armando Beltrán.

Departament de Ciències Experimentals, Universitat Jaume I.

P.O. Box 224, E-12080 Castelló (Spain).

ABSTRACT

A theoretical study on geometrical, thermodynamic and electronic properties of $V_xO_y^+$ and V_xO_y ($x=2-4$ $y=2-10$) systems in different electronic states has been carried out. Analytical gradient techniques with a hybrid spin unrestricted and spin restricted Hartree-Fock density functional method (B3LYP) have been used. An analysis of potential energy surfaces at ground and some excited states renders the most stable structures and their corresponding vibrational frequencies. The reaction energies of the possible decomposition channels are reported and the results indicate that the formation of larger clusters is energetically favorable from the smaller VO^+ ($^3\Sigma$), VO ($^4\Sigma$), VO_2 (2A_1), VO_3 ($^2A'$), V_2O_4 ($^3A''$) and V_2O_5 ($^1A'$) systems and O_2 ($^3\Sigma_g$). A comparative discussion of the bonding in these species has been carried out on the basis of the topological analysis of the electron localization function ELF. Numerical results are analyzed and confronted with available experimental data.

* To whom correspondence should be addressed. Tel +34 964728083 Fax: +34 964728066 e-mail: andres@exp.uji.es

1.- Introduction

Small clusters formed by transition metal oxides are of large importance in technical, chemical and physical research and constitute therefore frequently studied systems, exhibiting a wide variety of structures and properties^{1,2}. These clusters are the building blocks for developing cluster-assembled materials and most effort is evidently put in due to the important technological applications³⁻⁷. Interest in the nature of metal-oxygen bonds is justified because there is a close relationship between their structural and physical and chemical properties whose study can provide a proper rationalization of their behavior at an atomic scale. Depending on the metal to oxygen content, the transition metal oxides are characterized by different metal-oxygen bonding and a wide range of behavior is observed.

Metal oxide clusters provide a considerable challenge to state of the art experimental and theoretical techniques. Much progress in this field has been made with the aid of beam techniques, which allow the synthesis and characterization of metal oxides of well defined size. Recent experiments carried out by Castleman et al.⁸⁻¹¹ have been devoted to study the clusters belonging to the vanadium oxide family; while Bernstein et al.¹² have studied their growth dynamics. These experimental studies open the possibility to carry out a complementary theoretical analysis in order to interplay much closer between theory and experiment in this field.

Quantum chemical calculations offer an alternative to obtain structural parameters, vibrational frequencies, dissociation energies and the description of the bonding in these systems. As a part of a program directed toward the study of metal oxide clusters using quantum chemical procedures to shed light on the physical/chemical properties¹³⁻¹⁶, the aim of this paper is to complete previous calculations on VO_x^+ and VO_x^- ($x=1-4$) systems^{17,18} by studying more complex vanadium oxide clusters.

Finally, during the preparation of the present manuscript Vyboishchikov and Sauer¹⁹ have presented a theoretical study from density functional calculations on the ground electronic states of mononuclear, VO_y^- ($y=1-4$), and binuclear, V_2O_y^- ($x=4, 6$, and 7), and well as the polynuclear V_3O_8^- , $\text{V}_4\text{O}_{10}^-$ and $\text{V}_4\text{O}_{11}^-$ anions. In the present work, we have calculated the most stable geometries for each electronic state with different spin multiplicities for both neutral and positively charged vanadium oxides, V_xO_y^+ and V_xO_y^- ($x=2-4$ $y=2-10$), within the DFT formalism. A detailed analysis of the potential

energy surfaces for each electronic state provides the geometries and the corresponding vibrational properties of these species. The thermodynamic stability of clusters can be studied by analyzing their fragmentation energies. The Electron Localization Function (ELF) is used to obtain the nature of the bonding for the most relevant systems.

The layout of this paper is as follows. Next section is devoted to the description of the computational procedure together with a brief formulation of ELF. In the next section, the results are reported and discussed, first the geometries, energetics and thermodynamic stabilities of different clusters are obtained, followed by the vibrational frequencies analysis and finally a topological analysis of ELF provides a description of the nature of chemical bonding in the most stable clusters. A short section of conclusions closes the paper.

2.- Computational Methods

Calculations were performed with GAUSSIAN94 program package²⁰. The systems wave functions have been computed at the restricted HF or unrestricted HF levels, and the 6-31G* basis set developed by Pople et al.²¹ has been used. Correlation effects have been introduced by performing spin polarized DFT calculations using the Becke's three-parameter hybrid non-local exchange functional²² combined with the Lee-Yang-Parr gradient corrected correlation functional²³, B3LYP. An analysis of very recent literature shows that DFT methodology renders reliable results and it can be considered as a well established theoretical tool to study different properties of simpler^{17,19} and complex¹⁹ clusters of this family, niobium¹⁵, chromium²⁴, manganese^{25,26}, iron²⁷ oxide clusters and other metal compounds²⁸⁻³⁰.

The topological analysis of the ELF of Becke and Edgecombe³¹ provides a convenient partition of the molecular space into basins of attractors which can be interpreted on the basis of the simple Lewis's model of chemical bonding³². This methodology has been proved to be a powerful tool for the description of chemical bonding in a great variety of chemical systems^{16,33-39}. It is based on the excess local kinetic energy due to Pauli repulsion, and therefore is able to recognize which regions of a molecule present an antiparallel spin pair behavior, as introduced by Savin et al.⁴⁰.

The ELF gradient field defines localization attractors, each one surrounded by a three-dimensional space called basin. Basins are characterized by their synaptic order, which corresponds to the number of cores to which they are connected. Thus, zero-

order basins, $C(X_i)$ (X_i represents the atomic label), are called core basins and contain a nucleus; monosynaptic basins $V(X_i)$ are associated to lone pairs; disynaptic basins $V(X_i, Y_i)$ are connected to two core basins $C(X_i)$ and $C(Y_i)$, and correspond to a covalent bond, and so on. The resulting isosurfaces of the ELF density are consistent with the Lewis and VSEPR pictures of bonding⁴¹, they have been used to characterize lone pairs in a variety of situations recently by Chesnut³⁶ and applied extensively by Silvi and Savin and their collaborators^{16,18, 32,42-46}.

Upon the increase of the value of ELF, η , defining the bonding isosurface, a reducible domain splits into several domains each containing less attractors than the parent domain. The reduction of localization occurs at a turning point, which is a critical point of index 1 located on the separatrix of two basins involved in the parent domain. Ordering these turning points (localization nodes) by increasing η enables to build tree-diagrams reflecting the hierarchy of the basins. A detailed description of the mathematical and quantum formulation of this method has been previously described⁴¹.

The integration of the density over the basins has been performed with the TopMod program⁴⁷, being the algorithms used for these calculations recently published⁴⁸. The calculation of basins populations provides an indication of the electron density involved in a particular bond. Besides, fluctuation (or variance) is related to the electron delocalization of a basin; the expression of the variance in terms of the contributions arising from the other basins is called covariance. Therefore, the topological partition of the electron density yields an alternative method for a chemical bonding analysis¹⁸.

3.- Results and Discussion

Structures of the different minima on potential energy surfaces for $V_xO_y^+$ and V_xO_y ($x=2-4$ $y=2-10$) clusters and the atoms numbering are displayed in Figures 1 to 9. The low-lying spin states, i.e. singlet and triplet, or doublet and quadruplet, of a given model were considered in the calculations. Detailed discussion on the structural properties, relative stability, dissociation energies, vibrational frequency analysis and nature of the bonding based on Mulliken charges and ELF topological analysis of the different clusters are given in the following subsections.

3.1. - Optimized Geometries and Relative Energies

a) $V_2O_2^+$ and V_2O_2

Three different structures have been calculated for both cationic and neutral systems: a bent OVOV (model A), appearing only for $V_2O_2^+$ systems; a four-membered ring V_2O_2 (model B); and an arrangement of a O_2 and a V_2 unit O_2-V_2 (model C). The structure B is the most stable in both cases. This structure in the cationic system presents C_s symmetry and its ground state is $^2A'$, 15.24 kcal mol⁻¹ lower in energy than the 4B_2 electronic state, with C_{2v} geometry. The OVOV bent structure possesses C_s symmetry, and a quadruplet ground electronic state $^4A'$, 40.21 kcal mol⁻¹ less stable than model B, has been characterized. The O_2-V_2 adduct is found to be very unstable: quadruplet 4A has a relative energy of 177.84 kcal mol⁻¹, very close to the $^2A'$ electronic state.

The most energetically favorable system for neutral clusters is the four-membered ring with C_{2v} symmetry in its 3A_1 electronic state. Two singlet excited electronic states, 1A_g and $^1B_{1u}$ have been located at 7.29 and 63.45 kcal mol⁻¹ respectively, possessing D_{2h} symmetry. O_2-V_2 structures have been characterized for neutral systems, presenting C_s symmetry both the triplet $^3A'$ state and the less stable singlet $^1A''$. For model C, on going from triplet, $^3A'$ to singlet $^1A''$, a change in the geometry is found and it becomes a planar structure, in particular a decrease of the V1-O1 bond length and an increase of the V2-O2 bond length is found. The addition of an electron to the most stable cation, model B, produces a rearrangement of the V-O bond lengths to generate a OVO fragment interacting with a vanadium atom, according to the respective V-O distances; while for the model C, an increase of the O-O bond length as well as a decrease in the V-O distance is observed and a planar arrangement is obtained.

b) $V_2O_3^+$ and V_2O_3

An open OVOVO structure (model A) and a four-membered ring OV_2O_2 arrangement (model B) were studied, being the latter the most stable for both cation and neutral clusters. For $V_2O_3^+$, model B ground state presents C_s symmetry and $^2A'$ electronic state, with a quasi-planar four-membered ring. An excited electronic state $^4A''$, very close in energy, has been also characterized. Two bent models have been calculated, with symmetry C_{2v} (4A_2), and C_1 (2A), 28.77 and 29.51 kcal mol⁻¹ higher in energy with respect the ring system, respectively. No significant differences in

geometry are found between the ground and the excited electronic state in model B. Both states are very close in energy.

Neutral OV_2O_2 species show C_s symmetry with a non-planar ring (dihedral angle of 44.66 degrees for the $^3A'$ state and 7.44 degrees for the singlet $^1A'$). The excited $^1A'$ is 25.74 kcal mol⁻¹ higher in energy than the ground $^3A'$ state. An OVOVO structure has been located 24.39 kcal mol⁻¹ less stable than model B, with C_2 symmetry and 3B electronic state. It shows short V-V distance of 2.465 Å, indicating a metal-metal interaction. No minimum was found for a singlet electronic state.

The addition of an electron to the cations clearly affects geometry, changing from a planar to a puckered ring in model B as well as enhancing the vanadium-vanadium interactions in the A open structures; the distance V1-V2 is 3.433 Å in the cationic form while it decreases until 2.465 Å in the neutral cluster.

c) V_2O_4^+ and V_2O_4

The most stable conformation of V_2O_4 clusters has been found to be a four-membered ring OVO_2VO (model B). An open OVOVO_2 structure, model A, and a four-membered ring VO_2VO_2 (model C) have also been characterized. Model B ground state ($^2A'$) in the cationic form has C_s symmetry. Excited $^4A''$ electronic state is 40.13 kcal mol⁻¹ higher in energy. It does not change significantly V-O bond lengths although it presents a non-planar ring conformation. Model A doublet electronic state is 29.69 kcal mol⁻¹ more energetic than model B, whereas quadruplet electronic state is 67.63 kcal mol⁻¹. The VO_2VO_2 structure in its ground state 2B_2 belongs to the C_{2v} spatial group and has a relative energy of 40.32 kcal mol⁻¹, while the excited $^4A''$ has a C_s symmetry and it is 1.10 kcal mol⁻¹ higher in energy than the 2B_2 electronic state.

Neutral species have C_{2v} symmetry for model B, being the difference between the 3B_2 ground state and the 1A_1 excited electronic state 10.65 kcal mol⁻¹. The ground state presents a quasi-planar ring while the excited state becomes a puckered ring (dihedral angle of the atoms defining the rings are 2.30 and 27.06 degrees, respectively). The geometrical parameters of the 3B_2 ground state are similar to the reported values of Vyboishchikov and Sauer¹⁹. A linear arrangement corresponding to the model A, (3A) OVOVO_2 , has been characterized with a relative energy of 29.10 kcal mol⁻¹. Model C presents two terminal oxygens bonded to the same vanadium atom, V1, with C_{2v} symmetry for both 3B_1 and 1A_1 electronic states, 18.56 and 37.89 kcal mol⁻¹ higher in energy than model B, respectively. In both B and C models, the triplet

electronic state is more stable than the singlet state. Important geometrical rearrangements are not observed on going from ground to excited electronic states, therefore a change in the vanadium atoms electronic configuration is expected.

The addition of an electron to the cationic systems originates the variation in vanadium-bridging oxygen bond lengths, as well as a non-planar conformation for the four-membered ring in models B.

d) $V_2O_5^+$ and V_2O_5

An open O_2VOVO_2 model (model A) and a four-membered ring OVO_2VO_2 (model B) have been localized as minima in the potential energy surface, being the latter the most stable one. For $V_2O_5^+$, a planar ring with two different vanadium-terminal oxygen distances, 1.550-1.570 and 1.701 Å, is the ground state, $^2A'$. A puckered ring-based structure ($^4A'$) is a low-lying electronic state with relative energy of 42.12 kcal mol⁻¹. Thus, a conformational change is observed for this electronic transition. Open model A presents two minima for electronic states $^2A'$ and $^4A'$, 29.70 and 67.71 kcal mol⁻¹ higher in energy than the ring structure. A third structure, model C, consisting of three bridging oxygens and C_{3v} symmetry has been characterized as a saddle point of index two, the imaginary frequency of -133.26 and -127.11 cm⁻¹ are associated to the transfer of a bridging oxygen between the two vanadium centers, becoming model B. This structure is 27.05 kcal mol⁻¹ higher in energy. For neutral clusters the same trend in relative energies is found, and the order of stability for model B is: $^1A' > ^3A'$ and for model A is: $^1A > ^3A$. Model B consists of a quasi-planar ring for both electronic states with a V-O bond distance for terminal oxygens and two for ring oxygens. The geometrical parameters of the $^1A'$ ground state are similar to the reported values of Vyboishchikov and Sauer¹⁹. The O_2VOVO_2 structure presents V-O terminal bond lengths of 1.582 and 1.618 Å, and bridging oxygens of 1.738 and 1.845 Å. Model C has also been computed and a saddle point of index two, similar to the cationic one is obtained, with relative energy of 6.89 kcal mol⁻¹. When an electron is added to the cations, no significant differences in geometry are observed.

e) $V_2O_6^+$ and V_2O_6

Two cyclic models (A and B) and a linear model (model C) were calculated. Model A involves a four-membered ring with two terminal oxygens on each vanadium center. Three vanadium-terminal oxygens distances present values around 1.7 (1.681-

1.748) Å and the fourth, V2-O5 distance, is 1.577 Å. Ring oxygens are at 1.717 and 1.875 Å of the corresponding vanadium centers and constitute a quasi-planar arrangement. This structure, has a C_s symmetry and corresponds to a doublet $^2A''$ electronic state. A quadruplet C_1 puckered ring-based structure has been found on the potential energy surface, with similar distances but very close in energy to the former. Model B is also a four-membered ring with two terminal oxygens and an O_2 unit. The most stable conformation for $V_2O_6^+$ is a doublet electronic state (2A), very close in energy to a 4A state. Both states present similar geometrical parameters, but a difference in the O_2 unit-vanadium atom (V1) distance is found (1.879 Å versus 2.199 Å). The O-O distance is 1.242 Å for the doublet electronic state and 1.214 Å for the quadruplet electronic state. These findings lead us to consider two different O_2 -vanadium interactions. Calculated O_2 and O_2^- distances are 1.215 and 1.353 Å, respectively. From now on, we will refer to these systems as molecular oxygen for O_2 and superoxo for O_2^- . An open geometry has been considered, involving a bridging oxygen, three terminal oxygens and a O-O unit. The 2A and the 4A electronic states are very close in energy, and the changes in O-O and O5-V1 bond lengths observed for model B are also observed for these clusters.

V_2O_6 structures show a larger stability for open-shell systems. Model A triplet state is the most stable one, belonging to the C_1 group symmetry. Two different terminal oxygens are found, with bond lengths of 1.571-1.596 and 1.720-1.805 Å; V-O distances corresponding with the ring oxygen atoms are approximately 1.8 Å. These arrangement are very similar to the recently values obtained by Vyboishchikov and Sauer¹⁹. Singlet state is a D_{2h} arrangement with the four terminal oxygen-vanadium bond lengths of 1.638 Å. Structures possessing a O-O fragment are not in general as favorable as these. Model B in its 3A presents two terminal and two ring oxygens, with an O-O distance of 1.317 Å at 1.847 Å of the vanadium atom. Singlet electronic state presents similar terminal oxygen-vanadium bond lengths, higher V1-O2 distances and shorter O-O and O_2^- -V distances, so a superoxo-vanadium interaction best fits both systems. Open model C presents for both singlet and triplet states similar bond length values: between 1.570-1.585 Å for terminal oxygens, 1.788-1.792 Å for bridging oxygens, 1.289-1.297 Å for O-O bond, and 1.701-1.797 Å for the superoxo-vanadium distances. The addition of an electron to the cationic systems involves basically the change of terminal oxygens-vanadium distances, as well as the decrease of the O_2^- -V1

distances (an enhancement of the interaction between the O₂ fragment and the vanadium atom).

f) V₂O₇⁺ and V₂O₇

The addition of an oxygen atom to V₂O₆ models leads to two different arrangements for clusters with stoichiometry V₂O₇. Model A V₂O₇⁺ involves a planar four-membered ring and three terminal oxygens, as well as an O₂ unit, corresponding to a ²A" and ⁴A" degenerate electronic states with identical geometrical parameters, except for the values of V2-O5 distance, 1.556 Å and 1.706 Å for ²A" and ⁴A" electronic states, respectively. The V1-O6 bond length associated to the interaction with the O₂ unit is 2.143 Å. The O-O bond length is 1.213 Å, very close to the calculated O₂ value of 1.215 Å. A linear structure involving two O₂ units has also been considered, namely Model B. It is around 46 kcal mol⁻¹ more energetic than the most stable ring structure at both electronic states, ²A and ⁴A. Two different arrangements for the O₂ units are observed: first, a O-O distance of 1.236 Å (1.237 Å) and a O₂-V1 distance of 1.887 Å, and the second involving O-O distance of 1.316 Å and V2-O distance of 1.938 Å. The former corresponds to a superoxo-vanadium interaction while the latter is assigned to a peroxo-vanadium interaction, being the calculated peroxo O₂²⁻ bond length 1.618 Å.

For neutral systems, model A presents a triplet ³A" ground state with C_s symmetry and a vanadium V1 interacting with both oxygen atoms of the O₂ unit, corresponding to a peroxo-vanadium interaction. A comparison with the calculated structure of Vyboishchikov and Sauer¹⁹ renders similar values of the geometrical parameters; but, these authors give a fundamental singlet electronic state. Bond lengths are quite similar to those obtained for cationic systems. A closed-shell state has been also characterized, binding the O₂ unit to a terminal oxygen. This structure presents two terminal oxygens at 1.569 Å, two ring oxygens belonging to a four-membered ring at 1.800 Å of V1 and V2, and a O₃ unit with V-O distances of 1.813 Å, O-O distances of 1.449 Å and a O-O-O angle of 114.56 degrees. The O₃²⁻ molecule is found to have an O-O distance of 1.517 Å and an O-O-O angle of 116.34 degrees. This arrangement is 20.74 kcal mol⁻¹ less stable than the former. An open structure, called model B, involves like for the cationic systems two different O₂ units: V1 interacts with a superoxo unit while V2 interacts with a peroxo unit. Almost identical geometries are

found for the triplet and the singlet electronic states, located 75.62 and 85.56 kcal mol⁻¹ higher in energy, respectively.

g) V₃O₆⁺ and V₃O₆

Three different models were considered: a six-membered ring (model A), a branched-open structure (model B) and a four-membered ring (model C), see Figure 7. The most stable one is model A, involving a six-membered ring with terminal oxygens attached to the vanadium centers, symmetry C_s and electronic state ³A". It adopts a ship conformation with V1-O1 and V2-O3 distances of 1.557 and 1.554 Å respectively, and V1-O2 V2-O2 and V2-O3 bond lengths of 1.704, 1.893 and 1.792 Å respectively. A singlet C_{3v} structure with electronic state ¹A₁ has been characterized, very close in energy, with V-O distances of 1.551 Å for terminal oxygens and 1.771 for bridging oxygens. The following model in energy is model C, consisting of a four-membered ring with a O and a VO₃ unit bonded to the vanadium atoms. A triplet electronic state is again the most stable one, ³A 16.28 kcal mol⁻¹ higher in energy than model A, with a quasi-planar ring. ¹A electronic state is 11.45 kcal mol⁻¹ less stable than this one, and presents a non-planar ring with a dihedral angle of 41.84 degrees. Finally, the most stable branched structure corresponds to a ³A electronic state and is 54.86 kcal mol⁻¹ less stable than the six-membered ring. V-O distances are 1.571 Å for terminal oxygens and 1.868 and 1.717 Å for bridging oxygen-V1 and V2 respectively. No significant changes in geometry are found between these electronic states. Thus, cationic V₃O₆⁺ family prefers open-shell configurations and no important differences in geometry are present, except the change in the dihedral angle of model C.

For neutral systems the same models were obtained, being model A the most stable one in its ⁴A' electronic state. It possesses C_s symmetry and a quasi planar ring conformation, and two different ranges of V-O bond lengths are found: 1.576 Å for terminal oxygens and 1.798 Å for bridging oxygens. In a narrow window of energy the doublet ²A' electronic state is characterized, having C_s symmetry and no important differences in bond distances regarding the quadruplet are sensed. However, the ring adopts now a chair conformation and O1 and O4 stay in a plane above the vanadium atoms, while oxygens O3 stay below. Model C presents a quasi-planar four-membered ring and very similar V-O distances for both quasi degenerate ²A and ⁴A electronic states. Branched model B presents two electronic states, ⁴A and ²A', with relative energies of 78.52 and 95.77 kcal mol⁻¹ respectively.

h) V₃O₇⁺ and V₃O₇

Based on the $V_3O_6^+/V_3O_6$ structures, four different models for this stoichiometry have been considered. The addition of an oxygen atom to the six-membered ring structure leads to model A, where identical conformation is obtained and the extra atom is placed in the same plane as the terminal oxygens, centered in the ring (C_{3v} symmetry). The ground state in the cationic form is a singlet, 1E , with terminal oxygen-vanadium bond lengths of 1.550 Å, ring oxygen-vanadium bond lengths of 1.793 Å and center-oxygen-vanadium atoms distances of 1.919 Å. Excited C_s structure, corresponding to a $^3A''$ electronic state, is 46.21 kcal mol⁻¹ higher in energy. Two different terminal oxygens-vanadium distances are found, 1.745 Å for V1-O1 and 1.553 Å for V2-O3, as well as 1.799 Å, 1.789 Å, 1.919 Å for bridging oxygens-vanadium bond lengths. The distance O5-V1 increases from 1.919 Å to 1.956 Å on going from singlet to triplet electronic state; however, an opposite trend is found for O5-V2 distance, from 1.919 Å to 1.902 Å. The low-lying excited state corresponds to model C2, showing a terminal oxygen O1 bonded to the ring V1; distances between ring oxygens O2 and ring vanadiums V1 and V2 are 1.715 and 1.872 Å respectively; a terminal oxygen O3 is attached to V2 at 1.556 Å, and the bridging oxygen O4 is at 1.698 and 1.880 Å from V2 and V3. Model C1 involves two terminal oxygens on V1, with bond distances of 1.569 Å. A long distance is present between the ring oxygens O3 and O4 and this V1 center; distances of the ring oxygens as well as the bridging oxygen O5 to V2 are in the range of 1.6 Å; terminal O6 and O7 oxygens are bound to V3 at 1.566 Å. Model B presents a branched structure and two different terminal oxygens are found, i.e. O1-V1, with a bond length 1.569 Å, and V2-O3 with a shorter bond 1.556 Å. Distances of the bridging oxygen to V1 and V2 are 1.884 and 1.698 Å respectively. V1-O2-V2 angle is approximately 180 degrees. This model is 69.39 kcal mol⁻¹ less stable than the ring system. No open shell has been calculated for models B, C1 and C2.

The same procedure was applied to neutral systems. Model A ground state is $^2A''$ with C_s symmetry. Two terminal oxygen-vanadium distances are found, 1.568 and 1.575 Å, as well as three ring oxygen-vanadium (1.923, 1.723 and 1.803 Å) and two center-oxygen-vanadium ones, 2.034 and 1.884 Å. Quadruplet state has been calculated, being 52.31 kcal mol⁻¹ more energetic than the ground state. A distorted structure is reached with terminal bond lengths of 1.568, 1.570 and 1.579 Å, ring oxygen-vanadium distances of 1.697, 1.961, 1.892, 1.743, 1.775 and 1.848 Å, and center oxygen-vanadium bond lengths of 1.848, 2.003 and 1.869 Å. The arrangements found for models C1 and C2 of both cationic and neutral systems are similar, the

oxygen atom attached to V2, model C2, is more stable than the oxygen linked to V1, model C1. Only singlet electronic states were considered. Branched model B presents a C_s symmetry with terminal oxygens at 1.585 and 1.576 Å from V1 and V2, respectively, and bridging oxygen O2 connected to V1 and V2 at approximately 1.787 Å. This model is very unstable in comparison with the six-membered ring. No significant differences in geometry are observed when comparing cations and neutral systems, except for the lose of the symmetry in model A and the bridging oxygen-vanadium V1-O2 and V2-O2 bond lengths in model B.

i) V_4O_{10}

In Figure 9 the neutral system corresponding to a tetrahedral cage is depicted. No cationic minima were found for this stoichiometry. This structure presents 1T_d symmetry. Terminal oxygen-vanadium distances are 1.564 Å, and bridging oxygens-vanadium bond lengths are 1.792 Å. Only singlet electronic state was converged, corresponding to the 1T_2 electronic state. These values are very similar to the theoretical results of Vyboishchikov and Sauer¹⁹.

In summary, different V-O distances are found in these compounds. A short bond length of 1.550 Å is present for terminal oxygens, and it is associated to a double bond or a vanadyl bond⁴⁹. A medium V-O distance of 1.70-1.80 Å is present for bridging oxygens, and corresponds to a single bond. A long-range interaction is present when a distance of 1.900-2.200 Å is found, as for V-O₂ interactions. Bulk V₂O₅ material present the following V-O distances⁵⁰: 1.58 Å for the vanadyl bond, 1.77 and 1.88 and 2.02 Å for bridging oxygens. Structures containing a four-membered ring are stabilized, and planar conformations as well as puckered rings are found. Low multiplicities are preferred for cations, except for the V₃O₆⁺ systems which prefer a triplet electronic state. Neutral systems prefer high multiplicities except for V₂O₅ and V₃O₇ systems, where a closed-shell and a doublet electronic state are the most stable conformations, respectively.

3.2. – Dissociation Channels, Ionization Potential and Binding Energies

The dissociation or fragmentation energy has been evaluated as the difference of the total energy of the cluster and the energy sum of the fragments resulted from the corresponding dissociation channels. An analysis of the results presented in Table 1

shows that the stability order is dependent on model systems and fragmentation products. The most exothermic processes are associated to the generation of VO_2 , VO_3 , VO , VO^+ and O_2 , constituting the building blocks for larger moieties. V_2O_4 and V_2O_5 in their four-membered ring arrangement are found to be the building blocks for bigger clusters as V_2O_6 , V_2O_7 . Branched structures like V_2O_4 , V_2O_5 model A and V_3O_6 , V_3O_7 model B are unstable species and would tend to decompose into smaller fragments, as their small endothermic and even exothermic values of dissociation energies show. On the contrary, compact models involving alternating V-O rings are expected to be more stable, as in V_2O_5 model B or V_3O_6 model A. This last case illustrates the order in stability: a six-membered ring > four-membered ring > “linear” structure. Among four-membered ring structures, the case of V_3O_7^+ shows that a tetrahedral environment is favorable when only a terminal oxygen is present. This arrangement is found in the bulk material.

Ionization potential (IP), calculated as the difference between the ionic and the neutral total electronic energies, increases when increasing the content in oxygen. Thus, the result for V_2O_x is V_2O_2 (5.26) < V_2O_3 (6.55) < V_2O_4 (8.17) < V_2O_5 (9.78), in eV. If another oxygen is added, the result is a decrease in the IP value, for V_2O_6 9.56 eV while the IP value of V_2O_7 is 10.06 eV. For V_3O_y clusters, the same trend is observed and a slight increase in the IP value is obtained, 8.26 and 8.96 eV for V_3O_6 and V_3O_7 clusters, respectively. Therefore, neutral compounds having a larger content in oxygen show larger values of IP.

The decomposition energy of V_xO_y clusters into smaller V_xO_{y-1} clusters and O atom (DEO) has been calculated as the total energy of the V_xO_{y-1} cluster plus the energy of an isolated oxygen atom minus the energy of the V_xO_y cluster. The calculated values of DEO for the most stable clusters are reported in Table 2. An analysis of the results renders that addition of an oxygen atom to small clusters to form clusters richer in oxygen is thermodynamically favorable. Thus, clusters with a high content in oxygen like V_2O_6 and V_2O_7 show small values of DEO, indicating that decomposition into V_2O_5 and V_2O_6 clusters plus atomic oxygen is little endothermic and therefore less difficult. Analogous analysis can be done for the study of the capability of losing an O_2 molecule. Decomposition energy losing O_2 (DEO_2) is analogously calculated, and again V_2O_6 and V_2O_7 clusters show a higher tendency to lose O_2 and become V_2O_4 and V_2O_5 clusters, as it was suggested from the geometrical analysis and the fragmentation channels. We conclude that V_2O_4 and V_2O_5 systems are the most stable clusters.

Regarding the fragmentation channels, VO_2 , VO_3 , VO , VO^+ and O_2 are the most stable fragments of V_2O_y^+ and V_2O_y systems, and V_2O_4 and V_2O_5 stoichiometries are the building blocks of the larger clusters. Nevertheless, dissociation channels depend on the products and model. Ionization potentials increase with a high content in oxygen, and decomposition energies render that V_2O_6 and V_2O_7 compounds tend to lose O and O_2 and become stable V_2O_4 and V_2O_5 systems. These results are in agreement with experimental results reported by Bell et al.⁸, where these authors identify VO_2 , VO_3 , V_2O_4 and V_2O_5 as the building blocks for larger systems. Clusters with high content in oxygen like V_2O_6 and V_2O_7 easily lose O_2 .

3.3. - Vibrational Frequency Analysis

The frequencies calculated at the harmonic level and the corresponding intensities for V_2O_y and V_{3-4}O_y are listed in Supporting Information 1S and 2S. The calculated values of these frequencies are not scaled. Recently, Bytheway and Wong⁵¹ have proposed a scale factor of 0.9929 for the B3LYP//6-31G* calculation level. An analysis of the vibrations with the highest intensities has been carried out. For all models low frequencies are associated to bending modes and dihedral angles vibrations.

For the linear V_2O_2^+ system, the 890.47 cm^{-1} value is assigned to an antisymmetric V1-O1-V2 mode, associated to the transfer of the bridging oxygen between the two vanadium atoms. The less intense value of 1131.35 cm^{-1} is associated to the V2-O2 stretching mode. The four-membered rings present typical V-O ring frequencies in the range of $400\text{-}700\text{ cm}^{-1}$, being the most intense at 590 and 734 cm^{-1} for the doublet and the quadruplet states, respectively. Adduct $\text{V}_2\text{-O}_2^+$ presents the most intense frequency value at 1146.9 and 1208.6 cm^{-1} for the doublet and the quadruplet electronic states, respectively. They are associated to the O-O stretching mode, very close to the experimental value of 1011 cm^{-1} ⁵² (1169 cm^{-1} with B3LYP/6-31G* calculations¹⁷). Neutral ring V_2O_2 clusters show their most intense frequency at 861.5 , 694.8 and 864.03 cm^{-1} , assigned to ring V-O stretching modes. Chertihin et al.⁵³, report a value of 1042.4 cm^{-1} assigned to an antisymmetric O-V-O mode in bent OVOV structure.

V_2O_3^+ (${}^2\text{A}$) presents its maximum intensity at 1127.14 cm^{-1} , associated to the asymmetric stretching of the vanadium-terminal oxygens. ${}^4\text{A}_2$ electronic state shows its highest intensity at 381.17 cm^{-1} , assigned to an asymmetric stretching of the V-O-V

fragment (a transfer of the bridging oxygen to both vanadium atoms). The four-membered ring arrangement present the typical ring vibrations around 600 cm^{-1} , being the most intense located at 659 cm^{-1} for both ground and excited electronic states. For neutral species, the “open” ${}^3\text{B}$ geometry 1078.08 cm^{-1} vibration is associated to the asymmetric stretching of the terminal oxygens. For the OVO_2V structures, values of 827 and 611 cm^{-1} values are assigned to the vanadium-bridging oxygen vibrations, while the band at 1087 cm^{-1} corresponds to the terminal oxygen stretching mode. Chertihin et al. suggest a “w-shaped” OVOVO molecule according to IR measurements, where a $1026.2/1024.2\text{ cm}^{-1}$ doublet appears in the IR spectra. They find a weak 597.7 cm^{-1} band assigned to a symmetric vibration of the V-O-V fragment on a nonlinear V_2O_3 . Although we could not locate a minimum OVOVO structure in the potential energy surface for neutral clusters, cationic values of frequency are in good agreement with these experimental data.

V_2O_4^+ in its OVOVO_2 structure presents a band at 960 cm^{-1} for the ${}^2\text{A}$ electronic state, associated to the transfer of the bridging oxygen to the two vanadium atoms. However, the ${}^4\text{A}$ electronic state shows the maximum at 1093.09 and 1149.97 cm^{-1} and correspond to the stretching of the terminal oxygens-vanadium bonds V1-O1 and V2-O4. Model B ground and excited electronic states have strong bands related to the ring oxygen-vanadium vibrations at about $600\text{-}700\text{ cm}^{-1}$, while the bands above 1100 cm^{-1} are associated to the terminal oxygen-vanadium stretching modes. VO_2VO_2 model exhibits the same behavior. Neutral systems present slightly higher values of frequencies, but assignments are analogous to those for cations. Chertihin et al. report bands at 624.8 cm^{-1} and 752.6 cm^{-1} assigned to antisymmetric V-O₂ stretching modes, in agreement with our results for four-membered ring arrangements.

In the case of V_2O_5 cations, frequency assignment is as follows: the open O_2VOVO_2 structure in its ${}^2\text{A}$ electronic state shows the highest intensity at 945.96 cm^{-1} , corresponding to the asymmetric stretching of the V-O-V part; ${}^4\text{A}$ state possesses an intense 1025.71 cm^{-1} value assigned to the symmetric stretching of the O1-V1-O2 fragment, and the 1108.34 cm^{-1} to the V2-O5 stretching mode; the cyclic OVO_2VO_2 arrangements show intense bands associated to the bridging oxygen-vanadium vibrations in the range of $600\text{-}700\text{ cm}^{-1}$, and above 1000 cm^{-1} frequency values correspond to terminal oxygens stretching modes. Neutral clusters present analogous assignments. To our knowledge there are no experimental data for these compounds.

V_2O_6^+ model A (${}^2\text{A}$) presents its higher intensities at 667 cm^{-1} and 1036 cm^{-1} , corresponding to a symmetric O2-V2-O3 (ring oxygens) stretching and a symmetric

O4-V2-O5 (terminal oxygens) vibrations, respectively. 4B_1 state has an intense band at 643 cm^{-1} associated to symmetric V1-O1 and V2-O4 stretching modes. Model B shows typical ring vibrations in the range of $600\text{--}800\text{ cm}^{-1}$, and terminal oxygens stretching modes at 1100 cm^{-1} . The most intense band for 2A electronic state is assigned to the O-O stretching mode, at 1331.19 cm^{-1} , while for 4A state an O2-V2-O3 stretching mode at 636.76 cm^{-1} is the most intense one. The O-O stretching mode appears in this case over 1600 cm^{-1} . This significant displacement of the band for the O_2 fragment implies a different interaction of this unit with the V_2O_4 part, as the V-O₂ distance increases in passing from 2A to 4A electronic states. This fact could be interpreted as an O_2 chemisorption and a physisorption respectively, as Bell et al.⁸ suggest for these compounds. The former can be assigned to the presence of a superoxo O_2^- unit, while the latter would correspond to a molecular O_2 unit. Model C 920 cm^{-1} band is assigned to the bridging oxygen asymmetric stretching, associated to the transfer of oxygen between the vanadium atoms. Doublet state has an intense band at 1378.59 cm^{-1} associated to the O-O stretching of the O_2 unit. As in model B, the excited quadruplet state presents this band at 1620 cm^{-1} , indicating a different interaction of the O-O fragment and the cationic system, in agreement with the increase of the V-O₂ distance. Neutral clusters follow the same trend. Bands of the model A are presented in the range of 600 cm^{-1} corresponding to ring vibrations, while values over 785 cm^{-1} are associated to terminal oxygens stretching modes. In particular, 996 cm^{-1} band for triplet electronic state is assigned to the symmetric O1-V1-O6 stretching mode. Model B shows the same assignments as for cations, but in this case no frequencies over 1600 cm^{-1} appear. Therefore the interaction between O_2 fragment and V1 does not change when passing from an open to a closed-shell configuration

$V_2O_7^+$ model A presents for both doublet and quadruplet states the most intense band associated to ring oxygens vanadium V2 stretching modes, at 710 cm^{-1} . A band at 870 cm^{-1} is also intense and is assigned to ring oxygens vanadium V1 stretching vibrations. Frequencies around 1000 cm^{-1} are associated to terminal oxygens-vanadium stretching vibrations, and band at 1630 cm^{-1} to the O-O stretching. Model B in the doublet electronic state presents the most intense value of frequency at 1382.11 cm^{-1} , assigned to the stretching mode of the superoxo O_2^- unit (O6-O7). The stretching of a peroxo O_2^{2-} unit (O4-O5) occurs at 1228.24 cm^{-1} , but with lower intensity. Values about 1100 cm^{-1} correspond to the terminal oxygens stretching vibrations. For the quadruplet electronic state the most intense band appears at 918.72 cm^{-1} and is associated to the

asymmetric stretching of the bridging oxygen O2. Band at 1362.64 cm^{-1} is also assigned to the O_2^- unit stretching. For neutral clusters, ^1A electronic state shows a maximum value of intensity at 1129.53 cm^{-1} , assigned to the terminal oxygens-vanadium asymmetric stretching. Values in the range of 400-800 cm^{-1} are associated to ring vibrations, involving the O_3 unit. Triplet electronic state presents the most intense band at 757.12 cm^{-1} , associated to the ring oxygens vanadium V1 stretching mode. 988 and 1141 cm^{-1} correspond to terminal oxygens stretching vibrations, and 1229 cm^{-1} to the O-O stretching mode. Model B presents its maximum value of intensity at 930 cm^{-1} for both singlet and triplet electronic states. It corresponds to the asymmetric stretching of the bridging oxygen. Band at 970 cm^{-1} are associated to the O4-O5 stretching mode (peroxo unit), while bands around 1300 cm^{-1} are associated to the O6-O7 bond stretching (superoxo unit).

V_3O_6^+ six-membered ring model present the following vibrational assignment: values over 1100 cm^{-1} are associated to the terminal oxygens stretching modes; values in the range of 700-800 cm^{-1} are assigned to bridging oxygens-vanadium vibrations, and values under 300 cm^{-1} involves dihedral angles vibrations. In particular, the most intense band for the $^1\text{A}_1$ and the $^3\text{A}''$ electronic states correspond to vanadium-terminal oxygen stretching and asymmetric O2-V1-O2 stretching, respectively. Model B branched structure shows a completely different spectra and the most intense band correspond to an asymmetric stretching of the O2-V2-O2 fragment, at a value of 888.78 and 887.85 cm^{-1} for both the singlet and the triplet electronic states, respectively. Model C presents bands over 1100 cm^{-1} , associated to terminal-oxygens stretching modes; values of 940 cm^{-1} correspond to the transfer of the bridging oxygen O4 between the ring V2 and the V3 vanadium centers; frequencies in the range of 300-700 cm^{-1} are associated to the four-membered ringing vibrations, in particular the values of 860 cm^{-1} are assigned to the symmetric O2-V2-O3 stretching modes. Neutral systems present analogous assignments: 850 cm^{-1} corresponds to vanadium-ring-oxygens vibrations in model A, 880 cm^{-1} is associated to the O2-V2-O2 stretching in the branched model, and 920 cm^{-1} band is assigned to the transfer of the bridging oxygen O4 between vanadium atoms V2 and V3.

For V_3O_7^+ model A (^1E), the lowest values of frequency correspond to dihedral angles and ring bending modes, 660 cm^{-1} is assigned to the central oxygen-vanadium stretching mode, the triplet at 730 cm^{-1} corresponds to the bridging oxygens-vanadium symmetric stretching, 800 cm^{-1} to the asymmetric, and values over 1100 cm^{-1} are assigned to the terminal-oxygen stretching modes. The $^3\text{A}''$ system presents analogous

assignments and the most intense bands at 719.81 and 1153.26 cm^{-1} (vanadium-bridging oxygen stretching and symmetric V2-O3 stretching modes, respectively). V1-O1 stretching mode is associated to the 758.88 cm^{-1} band. Model B (${}^1\text{A}$) present low values of frequency corresponding to dihedral angles and bending modes. 930 and 980 cm^{-1} bands are assigned to antisymmetric and symmetric O2-V2-O2 stretching, and values over 1100 correspond to coupled stretching modes of the two VO_2 fragments. Model C1 does not present the typical cycle bands at 600-700 cm^{-1} . Instead, vibrations as well as geometrical parameters suggest the presence of interacting VO_2 , VO_3 and VO_2 moieties: long V1-O3, V1-O4 and V3-O5 bonds, umbrella vibrations of the V2-O3-O4-O5 fragment at 356 cm^{-1} , the absence of typical ring vibrations at 600 cm^{-1} . Ring vibrations are present in model C2, within the range 600-800 cm^{-1} . 970 cm^{-1} band is associated to the antisymmetric V2-O4-V3 stretching mode, i.e. the transfer of the oxygen atom to those vanadium centers. Frequencies around 1120 cm^{-1} correspond to the stretching of the O5-V3-O5 fragment, while higher values are assigned to the stretching mode of V2-O3 and V1-O1 bonds. Band assignment for neutral V_3O_7 species is as follows: model A vibrations around 700 cm^{-1} are associated to bridging-oxygen-vanadium bonds, around 800 cm^{-1} to antisymmetric and symmetric V2-O2 and V2-O4 stretching modes, respectively, and values over 1100 cm^{-1} to terminal oxygens-vanadium stretching modes; model B follows the same assignment as for cations, with slightly lower values; same considerations of cationic models C1 and C2 can be applied to the neutral system.

V_4O_{10} presents intense bands centered in 876 cm^{-1} and 1135 cm^{-1} corresponding to symmetric stretching of the bridging oxygens and stretching of the terminal oxygens, respectively.

To sum up, open structures present an intense band associated to the vibration of the bridging oxygen between two vanadium atoms, at approximately 950 cm^{-1} . This is the case of V_2O_4 , V_2O_5 model A and V_3O_6 and V_3O_7 models C, for instance. Four-membered ring-based compounds present bands in the range of 400-700 cm^{-1} associated to ring oxygens-vanadium stretching and bending modes, as in V_2O_4 , V_2O_5 models B and V_3O_6 and V_3O_7 models C2. An exception is cationic and neutral V_3O_7 model C1, where no 600-700 cm^{-1} bands are found, and can be considered an arrangement of smaller VO_2 and VO_3 clusters, in agreement with the geometrical parameters. Terminal oxygens present characteristic frequencies at values higher than 1100 cm^{-1} . Among them, vanadium centers connected to two terminal oxygens present lower frequencies (about 1100 cm^{-1}) than those bonded to only one (1150 cm^{-1}): V_2O_5 model B and V_3O_7

C2 illustrate this fact. Clusters containing O₂ units present a O-O stretching vibration at values of 1300-1600 cm⁻¹. In particular, superoxo O₂⁻ units vibrate at 1300 cm⁻¹, peroxy O₂²⁻ units at 675 cm⁻¹ and molecular O₂ units at 1600 cm⁻¹ approximately. As a reference, the calculated isolated O₂ molecule presents a bond length of 1.215 Å and a frequency of 1658 cm⁻¹; O₂⁻ possess a bond length of 1.353 Å and the frequency is 1211 cm⁻¹ with, and O₂²⁻ bond length is 1.618 Å and frequency 675.57 cm⁻¹.

3.4. - Mulliken Population, Oxidation States and Topological Analysis

Some interesting observations emerge from the Mulliken populations analysis. Tables 3 and 4 present the atomic Mulliken charge and the atomic spin density for V₂O_y (y=2-7) and V₃₋₄O_y (y=6-10) compounds, respectively.

Cationic systems present higher values for vanadium charges and lower values for oxygen charges than the corresponding neutral compounds. Vanadium atoms always possess positive Mulliken charges in the range of 1.10-1.50 electrons although in some cases lower charges are found, i.e. V₂O₂ models B and C. Oxygen atoms present Mulliken charges in the range of (-0.40)-(-0.70) electrons except for systems possessing peroxy and superoxo fragments, as in V₂O₆⁺ model B, where even positive values for oxygen charges are found. These systems present O-O bonds so as to avoid an oxidation state higher than (+5) for vanadium. Among oxygen atoms, one can find that terminal oxygen atoms possess a lower negative charge than bridging or ring oxygen atoms. There is a close relationship between the values of the V-O distance and the negative charge on O atom. The shorter the V-O distance is, the more negative the charge on oxygen atom, as in the case of V₂O₅⁺ model A: O1 and O2 are bonded at 1.690 and 1.576 Å of V1, and they have Mulliken charges of -0.23 and -0.27 electrons, respectively, corresponding to double and single V-O bonds, respectively; however the bridging oxygen O3 has a charge of -0.67 electrons.; terminal oxygen O4 is 1.566 and 1.758 Å of V2 in the doublet and quadruplet electronic state, and its negative charge decreases from -0.36 to -0.30 electrons corresponding with the change from a double to a single V-O bond. Model B ring oxygens have a charge of -0.58 electrons. Oxygen atoms belonging to a superoxo group, like in V₂O₆⁺ model B, present low negative values or even positive charges, corresponding to long-range V-O interactions and perturbed O-O double bond. Central atom in V₃O₇ systems model A exhibits a very negative Mulliken charge, probably due to the interaction with three vanadium atoms.

According to the geometrical and frequency analysis, three different O₂-V interactions can be found. On the one hand, the superoxo unit involves O-O distances of approximately 1.3 Å, as for V₂O₆ models B and C in doublet electronic states. A charge transfer of 0.4 electrons from the vanadium-containing fragment to the O₂ unit is observed. This charge transfer is present for other systems containing a superoxo unit, like V₂O₇ model B oxygens O6 and O7. The peroxo unit in V₂O₇ compounds exhibits a charge withdrawing of 0.6 electrons from the rest of the molecule. Finally, a perturbed molecular O₂ fragment is present in V₂O₆⁺ models B and C in ⁴A electronic state, as well as in V₂O₇⁺ model A: a small charge transfer of 0.1 electrons from the O₂ unit to the vanadium-containing unit is found. V₂O₇ model A singlet electronic state shows a charge transfer of 0.72 electrons to the O₃ unit.

Regarding the spin density, different trends are observed. In general vanadium atoms have the highest values of spin density, i.e. unpaired electrons are located in vanadium 3d orbitals. This is the case for small systems like V₂O₂ and V₂O₃; they present similar geometries for low and high multiplicities, and spin density is located exclusively on vanadium centers, like in V₂O₂, V₂O₃ and V₃O₆. However, for a richer content in oxygen, spin density on oxygen centers is found. For example, V₂O₅ model B in its ³A' shows the unpaired electrons on vanadium V1 and oxygen O4. On some occasions, like in V₃O₇⁺ model A in its triplet electronic state, spin density is found on neighboring vanadium and oxygen atoms, corresponding to the break of a double V-O bond. When spin density is on oxygen atoms, it is located on terminal oxygens or on the superoxo unit as for V₂O₆⁺ model B or V₂O₇ model B.

Oxidation states are as well analyzed for all the clusters. If we consider an oxidation state of (-2) for oxygen atoms, small cationic and neutral clusters like V₂O₂ and V₂O₃ would have formal oxidation states ranging from (+2) to (+3.5) (formally (+2), (+3) and (+4)) for vanadium atoms. V₂O₄ clusters are expected to show vanadium (+4 +5) oxidation state. In V₂O₅⁺ clusters, however, a (+5 +6) oxidation state should appear, when the highest oxidation state for vanadium is (+5). Therefore, not all the oxygen atoms should be considered as (-2), but as (-1). These oxygens (-1) correspond to the larger values of V-O bonds, while short V-O distances correspond to O (-2). When increasing the content in oxygen, O-O bonds appear in order to avoid vanadium oxidation states higher than (+5). Four-membered rings present vanadium oxidation states of (+4) and (+5), and correspond to the most stable structures, while linear or

branched structures involve lower oxidation states and are unstable compounds. This is in agreement with the results of Bell et al.⁸.

A topological bonding analysis based on the reduction of the localization domains as well as on the basins population has been carried out for the most stable clusters. As shown in a previous work¹⁸, at low values for the electron localization function η a unique domain is found, which splits into several domains containing fewer attractors than the parent one upon increase of η . Ordering the values of η at which separations occur, it is possible to build tree-diagrams reflecting the hierarchy of basins. The partition or bifurcation of the core and valence domains is called the core/valence bifurcation, and it can occur in two different ways: either the core irreducible domains split before the valence ones or a valence division in two or more domains takes place before the core/valence separation. The first process characterizes ions or molecules, whereas the latter is typical for independent fragments in interaction.

Figure 10 shows the localization domain reduction tree-diagrams of the most stable cationic and neutral systems. As a general rule, the core/valence bifurcation takes place before the splitting into “child” domains at values of about $\eta=0.12$. Nevertheless, systems containing O_2 units show a division of the parent domain into two parts before the core/valence bifurcation appears, i.e. $\eta=0.09$ for the first splitting and 0.12 for the core/valence division, as for $V_2O_6^+$ (4A) and $V_2O_7^+$ (2A).

$V_2O_2^+$ presents the core/valence bifurcation at $\eta=0.12$. At a value of 0.17 a separation of the V1 and O2 basins appears, and at 0.20 the V1 vanadium core basin splits leaving a VO_2 unit. This unit’s bifurcation pattern follows the one corresponding to VO_2 and, according to this analysis, $V_2O_2^+$ model B can be considered as a V^+ and a VO_2 unit. Neutral V_2O_2 is a symmetric system and splitting of the valence domain into V and VO_2 units occurs without previous V-O basins separation. A valence vanadium basin for each vanadium atom appears at ELF values about 0.36, assigned to the presence of 3d electrons.

$V_2O_3^+$ shows the core/valence bifurcation at $\eta=0.13$, while at 0.20 a division of the domain in VO and VO_2 units occurs. The VO unit splits at 0.40 into V(O1) and C(V1), like the VO^+ (${}^3\Sigma$) system; the VO_2 unit splits at 0.30 into V(O2)-V(O3) and C(V2), following the pattern of the neutral VO_2 cluster. From these results we deduce that $V_2O_3^+$ system would be composed of a VO^+ and a VO_2 fragments. V2 presents a splitting into valence vanadium basin at further values of ELF, because it has electrons in the 3d orbital (V1 is coordinated to three oxygens and V2 to two). Neutral system

presents the core/valence division at $\eta=0.10$. A separation of the V1-O2 basins occurs at an ELF value of 0.20, as for $V_2O_2^+$, splitting into a VO and a VO_2 domains at $\eta=0.22$. The corresponding domains follow the scheme of the isolated VO and VO_2 compounds. Valence vanadium basins appear at ELF values of 0.37 and 0.38.

$V_2O_4^+$ presents the core/valence bifurcation at $\eta=0.10$, while at 0.19 a splitting into a VO and a VO_3 unit appears. The VO part splits following the pattern of the VO^+ system. However, the VO_3 fragment does not present a V(O,O) basin as for the cluster VO_3 , probably due to the interaction with the vanadium atom V2. No valence vanadium basins are present, since the formal oxidation states for V1 and V2 are (+5) and V(+4), respectively and there are no 3d electrons. Neutral cluster presents a valence/core bifurcation at $\eta=0.13$ and a separation of the valence ring oxygens basins at 0.23. At a value of $\eta=0.37$ valence terminal oxygens basins appear together with the vanadium core basins. This bifurcation pattern is different from the cationic one, and a separation into two symmetric VO-O units would be a better representation for this system. This fact is in agreement with the calculated dissociation channels, which render $VO^+ + VO_3$ for the cation and 2 VO_2 for the neutral systems. No valence vanadium basins appear since no 3d electrons are present (vanadium oxidation states are (+4, +5) and (+4, +4) respectively).

$V_2O_5^+$ presents a bifurcation diagram similar to the $V_2O_4^+$ system, splitting into VO_2^+ and VO_3 fragments at $\eta=0.30$ and 0.31 respectively. V_2O_5 follows the trend of the V_2O_4 and the valence domain separates into VO_2 and VO_3 domains at an ELF value of 0.17. Further splitting occurs for both fragments at 0.39 and 0.31 respectively. These bifurcation diagrams are in agreement with the dissociation channel results.

For $V_2O_6^+$, a valence domain separation leading to a O_2 unit and a $V_2O_4^+$ unit appears at an ELF value of 0.20. The $V_2O_4^+$ fragment undergoes VO^+ and VO_3 as for the $V_2O_4^+$ cluster. $V_2O_6^+$ (4A) shows a separation of the parent domain into a O_2 and a $V_2O_4^+$ domains before the valence/core bifurcation, indicating that this cluster is composed of two independent parts, O_2 and $V_2O_4^+$. For these two systems, a disynaptic valence attractor between two oxygen atoms is present at $\eta \approx 0.70$, pointing out the covalent bond between O5 and O6. Neutral system does not present O-O bonds, but two terminal O (-1) atoms. The lone pair basins for these oxygens appear in the bifurcation tree-diagram at $\eta=0.30$, while the corresponding O (-2) appear at values of 0.37.

$V_2O_7^+$ shows a bifurcation diagram similar to that of the $V_2O_6^+$ clusters. The core/valence bifurcation takes place after the division of the parent domain into O_2 and

$V_2O_5^+$, therefore it is possible to consider this system as two independent units weakly interacting. The O_2 fragment follows the bifurcation pattern of the O_2 molecule, while the cation diagram is analogous to that of the $V_2O_5^+$. For the neutral system the core/valence bifurcation occurs at $\eta=0.15$, and at 0.25 two different domains appear, corresponding to a O_2 unit and a V_2O_5 . The O_2 unit behaves like the O_2 molecule, while the V_2O_5 unit does match the diagram of the V_2O_5 in the excited ($^3A'$) electronic state (not shown).

$V_3O_6^+$ cluster presents its core/valence bifurcation at an ELF value of 0.15. At $\eta=0.17$ a separation into a $V_2O_3^+$ and a VO_3 domains occurs, these fragments following the bifurcation diagrams of their corresponding species. The neutral system shows the core/valence bifurcation at $\eta=0.13$. A separation of the ring oxygens occurs at 0.22, and at 0.39 V2 core basins and O3 valence basins appear. At 0.41 the fragment VO corresponding to V1 and O1 appear. Vanadium valence basins are present at $\eta=0.39$, in spite of the formal absence of 3d electrons.

$V_3O_7^+$ core/valence bifurcation takes place at an ELF value of 0.10. At 0.21 the valence basin of the central oxygen appears, followed at 0.26 by the ring oxygens valence basins, and finally, at 0.41, by the terminal oxygens valence basins. Neutral cluster bifurcation diagram shows a division of the valence domain into a VO unit and a V_2O_6 . The former follows the pattern of the previously reported VO molecule; the latter presents a splitting of the central oxygen valence basin at $\eta=0.22$, the ring O4 valence basin at 0.25 and the ring O2 valence basin, already separated from V1, at 0.30. Terminal oxygen valence basins split at typical values of 0.40.

V_4O_{10} bifurcation diagram is characteristic of a molecule. Core/valence bifurcation occurs at $\eta=0.10$. At ELF values of 0.24 ring oxygen valence basin separates, and at 0.40 terminal oxygens valence basins appear together with the vanadium core basins.

To sum up, no disynaptic basins are present between vanadium and oxygen atoms, corresponding to an ionic bond. However, in systems having a O-O unit a disynaptic basin between both oxygen atoms is found at $\eta=0.70$, representing the O-O covalent bond. The majority of the clusters present the core/valence bifurcation before the splitting of the parent domain into smaller domains, related to the most stable fragmentation patterns. However, for $V_2O_6^+$ (4A) and $V_2O_7^+$ (2A) the core/valence bifurcation takes place after it. Except for these two systems, $V_xO_y^+$ and V_xO_y ($x=1-4, y=2-10$) can be considered as stable “molecules” although they can be understood as

an arrangement of smaller units. Systems containing O_2 units present three different bifurcation diagrams: the O_2 weakly interacting with the rest of the cluster is characterized by the core/valence bifurcation before the splitting into these units; superoxo O_2^- unit presents a splitting into the corresponding domains at ELF values of 0.20; finally, peroxo O_2^{2-} domain splits at slightly larger ELF values ($\eta \approx 0.25$). Ring oxygens valence basins always appear before terminal oxygens basins, at $\eta \approx 0.25$ and 0.40 respectively. Regarding terminal oxygens, O (-2) valence basins appear at ELF values slightly larger than O (-1), i.e. 0.35 and 0.40 respectively. For small clusters V_2O_2 and V_2O_3 valence vanadium basins appear at $\eta \approx 0.36$, probably due to the presence of 3d electrons.

Basin populations for the most stable compounds have been also calculated and are reported in Table 5. Valence $V(O_i)$ basins are represented as unique basins for simplicity, although they are initially classified as disynaptic $V(V,O)$ basins. Valence vanadium basin populations are not included in the Table but are discussed below.

$V_2O_2^+$ presents two non-equivalent vanadium atoms and oxygen atoms from the point of view of the ELF population analysis. No disynaptic attractors are found between vanadium core and oxygen core basins, so an ionic bond can be considered. Valence oxygen basins $V(O_i)$ present a population of 7.14 and 7.10 electrons and are symmetrically non-equivalent. Vanadium atoms present core populations of 20.54 and 21.05 for V1 and V2. The contribution of the V1 atom to the valence non-equivalent oxygen basins is 0.14 and 0.11 electrons, while the contribution of V2 to the same basins is 0.16 and 0.17 electrons. Relative covariances between V1 and the oxygens are in the range of 0.30, while for V2 they raise to 0.50, indicating more delocalization of the electronic density for the latter. From these results one can say that the interaction of V2 with oxygen atoms has a more covalent character than the corresponding to V1. Similar populations are found for the neutral cluster. The contribution of V1 and V2 to the valence equivalent oxygen basins are about 0.10 and 0.20 respectively. It is interesting to note that valence vanadium basins are present for both cationic and neutral systems. The population of these basins is 0.60-0.28 electrons for V1-V2 in $V_2O_2^+$ and 1.02-0.63 electrons for V1-V2 in V_2O_2 . This fact indicates that a) there are 3d electrons in vanadium atoms, since their oxidation state is low (+2), (+3) and b) the addition of an electron to the cationic system occurs in the 3d orbitals of the vanadium V2, i.e. the isolated vanadium atom, not in the VO_2 fragment.

$V_2O_3^+$ basins population is quite similar to that of the previous system $V_2O_2^+$ regarding vanadium core basin population. A terminal oxygen is now present and the corresponding valence basin possesses 6.81 electrons. Regarding the ring oxygen population, it is slightly larger than the corresponding $V_2O_2^+$ ones. This can be attributed to computational problems, and the valence vanadium basin population has been included into the valence ring oxygens basins. Neutral system shows similar results respect to V_2O_2 although this compound does not present a valence vanadium basin: the terminal oxygen valence basin has smaller population than the ring one.

$V_2O_4^+$ presents non-equivalent vanadium atoms, and terminal oxygens as well as ring oxygens. Vanadium V2 presents the highest core basin population; terminal oxygens show valence basins population of 6.75 electrons, while ring oxygens valence basins population is slightly larger, 7.10 electrons. No disynaptic attractors are present between vanadium and oxygen atoms, and therefore the bond is mostly ionic. The contribution of the vanadium atoms to the valence basins of terminal oxygen atoms is 0.30 electrons, with a covariance higher than 0.90. These values are abnormally large for pure ionic bonds, and a significant covalent character is found for vanadium-terminal oxygen bonds. The situation for ring oxygens is slightly different: a contribution of vanadium atoms V1 and V2 of approximately 0.18 and 0.13 electrons respectively is found, and covariances of 0.50 and 0.30 indicate a less-effective electronic delocalization between these basins in comparison with the terminal oxygens. Thus, a population analysis of the ELF density permits to distinguish between terminal and ring oxygens. Moreover, the values presented above lead to consider a stronger vanadium-ring oxygen interaction for V1 than for V2, so this $V_2O_4^+$ system can be thought to be composed of a VO and a VO_3 fragment.

$V_2O_5^+$ presents two different vanadium atoms, two ring oxygens and two kinds of terminal oxygens. Vanadium core basins have a population of 20.26 and 20.15 electrons for V1 and V2 respectively. Ring oxygens present a valence population of 7.05 electrons, and terminal oxygens present values of 6.76, 6.48 and 6.67 electrons for V(O1), V(O4) and V(O5) respectively. V(O4) lower population can be associated to the O (-1) oxidation state, and to the long V-O distance in comparison to the other terminal oxygens. Vanadium contributions to the valence oxygen basins are in the range of the previously analyzed; the O (-1) has, however, a low value, 0.19, respect to the typical O(-2) value of 0.30, and covariances are 0.55 and 0.83 respectively. Therefore, vanadium-oxygen (-1) bond has more ionic character than the O (-2), and we can understand the former as a single bond and the latter as a double bond. For the

neutral system no differences in valence terminal populations are found, so (-2) is the expected oxidation state for O1, O4 and O5.

$V_2O_6^+$ (2A) presents a disynaptic attractor between O5 and O6 with a population of 1.00 and a covariance of 0.71, clearly indicating the presence of a covalent bond. (the O_2 molecule presents a $V(O,O)$ population of 1.10 electrons). The oxygen atoms in this unit show an asymmetric distribution of valence basins population: 5.73 electrons for the oxygen next to the cation and 5.30 electrons for the other one, while for the O_2 molecule lone pair basin population is 5.31¹⁸. A noticeable charge transfer of 0.35 electrons occurs from the $V_2O_4^+$ unit to the O_2 fragment. The contribution of V1 to $V(O5)$ is small, and an ionic bond is expected. For $V_2O_6^+$ in the quadruplet electronic state again a disynaptic basin appears between the two oxygens in the O_2 unit, with a population of 1.04 electrons and a fluctuation of 0.71. The population of the lone pairs for these oxygen atoms is 5.52 for the atom next to the cation and 5.16, being the average approximately equal to the O_2 molecule. The interaction of this unit with the cation yields a small charge transfer of 0.04 electrons. Thus, a different interaction of the O_2 unit is observed: a stronger interaction for the doublet, involving a charge transfer of 0.35 electrons to the O_2 unit, and a weak interaction involving no significant charge transfer. It is possible to assign the former to a superoxo O_2^- specie and the latter to a weak molecular interaction, in agreement with geometrical and frequency data. V_2O_6 most stable arrangement does not involve disynaptic valence basins. However three different oxygens are observed: terminal O(-2) oxygen, having a valence basin population of 6.78 electrons; terminal O(-1) oxygen, with a population of 6.59 electrons and ring oxygens, with a population of 7.15 electrons. From a point of view of ELF basins population analysis it is possible to distinguish between single O(-1) and double O(-2) bonds.

$V_2O_7^+$ basin population analysis is analogous to that of the $V_2O_6^+$ (4A): the O_2 unit has a total population of 15.94 electrons, so no charge transfer is observed. Population distribution in the O_2 unit is asymmetric, due to the effect of the cation, and the oxygen connected to the vanadium atom possesses the largest value. The average value of the valence basins for O6 and O7 corresponds to the basin population of the O_2 molecule. As for $V_2O_6^+$, O(-2) and O(-1) terminal oxygens are found with valence basin populations of 6.70 and 6.48 electrons respectively, and ring oxygens of 7.05 electrons. V_2O_7 presents a different sort of interaction between O_2 and V_2O_5 fragments. The two oxygens of the O_2 unit are equivalent and possess a valence basin population of 5.74

electrons, larger than the corresponding to the O_2 molecule and the previously analyzed O_2^- . The population of the disynaptic valence basin between O6 and O7 is 0.92, with a fluctuation of 0.76. A charge transfer of 0.65 electrons from the V_2O_5 to the O_2 unit is observed. We assign this interaction to the peroxo O_2^{2-} unit.

$V_3O_6^+$ presents two non-equivalent terminal oxygens with valence oxygen basin populations of 6.76-6.80 electrons, and two nonequivalent ring oxygen atoms with populations of 7.17 and 7.26 electrons. The most charged basins correspond to the oxygens in the V_2O_3 unit described above. There are as well two nonequivalent vanadium atoms, being V1 the one possessing the least core basin population. Neutral cluster present slightly larger values for oxygen valence basins; vanadium V2 valence basins possess a population of 0.14 electrons each one, and a fluctuation of 0.93, indicating a large delocalization.

$V_3O_7^+$ possess three nonequivalent oxygen atoms: terminal oxygen with a valence basin population of 6.72 electrons, ring oxygens with a population of 7.11 electrons and a central oxygen with a slightly larger population of 7.17 electrons. Terminal oxygens have a vanadium contribution of 0.31 electrons and a covariance of 0.90, indicating non-negligible covalent interactions. Ring oxygens have a contribution of the vanadium atoms of 0.16 electrons each one and a covariance of 0.40, showing a predominantly ionic character. Central oxygen has a contribution of the vanadium atoms of 0.10 electrons each one and a covariance of 0.25, being this atom mostly ionically bonded to the three vanadium atoms. Neutral cluster present two nonequivalent vanadium atoms, V1 with a core basin population of 20.42 electrons and V2 20.12 electrons. Central oxygen presents the largest valence population, 7.30 electrons, followed by ring oxygens O2 and O4 and terminal oxygens O1 and O3. The vanadium contribution to the central oxygen valence basin is small, whereas for terminal oxygens is in the range of 0.28 electrons, with a high covariance about 0.80. The integrated spin density for the core V1 basin is 0.48.

To sum up, the absence of valence basin attractors between vanadium and oxygen atoms, indicate a mostly ionic bond. Nevertheless, the contribution of the vanadium atoms to the valence basins of terminal oxygen atoms is about 0.30 electrons, with a covariance higher than 0.90. These values are abnormally large for pure ionic bonds, and a significant covalent character is found for vanadium-terminal oxygen bonds. The situation for ring oxygens is slightly different: a contribution of vanadium atoms approximately 0.15 electrons respectively is found, and covariances of 0.40 indicate a less-effective electronic delocalization between these basins in comparison

with the terminal oxygens. It is possible a distinction between terminal oxygens, i. e. O(-2) and O(-1) oxidation states in terms of basins population, being the former about 0.3 electrons more than the latter. The covariance is also slightly higher for O (-2). Systems containing O₂ units can be analyzed in terms of valence oxygen basin population: O₂ weakly interacting shows no charge transfer from the cationic unit to the O₂ fragment; superoxo O₂⁻ unit presents a noticeable charge transfer of 0.35 electrons to the O₂ valence basins, as well as an asymmetric population distribution in these basins; peroxy O₂²⁻ unit shows a charge transfer of 0.65 electrons. The characteristic disynaptic V(O,O) basin presents a population of approximately 1 electron and a fluctuation about 0.90, indicating a high delocalization between the two oxygen nuclei.

4.- Conclusions

In the present work, the geometrical and electronic structure of V_xO_y⁺ and V_xO_y (x=2-4 y=2-10) clusters at different electronic states have been investigated using a combination of DFT and Hartree-Fock calculations. A topological study based on the ELF analysis is carried out in order to understand the nature of bonding. The results of this work can be summarized as follows: i) The most stable structure for each cluster is: V₂O₂⁺ (²A'), V₂O₃⁺ (²A') ≈ (⁴A''), V₂O₄⁺ (²A'), V₂O₅⁺ (²A''), V₂O₆⁺ (²A), V₂O₇⁺ (²A'') ≈ (⁴A''), V₃O₆⁺ (³A''), V₃O₇⁺ (¹E), V₂O₂ (³A₁), V₂O₃ (³A'), V₂O₄ (³A''), V₂O₅ (¹A'), V₂O₆ (³A), V₂O₇ (³A), V₃O₆ (⁴A'), V₃O₇ (²A''), V₄O₁₀ (¹T₂). ii) Geometrical parameters and IR frequency data for cationic and neutral V_xO_y (x=2-4, y=2-10) species in different electronic states have been reported, and the structures obtained for the different clusters are in agreement with available experimental data. iii) The calculated geometrical parameters for the ground electronic states of V₂O₄, V₂O₅, V₂O₆, V₂O₇ (³A), V₃O₈ and V₄O₁₀ are similar to recently reported values of Vyboishchikov and Sauer. iv) Three different values of V-O distances are found: short corresponding to terminal oxygens (1.55 Å), intermediate (1.70-1.80 Å) and large (2.00 Å). These values can be associated to strong (terminal) and weak interactions involving O(-2) and O(-1) oxidation states, respectively. v) Structures possessing a V₂O₂ ring (V₂O₂⁺ (²A'), V₂O₃⁺ (²A') ≈ (⁴A''), V₂O₄⁺ (²A'), V₂O₅⁺ (²A''), V₂O₆⁺ (²A), V₂O₇⁺ (²A''), V₂O₂ (³A₁), V₂O₃ (³A'), V₂O₄ (³A''), V₂O₅ (¹A'), V₂O₆ (³A) and V₂O₇ (³A)) present higher stability than their corresponding linear or branched arrangements. vi) the results of the energy for the dissociation channels suggest that VO⁺ (³Σ), VO (⁴Σ), VO₂ (²A₁), VO₃ (²A') and O₂ (³Σ_g⁻), constitute the building blocks for the more complex clusters moieties. vii) cationic and neutral V₂O₄, V₂O₅,

V_3O_6 , V_3O_7 and V_4O_{10} constitute stable species, in accord with experimental data. viii) from the ELF analysis, the vanadium oxygen bond can be considered as mostly ionic, according to the absence of a disynaptic basin between these two atoms. However, a partial covalent character is found as the basin population analysis points out. ix) For $V_2O_6^+(^2A)$, $V_2O_7^+(^2A'')$ and $V_2O_7(^3A)$ clusters a disynaptic basin is found between two oxygen atoms, indicating the presence of a O_2 unit. ix) According to the bifurcation diagrams, $V_2O_2^+(^2A')$ is composed of V^+ and VO_2 units, while $V_2O_2(^3A_1)$ shows a V and a VO_2 part. $V_2O_3^+(^2A')$ can be described in terms of VO^+ and VO_2 units, and $V_2O_3(^3A')$ is formed by VO and VO_2 . The $V_2O_4^+(^2A')$ cluster presents VO^+ and VO_3 fragments while $V_2O_4(^3A'')$ is composed of two VO_2 units. $V_2O_5^+(^2A'')$ can be described as VO_2^+ and VO_3 while $V_2O_5(^1A')$ is formed by VO_2 and VO_3 fragments. The $V_2O_6^+(^2A)$ cluster presents a core/valence bifurcation into O_2 and $V_2O_4^+$, while $V_2O_6(^3A)$ shows two terminal $O(-1)$ atoms bonded to a V_2O_4 fragment. $V_2O_7^+(^2A'')$ can be considered as independent $V_2O_5^+$ and O_2 weakly interacting, whereas $V_2O_7(^3A)$ presents V_2O_5 and O_2 non-independent fragments. $V_3O_6^+(^3A'')$ is formed by $V_2O_3^+$ and VO_3 fragments, while $V_3O_6(^4A')$ does present the typical diagram of a molecule. $V_3O_7^+(^1E)$ is composed of V_3O_6 and O units, while $V_3O_7(^2A'')$ presents VO^+ and V_2O_6 fragments. $V_4O_{10}(^1T_2)$ can be considered as a stable molecule. x) Different interactions between O_2 and fragments have been characterized: a molecular O_2 is present for $V_2O_7^+(^2A'')$; a superoxo O_2^- interaction is found for $V_2O_6^+(^2A)$; a peroxo O_2^{2-} unit is present for V_2O_7 .

ACKNOWLEDGMENTS

This work is supported by DGICYT (proyecto PB96-0795-C02-02). M.C. is grateful to Conselleria de Cultura, Educació i Ciència (Generalitat Valenciana) for a doctoral fellowship. Computer facilities of the Servei d'Informàtica (Universitat Jaume I) are acknowledged.

References

- (1) Cox, P. A. *Transition metal oxides. An introduction to their electronic structure and properties*; Clarendon Press: Oxford, 1992.
- (2) Rao, C. N. R.; Raveau, B. *Transition metal oxides*; VCH Publishers: New York, 1995.
- (3) Berkowitz, A. E. In *Magnetic properties of fine particles*; L., D. J., Fiorani, D., Eds.; North-Holland: Amsterdam, 1992.
- (4) Busca, G.; Lietti, L.; Ramis, G.; Berti, F. *Appl. Catal. B: environmental* **1998**, *18*, 1.

- (5) Yamanaka, I.; Morimoto, K.; Soma, M.; Otsuka, K. *J. Mol. Catal. A* **1998**, *133*, 251.
- (6) Viparelli, P.; Ciambelli, P.; Lisi, L.; Ruoppolo, G.; Russo, G.; Volta, J. *C. Appl. Catal. A* **1999**, *184*, 291.
- (7) Gao, X.; Wachs, E. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 1261.
- (8) Bell, R. C.; Zemski, K. A.; Kerns, K. P.; Deng, H. T.; Castleman Jr, A. W. *J. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 1733.
- (9) Bell, R. C.; Zemski, K. A.; Castleman Jr, A. W. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 8293.
- (10) Bell, R. C.; Zemski, K. A.; Castleman Jr, A. W. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 2292.
- (11) Bell, R. C.; Zemski, K. A.; Castleman Jr, A. W. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 1585.
- (12) Foltin, M.; Stueber, G. J.; Bernstein, E. R. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 9577.
- (13) Martins, J. B. L.; Longo, E.; Andrés, J. *Int. J. Quantum Chem.* **1993**, *27*, 643.
- (14) Martins, J. B. L.; Andres, J.; Longo, E.; Taft, C. A. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1995**, *330*, 301.
- (15) Sambrano, J. R.; Andrés, J.; Beltrán, A.; Sensato, F.; Longo, E. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *287*, 620.
- (16) Beltran, A.; Andrés, J.; Noury, S.; Silvi, B. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 3078.
- (17) Calatayud, M.; Beltran, A.; Andres, J.; Silvi, B. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *333*, 493.
- (18) Calatayud, M.; Andrés, J.; Beltrán, A.; Silvi, B. *Theor. Chem. Acc.* **2001**, *105*, 299.
- (19) Vyboischchikov, S. F.; Sauer, J. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 10913.
- (20) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Keith, T.; Peterson, G. A.; Montgomery, J. A.; Raghavachari, K.; Al-Laham, M. A.; Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. V.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Peng, C. Y.; Ayala, P. Y.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Replogle, E. S.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Binkley, J. S.; Defrees, D. J.; Baker, J.; Stewart, J. P.; Head-Gordon, M.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *GAUSSIAN94, Revision B1*; Gaussian, Inc.: Pittsburgh PA, 1995.
- (21) Rassolov, V. A.; Pople, J. A.; Ratner, M. A.; Windus, T. L. *J. Phys. Chem.* **1998**, *109*, 1223.
- (22) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- (23) Lee, C.; Yang, R. G.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- (24) Veliah, S.; Xiang, K.-h.; Pandey, R.; Recio, J. M.; Newsam, J. M. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 1126.
- (25) Gutsev, G. L.; Rao, B. K.; Jena, P.; Wang, X.-B.; Wang, L.-S. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *312*, 598.
- (26) Nayak, S. K.; Jena, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 644.
- (27) Gutsev, G. L.; Khanna, S. N.; Rao, B. K.; Jena, P. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 5812.
- (28) Reddy, B. V.; Jena, P. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *288*, 253.
- (29) Gutsev, G. L.; Rao, B. K.; Jena, P. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 11961.
- (30) Han, J.-G. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *324*, 143.
- (31) Becke, A. D.; Edgecombe, K. E. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5397.

- (32) Savin, A.; Nesper, R.; Wengert, S.; Fässler, T. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1809.
- (33) Krokidis, X.; Noury, S.; Silvi, B. *J. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 7277.
- (34) Krokidis, X.; Silvi, B.; Alikhani, M. E. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *292*, 35.
- (35) Jouber, L.; Picard, G.; Silvi, B.; Fuster, F. *J. Molec. Struct. (Theochem)* **1999**, *463*, 75.
- (36) Chesnut, D. B. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 11644.
- (37) Fuster, F.; Sevin, A.; Silvi, B. *J. Comput. Chem.* **2000**, *21*, 509.
- (38) Fuster, F.; Sevin, A.; Silvi, B. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*.
- (39) Silvi, B.; Gatti, C. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 947.
- (40) Savin, A.; Jepsen, O.; Flad, J.; Andersen, O. K.; Preuss, H.; von Schnering, H. G. *Angew. Chem.* **1992**, *31*, 187.
- (41) Savin, A.; Silvi, B.; Colonna, F. *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 1088.
- (42) Noury, S.; Colonna, F.; Savin, A.; Silvi, B. *J. Molec. Struct.* **1998**, *450*, 59.
- (43) Berski, S.; Silvi, B.; Lundell, J.; Noury, S.; Latajka, Z. In *New Trends in Quantum Systems in Chemistry and Physics*; al, J. M. e., Ed.; Kluwer Academic Publishers: 2001; Vol. 1; pp 259.
- (44) Savin, A.; Becke, A. D.; Flad, J.; Nesper, R.; Preuss, H.; von Schnering, H. G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 409.
- (45) Marx, D.; Savin, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2077.
- (46) Llusar, R.; Beltran, A.; Andres, J.; Silvi, B.; Savin, A. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 12483.
- (47) Noury, S.; Krokidis, X.; Fuster, F.; Silvi, B. Topmod Package Paris, 1997.
- (48) Noury, S.; Krokidis, X.; Fuster, F.; Silvi, B. *Computers & Chemistry* **1999**, *23*, 597.
- (49) Silvi, B.; Savin, A.; Kempf, J. Y.; von Schnering, G. *Bulletin of the Polish Academy of Sciences Chemistry* **1994**, *42*, 413.
- (50) Haber, J.; Witko, M.; Tokarz, R. *Applied Catalysis A: General* **1997**, *157*, 3.
- (51) Bytheway, I.; Wong, M. W. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *282*, 219.
- (52) Huber, K. P.; Herzberg, G. *Constants of diatomic molecules*; Van Nostrand Reinhold: New York, 1979.
- (53) Chertihin, G. V.; Bare, W. D.; Andrews, L. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 5090.

FIGURE CAPTIONS

Figure 1: Geometrical parameters (bond lengths in Å and angles in degrees) and relative energies in kcal mol⁻¹ for V₂O₂⁺ (left) and V₂O₂ (right) clusters. Values in parentheses correspond to the least stable system.

Figure 2: Geometrical parameters (bond lengths in Å and angles in degrees) and relative energies in kcal mol⁻¹ for V₂O₃⁺ (left) and V₂O₃ (right) clusters. Values in parentheses correspond to the least stable system.

Figure 3: Geometrical parameters (bond lengths in Å and angles in degrees) and relative energies in kcal mol⁻¹ for V₂O₄⁺ (left) and V₂O₄ (right) clusters. Values in parentheses correspond to the least stable system.

Figure 4: Geometrical parameters (bond lengths in Å and angles in degrees) and relative energies in kcal mol⁻¹ for V₂O₅⁺ (left) and V₂O₅ (right) clusters. Values in parentheses correspond to the least stable system.

Figure 5: Geometrical parameters (bond lengths in Å and angles in degrees) and relative energies in kcal mol⁻¹ for V₂O₆⁺ (left) and V₂O₆ (right) clusters. Values in parentheses correspond to the least stable system. A saddle point of index 2 has been found for model C in both cationic and neutral clusters.

Figure 6: Geometrical parameters (bond lengths in Å and angles in degrees) and relative energies in kcal mol⁻¹ for V₂O₇⁺ (left) and V₂O₇ (right) clusters. Values in parentheses correspond to the least stable system.

Figure 7: Geometrical parameters (bond lengths in Å and angles in degrees) and relative energies in kcal mol⁻¹ for V₃O₆⁺ (left) and V₃O₆ (right) clusters. Values in parentheses correspond to the least stable system.

Figure 8: Geometrical parameters (bond lengths in Å and angles in degrees) and relative energies in kcal mol⁻¹ for V₃O₇⁺ (left) and V₃O₇ (right) clusters. Values in parentheses correspond to the least stable system.

Figure 9: Geometrical parameters (bond lengths in Å and angles in degrees) and relative energies in kcal mol⁻¹ for V₄O₁₀ cluster.

Figure 10: The localization domain reduction tree diagram of the most stable cations (left) and neutral clusters (right). The ELF values corresponds to bifurcations yielding a reduction of the localization domains into domains containing fewer attractors.

TABLE CAPTIONS

Table 1: Dissociation channels and its corresponding energies ΔE in eV for the most stable V_xO_y clusters. The smallest fragments have the following ground electronic states: VO⁺(³Σ), VO₂⁺(¹A₁), VO₃⁺(¹A₁), VO(⁴Σ), VO₂(²A₁), VO₃(²A₁), O₂(³Σ_g), O(³P), V⁺(⁵D) and V(⁴F).

Table 2: Decomposition energy in eV of the most stable clusters losing atomic O (DEO) and molecular O₂ (DEO₂).

Table 3: Mulliken net atomic charges (a.u.) and spin densities in parentheses for V₂O_y⁺ and V₂O_y (y=2-7) clusters.

Table 4: Mulliken net atomic charges (a.u.) and spin densities in parentheses for V_xO_y⁺ and V_xO_y (x=3-4,y=6-10) clusters.

Table 5: Valence basin population in electrons for the most stable clusters.

Supporting information Available: Vibrational frequency values (cm⁻¹) and the corresponding intensities in parentheses for V₂O_y⁺ and V₂O_y clusters (y=2-7) **1S**; Vibrational frequency values (cm⁻¹) and the corresponding intensities in parentheses for V₃₋₄O_y⁺ and V₃₋₄O_y clusters (y=6-10) **2S**.

Table 1

Compound	Dissociation channel	ΔE	
$V_2O_2^+$ Model A (4A_1)	$VO_2 + V^+$	4.38	
	$VO^+ + VO$	3.35	
	Model B (2A_1)	$VO_2 + V^+$	5.42
		$VO^+ + VO$	4.39
Model C (4A_1)	$VO_2 + V^+$	-2.30	
	$VO^+ + VO$	-3.33	
V_2O_2 Model B (3A_1)	$VO_2 + V$	3.80	
	$2 VO$	-2.48	
Model C (3A_1)	$VO_2 + V$	2.49	
	$2 VO$	-3.78	
$V_2O_3^+$ Model A (4A_2)	$V_2O_2^+ + O$	4.87	
	$VO_2^+ + VO$	4.87	
	$VO_3 + VO^+$	3.61	
	Model B (2A_1)	$V_2O_2^+ + O$	6.12
$VO_2^+ + VO$		6.11	
$VO_3 + VO^+$		4.86	
V_2O_3 Model A (3B_1)	$V_2O_2 + O$	6.34	
	$VO_3 + V$	5.69	
	$VO_3 + VO$	3.19	
Model B (3A_1)	$V_2O_2 + O$	7.40	
	$VO_3 + V$	6.75	
	$VO_3 + VO$	4.24	
$V_2O_4^+$ Model A (2A_1)	$V_2O_3^+ + O$	6.78	
	$V_2O_2^+ + O_2$	4.68	
	$VO_3^+ + VO_2$	4.44	
	$VO^+ + VO_3$	4.39	
Model B (2A_1)	$V_2O_3^+ + O$	8.07	
	$V_2O_2^+ + O_2$	5.97	
	$VO_3^+ + VO_2$	5.73	
	$VO^+ + VO_3$	5.68	
Model C (2B_2)	$V_2O_3^+ + O$	6.32	
	$V_2O_2^+ + O_2$	4.22	
	$VO_3^+ + VO_2$	3.98	
	$VO^+ + VO_3$	3.93	
V_2O_4 Model A (3A_1)	$V_2O_3 + O$	7.83	
	$V_2O_2 + O_2$	7.01	
	$VO_3 + VO_2$	3.62	
	$VO^+ + VO_3$	4.82	
Model B (3B_2)	$V_2O_3 + O$	9.69	
	$V_2O_2 + O_2$	8.87	
	$VO_3 + VO_2$	5.48	
	$VO^+ + VO_3$	6.22	
Model C (3B_1)	$V_2O_3 + O$	8.89	
	$V_2O_2 + O_2$	8.07	
	$VO_3 + VO_2$	4.67	
	$VO^+ + VO_3$	5.87	

$V_2O_5^+$ Model A (2A)	$V_2O_4^+ + O$	2.15
	$V_2O_3^+ + O_2$	2.00
	$VO_2^+ + VO_3$	3.43
	$VO_2 + VO_3$	5.30
Model B ($^2A''$)	$V_2O_4^+ + O$	3.44
	$V_2O_3^+ + O_2$	3.29
	$VO_2^+ + VO_3$	4.72
	$VO_2 + VO_3$	6.59
V_2O_5 Model A (1A)	$V_2O_4 + O$	4.08
	$V_2O_3 + O_2$	5.55
	$VO_5 + VO_3$	5.11
Model B ($^1A'$)	$V_2O_4 + O$	5.05
	$V_2O_3 + O_2$	6.53
	$VO_5 + VO_3$	6.08
$V_2O_6^+$ Model A ($^2A''$)	$V_2O_5^+ + O$	1.40
	$V_2O_4^+ + O_2$	-0.57
	$VO_3^+ + VO_3$	3.54
	$VO_5^+ + VO_2 + O_2$	5.15
Model B (2A)	$V_2O_5^+ + O$	2.74
	$V_2O_3^+ + O_2$	0.77
	$VO_3^+ + VO_3$	4.88
	$VO_5^+ + VO_3 + O_2$	6.50
Model C (2A)	$V_2O_5^+ + O$	1.65
	$V_2O_4^+ + O_2$	-0.33
	$VO_3^+ + VO_3$	3.78
	$VO_5^+ + VO_3 + O_2$	5.40
V_2O_6 Model A (3A)	$V_2O_5 + O$	2.52
	$V_2O_4 + O_2$	0.95
	$2 VO_3$	2.94
	$2 VO_5 + O_2$	6.42
Model B (3A)	$V_2O_5 + O$	1.74
	$V_2O_4 + O_2$	1.39
	$2 VO_3$	3.38
	$2 VO_5 + O_2$	6.87
Model C (3A)	$V_2O_5 + O$	0.33
	$V_2O_4 + O_2$	-0.03
	$2 VO_3$	1.96
	$2 VO_5 + O_2$	5.45
$V_2O_7^+$ Model A ($^2A''$)	$V_2O_6^+ + O$	3.45
	$V_2O_5^+ + O_2$	0.78
	$V_2O_4^+ + O_2 + O$	4.22
	$VO_2^+ + VO_2 + O_2$	5.50
Model B (2A)	$V_2O_6^+ + O$	1.45
	$V_2O_5^+ + O_2$	-1.22
	$V_2O_4^+ + O_2 + O$	2.22
	$VO_3^+ + VO_3 + O_2$	3.50
V_2O_7 Model A ($^3A''$)	$V_2O_6 + O$	3.95
	$V_2O_5 + O_2$	1.06
	$V_2O_4 + O_2 + O$	6.11
	$VO_5 + VO + O_2$	0.43
Model B (3A)	$V_2O_6 + O$	0.67
	$V_2O_5 + O_2$	-2.22
	$V_2O_4 + O_2 + O$	2.83
	$VO_2 + VO + O_2$	0.31

$V_3O_6^+$ Model A ($^3A''$)	$V_2O_5 + VO^+$	4.21	
	$V_2O_4^+ + VO_2$	3.55	
	$VO_3 + VO_2 + VO^+$	10.30	
	$VO_5^+ + 2 VO_2$	10.17	
	Model B (3A)	$V_2O_5 + VO^+$	1.83
		$V_2O_4^+ + VO_2$	5.92
		$VO_3 + VO_2 + VO$	7.92
		$VO_5^+ + 2 VO_2$	7.97
	Model C (3A)	$V_2O_5 + VO^+$	3.51
$V_2O_4^+ + VO_2$		4.25	
$VO_3 + VO_2 + VO$		9.59	
$VO_5^+ + 2 VO_2$		9.64	
V_3O_6 Model A ($^4A'$)	$V_2O_5 + VO$	5.31	
	$V_2O_4 + VO_2$	4.71	
	$VO_3 + VO_2 + VO$	11.39	
	$3VO_2$	10.19	
	Model B (4A)	$V_2O_5 + VO$	1.90
		$V_2O_4 + VO_2$	1.31
		$VO_3 + VO_2 + VO$	7.98
		$3VO_2$	6.78
	Model C (4A)	$V_2O_5 + VO$	3.65
		$V_2O_4 + VO_2$	3.05
		$VO_3 + VO_2 + VO$	9.73
		$3 VO_2$	8.53
$V_3O_7^+$ Model A (1A)	$V_3O_6^+ + O$	6.02	
	$V_2O_5 + VO_2^+$	5.84	
	$V_2O_4^+ + VO_3$	6.20	
	$2VO_3 + VO^+$	11.87	
	Model B ($^1A''$)	$V_3O_6^+ + O$	3.01
		$V_2O_5 + VO_2^+$	2.83
		$V_2O_4^+ + VO_3$	3.19
		$2VO_3 + VO^+$	8.86
	Model C1 ($^1A''$)	$V_3O_6^+ + O$	3.28
		$V_2O_5 + VO_2^+$	3.10
		$V_2O_4^+ + VO_3$	3.46
		$2VO_3 + VO^+$	9.13
	Model C2 ($^1A''$)	$V_3O_6^+ + O$	4.33
		$V_2O_5 + VO_2^+$	4.15
		$V_2O_4^+ + VO_3$	4.50
		$2VO_3 + VO^+$	10.18
V_3O_7 Model A ($^2A''$)	$V_3O_6 + O$	6.73	
	$V_2O_5 + VO_2$	6.38	
	$V_2O_4 + VO_3$	6.99	
	$VO_3 + 2VO$	12.47	
	Model B ($^2A'$)	$V_3O_6 + O$	3.03
		$V_2O_5 + VO_2$	2.68
		$V_2O_4 + VO_3$	3.29
		$VO_3 + 2VO$	8.77
	Model C1 (2A)	$V_3O_6 + O$	3.96
		$V_2O_5 + VO_2$	3.62
		$V_2O_4 + VO_3$	4.23
		$VO_3 + 2VO$	9.70
	Model C2 ($^2A'$)	$V_3O_6 + O$	4.54
		$V_2O_5 + VO_2$	4.19
		$V_2O_4 + VO_3$	4.80
		$VO_3 + 2VO$	10.28

$V_4O_{10} (^1T_2)$	$V_3O_7 + VO_3$	6.86
	$V_3O_6 + VO_2 + O_2$	12.62
	$2 V_2O_5$	7.16
	$2 V_2O_4 + O_2$	11.86

Table 2

system	DEO	DEO ₂
V ₃ O ₇ ⁺ (¹ E)	-6,02	
V ₃ O ₇ (² A ^{''})	-6,73	
V ₂ O ₇ ⁺ (² A ^{''})	-3,45	-0,79
V ₃ O ₇ (³ A)	-3,95	-1,06
V ₂ O ₆ ⁺ (² A)	-2,74	-0,77
V ₂ O ₆ (³ A)	-2,52	-2,17
V ₂ O ₅ ⁺ (² A ^{''})	-3,44	-3,29
V ₂ O ₅ (¹ A)	-5,05	-6,53
V ₂ O ₄ ⁺ (² A)	-5,26	-5,97
V ₂ O ₄ (³ A ^{''})	-6,88	-8,87
V ₂ O ₃ ⁺ (² A)	-6,12	
V ₂ O ₃ (³ A)	-7,40	

Table 3

Model	Atom								
	V1	V2	O1	O2	O3	O4	O5	O6	O7
V ₂ O ₃ ⁺ Model A (A)	0.98(1.11)	1.15(2.22)	-0.69(-0.09)	-0.43(-0.25)					
(A)	1.16(3.00)	1.16(-2.10)	-0.68(0.08)	-0.64(0.02)					
(B)	1.11(0.90)	1.17(2.30)	-0.64(-0.10)	-0.64(-0.10)					
Model C (A)	0.81(0.77)	0.58(1.19)	-0.20(-0.47)	-0.20(-0.49)					
(A)	0.73(0.51)	0.65(1.40)	-0.19(0.56)	-0.19(0.54)					
V ₂ O ₃ Model B (A)	0.68	0.68	-0.68	-0.68					
(B _{in})	0.66	0.66	-0.66	-0.66					
(A)	0.58(3.85)	0.78(-2.01)	-0.68(0.08)	-0.68(0.08)					
Model C (A)	0.54	0.29	-0.42	-0.41					
(A)	0.45(-1.06)	0.29(2.81)	-0.34(0.14)	-0.34(0.12)					
V ₂ O ₃ ⁺ Model A (A)	1.35(-0.99)	1.16(2.20)	-0.37(0.11)	-0.72(-0.05)	-0.42(-0.26)				
(A)	1.26(1.81)	1.26(1.80)	-0.39(-0.21)	-0.75(-0.18)	-0.39(-0.21)				
Model B (A)	1.36(-1.09)	1.25(2.09)	-0.34(0.14)	-0.64(-0.07)	-0.64(-0.07)				
(A ^{**})	1.36(1.14)	1.25(2.12)	-0.34(-0.15)	-0.64(-0.05)	-0.64(-0.05)				
V ₂ O ₃ Model A (B)	0.87(1.10)	0.87(1.10)	-0.51(-0.09)	-0.72(-0.01)	-0.51(-0.09)				
V ₂ O ₃ Model B (A)	1.13	0.75	-0.51	-0.68	-0.68				
(A)	1.14(-1.08)	0.87(3.00)	-0.52(0.09)	-0.75(0.02)	-0.75(-0.03)				
V ₂ O ₃ ⁺ Model A (A)	1.42(1.16)	1.37(0.02)	-0.33(-0.13)	-0.70(-0.04)	-0.38(0.00)	-0.38(0.00)			
(A)	1.37(1.44)	1.33(0.75)	-0.34(-0.17)	-0.72(-0.11)	-0.30(0.96)	-0.34(-0.11)			
V ₂ O ₃ ⁺ Model B (A)	1.45(0.00)	1.38(1.11)	-0.31(0.01)	-0.61(0.02)	-0.61(0.02)	-0.31(-0.15)			
(A)	1.41(1.04)	1.41(1.04)	-0.33(-0.09)	-0.58(0.54)	-0.58(0.54)	-0.33(-0.09)			
V ₂ O ₃ ⁺ Model C (B)	1.40(0.43)	1.31(2.05)	-0.26(-0.62)	-0.60(-0.11)	-0.60(-0.11)	-0.26(-0.64)			
(A)	1.41(-0.28)	1.31(2.08)	-0.27(0.42)	-0.61(-0.05)	-0.61(-0.05)	-0.24(0.89)			
V ₂ O ₃ Model A (A)	0.98(2.21)	1.30(0.03)	-0.50(-0.19)	-0.77(-0.05)	-0.50(0.00)	-0.50(0.00)			
V ₂ O ₃ Model B (A)	1.17	1.17	-0.48	-0.70	-0.70	-0.48			
(A)	1.20(1.14)	1.20(1.14)	-0.48(-0.10)	-0.72(-0.03)	-0.72(-0.03)	-0.48(-0.10)			
V ₂ O ₃ Model C (A)	1.28	0.90	-0.49	-0.61	-0.61	-0.49			
(B)	1.27(0.01)	1.02(2.15)	-0.49(0.00)	-0.66(-0.08)	-0.66(-0.08)	-0.49(0.00)			
V ₂ O ₃ ⁺ Model A (A)	1.48(-0.36)	1.39(-0.01)	-0.22(0.91)	-0.25(0.40)	-0.67(0.04)	-0.36(0.01)	-0.36(0.00)		
(A)	1.46(-0.19)	1.34(0.84)	-0.23(0.91)	-0.27(0.38)	-0.68(-0.02)	-0.30(0.97)	-0.33(0.10)		
V ₂ O ₃ ⁺ Model B (A)	1.47(-0.01)	1.42(-0.31)	-0.28(0.00)	-0.58(0.01)	-0.58(0.01)	-0.21(0.93)	-0.25(0.37)		
(A)	1.42(1.02)	1.44(-0.47)	-0.30(-0.08)	-0.55(0.54)	-0.55(0.53)	-0.25(0.53)	-0.22(0.92)		

Table 5

	C(V1)	C(V2)	C(O1)	C(O2)	C(O3)	C(O4)	C(O5)	C(O6)	C(O7)	V(O.0)	V(O1)	V(O2)	V(O3)	V(O4)	V(O5)	V(O6)	V(O7)
$V_2O_7^{2-}(A)^*$	21.05	20.54	2.17	2.12							7.14	7.10					
$V_2O_7^{2-}(A)^*$	20.99	20.58	2.15	2.13							7.23	7.24					
$V_2O_7^{2-}(A)^*$	20.52	20.73	2.12	2.13	2.12						6.81	7.24*	7.29*				
$V_2O_7^{2-}(A)$	20.44	20.73	2.12	2.13	2.12						7.02	7.29	7.26				
$V_2O_7^{2-}(A)$	20.25	20.52	2.16	2.12	2.12	2.11					6.75	7.08	7.10	6.77			
$V_2O_7^{2-}(A)$	20.25	20.53	2.12	2.12	2.12	2.11					6.75	7.09	7.09	6.77			
$V_2O_7^{2-}(A)$	20.26	20.15	2.11	2.13	2.13	2.11	2.11				6.73	7.05	7.03	6.48	6.67		
$V_2O_7^{2-}(A)$	20.23	20.16	2.17	2.14	2.15	2.12	2.12				6.87	7.10	7.09	6.91	6.92		
$V_2O_7^{2-}(A)$	20.32	20.25	2.12	2.13	2.11	2.12	2.18	2.12		1.00	6.75	7.05	7.10	6.74	5.73	5.30	
$V_2O_7^{2-}(A)$	20.50	20.23	2.10	2.11	2.09	2.14	2.19	2.11		1.04	6.79	7.15	7.11	6.75	5.52	5.16	
$V_2O_7^{2-}(A)$	20.12	20.12	2.12	2.12	2.12	2.11	2.12	2.11			6.77	7.15	7.15	6.59	6.77	6.59	
$V_2O_7^{2-}(A)$	20.22	20.15	2.16	2.13	2.13	2.11	2.11	2.11	2.11	1.28	6.75	7.04	7.06	6.69	6.48	5.34	5.10
$V_2O_7^{2-}(A)$	20.15	20.11	2.15	2.13	2.13	2.08	2.06	2.10	2.10	0.92	6.86	7.14	7.11	6.82	6.65	5.74	5.73
$V_2O_7^{2-}(A)$	20.20	20.49	2.12	2.13	2.14	2.12					6.76	7.17	6.80	7.26			
$V_2O_7^{2-}(A)$	20.37	20.36	2.13	2.13	2.12	2.12					6.92	7.30	6.93	7.32			
$V_2O_7^{2-}(E)$	20.14		2.12	2.12							6.72	7.11	7.17				
$V_2O_7^{2-}(A)$	20.42	20.12	2.05	2.16	2.13	2.13					6.97	7.15	6.87	7.11	7.30		
$V_2O_7^{2-}(T)$	20.08		2.10	2.12							6.85	7.18					
$O_3^{2-}(\Sigma_2)^*$			2.13	2.13						1.10	5.31	5.31					

* present a valence vanadium basin (see text)

** see text

C.1 Informació suplementària

SUPPORTING INFORMATION

1S: Vibrational frequency values (cm^{-1}) and the corresponding intensities in parentheses for V_2O_y^+ and V_2O_y clusters ($y=2-7$).

2S: Vibrational frequency values (cm^{-1}) and the corresponding intensities in parentheses for $\text{V}_{3-4}\text{O}_y^+$ and V_{3-4}O_y clusters ($y=6-10$).

1S

Compound	Frequencies/ cm^{-1}
V_2O_2^+ Model A (${}^4\text{A}$)	62.39(3.1), 117.48(10.8), 198.77(3.8), 385.10(4.2), 890.47(100), 1131.35(21.9)
V_2O_2^+ Model B (${}^2\text{A}$)	194.06(29.3), 313.73(0.5), 412.49(1.1), 590.72(100), 762.31(66.6), 876.68(76.9)
${}^4\text{B}_2$	221.57(41.2), 343.89(0.0), 393.64(0.3), 494.07(78.4), 734.54(100), 817.30(25.1)
V_2O_2^+ Model C (${}^2\text{A}$)	78.96(1.57), 129.66(3.23), 422.00(5.26), 518.39(11.91), 759.07(1.39), 1146.90(100)
${}^4\text{A}$	90.61(17.34), 133.33(0.40), 462.18(0.55), 489.63(34.05), 770.88(1.27), 1208.63(100)
V_2O_2 Model B (${}^1\text{B}_{10}$)	226.41(0.56), 281.77(0.00), 422.99(4.86), 648.97(0.00), 861.48(100), 876.18(0.05)
${}^4\text{A}_2$	141.12(18.36), 460.09(29.51), 466.27(0.00), 534.69(0.00), 694.86(100), 779.86(0.00)
${}^2\text{A}$	105.04(13.16), 216.38(6.50), 328.69(4.08), 478.76(38.54), 864.03(100), 895.87(61.40)
V_2O_2 Model C (${}^2\text{A}$)	62.95(0.64), 182.05(2.86), 541.58(6.55), 594.62(9.10), 795.81(47.28), 902.23(100)
${}^4\text{A}$	108.37(2.48), 133.94(1.69), 286.55(8.97), 522.18(7.03), 704.95(2.20), 927.40(100)
V_2O_3^+ Model A (${}^2\text{A}$)	31.34(7.11), 55.65(5.89), 118.31(32.22), 210.83(29.14), 287.91(4.92), 403.35(9.64), 838.08(32.45), 1127.14(100), 1145.32(79.19)
${}^4\text{A}_2$	46.70(0.00), 65.46(1.23), 170.63(23.83), 178.48(29.57), 292.76(2.77), 381.17(100), 453.64(4.38), 1122.11(50.42), 1146.36(42.34)
V_2O_3^+ Model B (${}^2\text{A}$)	128.16(5.35), 236.73(1.26), 273.05(18.24), 372.12(0.53), 391.66(0.00), 659.12(100), 765.95(52.36), 856.46(46.86), 1159.22(55.66)
${}^4\text{A}$	138.59(5.14), 207.06(0.45), 295.95(20.58), 343.86(0.38), 364.12(1.22), 659.21(100), 750.07(58.20), 858.37(53.05), 1156.65(58.20)
V_2O_3 Model A (${}^3\text{B}$)	98.19(5.38), 109.87(0.62), 185.31(6.39), 299.80(3.51), 320.95(1.52), 557.82(22.44), 769.78(25.93), 1078.08(100), 1093.61(7.88)
V_2O_3 Model B (${}^1\text{A}$)	186.04(10.68), 241.14(3.02), 283.08(16.07), 311.45(4.40), 437.24(0.21), 464.86(12.22), 826.97(100), 840.99(19.06), 1087.27(96.15)
${}^3\text{A}$	90.28(1.38), 233.17(6.73), 250.21(0.59), 284.18(0.93), 462.95(0.11), 610.79(100), 732.66(3.92), 760.45(34.39), 1087.46(66.36)
V_2O_4^+ Model A (${}^2\text{A}$)	33.10(1.38), 58.00(3.46), 88.78(11.11), 165.95(1.22), 259.45(32.51), 285.88(9.22),

	360.77(0.72), 458.33(1.10), 959.99 (100), 1120.98(25.31), 1127.81(10.65) 1155.61(15.50)
⁴ A	35.05(15.56), 58.51(4.84), 87.32(12.89), 177.14(0.67), 200.45(37.33), 206.60(19.56), 311.56(18.67), 359.74 (29.33), 584.38(95.55), 677.46(13.33), 1093.09(93.78), 1149.97(100)
V ₂ O ₄ ⁺ Model B (² A)	103.50(0.40), 198.98(16.72), 224.75(0.56), 325.74(0.00), 357.07(1.56), 371.25(12.96), 441.84(0.59), 660.28(100), 802.86(57.63), 878.91(60.37), 1141.22(68.34), 1171.09(47.78)
⁴ A ⁺	81.89(0.51), 178.20(0.00), 193.47(7.34), 250.12(2.26), 266.00(0.89), 336.98(5.81), 410.25(0.30), 526.42(0.00), 674.46(3.01), 680.90(100), 1142.95(21.55), 1159.98(32.54)
V ₂ O ₄ ⁺ Model C (² B ₂)	53.51(6.01), 156.90(39.09), 175.61(4.78), 201.53(0.00), 208.09(2.25), 314.69(5.09), 330.75(9.77), 419.27(0.00), 483.85(3.46), 756.64(100), 785.58(18.05), 952.11
⁴ A	106.69(0.80), 165.88(1.36), 204.85(1.12), 221.39(0.49), 272.81(12.17), 394.21(0.26), 395.86(0.00), 532.89(0.23), 689.98(100), 755.12(45.39), 847.72(43.09), 1018.87(49.67)
V ₂ O ₄ Model A (³ A)	34.06(1.81), 39.19(0.13), 54.79(3.62), 165.23(0.54), 197.23(9.05), 297.97(0.71), 355.17(0.27), 479.88(4.52), 879.82(100), 1074.09(35.75), 1096.38(2.12), 1101.77(34.48)
V ₂ O ₄ Model B (¹ A ₁)	121.93(0.00), 209.65(15.35), 238.57(0.00), 315.16(1.95), 361.35(7.55), 434.42(2.40), 490.91(0.65), 493.77(39.00), 806.13(6.64), 826.70(76.35), 1091.83(100), 1130.27(86.31)
³ A	94.78(0.31), 156.26(4.43), 244.07(0.45), 245.86(0.00), 310.83(5.74), 372.86(3.44), 501.62(0.00), 702.28(100), 746.67(24.92), 759.48(0.00), 1091.78(81.31), 1122.44(19.06)
V ₂ O ₄ Model C (¹ A ₁)	122.01(3.96), 198.20(0.83), 202.95(6.15), 257.99(12.70), 296.48(1.58), 416.20(2.61), 449.74(0.0), 601.91(54.76), 863.78(81.35), 936.94(100), 1088.78(72.62), 1100.63(87.30)
³ B ₁)	110.50(2.46), 202.36(0.42), 210.18(6.36), 277.83(9.74), 293.92(0.59), 393.79(3.35), 437.34(1.25), 581.09(88.98), 823.67(76.27) 907.49(96.12), 1087.77(66.95), 1099.77(100)
V ₂ O ₅ ⁺ Model A (² A)	29.57(1.02), 56.51(0.61), 61.33(1.63), 162.72(0.71), 184.35(7.93), 221.22(1.59), 294.71(5.99), 319.76(3.53), 369.57(4.04), 461.88(3.19), 559.43(0.86), 945.96(100), 1019.87(6.17), 1122.18(31.39), 1135.35(7.23)
⁴ A	25.22(4.34), 55.26(2.19), 64.98(14.64), 130.17(2.68), 170.51(12.31), 207.04(9.42), 219.63(12.32), 277.11(31.88), 325.66(6.52), 363.48(9.56), 546.27(21.01), 676.17(46.29), 827.60(9.78), 1025.71(100), 1108.34(93.47)
V ₂ O ₅ ⁺ Model B(² A ⁺)	97.41(1.37), 160.37(0.85), 186.59(4.11), 205.83(2.39), 219.01(1.03), 333.24(0.00), 362.95(5.48), 427.58(0.40), 468.22(0.55), 626.37(0.07), 701.92(100), 787.39(43.84), 881.25(69.86), 1040.60(51.37), 1158.84(46.92)
⁴ A	77.84(0.80), 130.72(5.60), 152.95(0.66), 171.37(0.20), 188.93(3.45), 242.70(0.20), 262.95(2.40), 308.56(12.40), 396.27(0.78), 513.77(0.11), 588.83(9.48), 642.65(100),

	695.95(54.8), 954.06(16.00), 1149.25(44.00)
V_2O_5 Model A (1A)	41.39(0.07), 46.69(1.02), 46.97(0.92), 134.08(8.81), 139.48(3.73), 260.76(3.27), 284.92(3.84), 322.17(0.45), 382.93(0.75), 495.01(0.34), 943.78(100), 1082.82(37.51), 1105.94(0.05), 1112.21(27.00), 1113.71(30.85)
(3A)	33.89(0.42), 40.77(0.53), 48.70(0.74), 96.21(2.33), 125.24(3.70), 185.23(4.24), 271.37(2.65), 281.90(1.38), 335.97(0.26), 463.26(0.95), 665.06(3.60), 928.87(100), 1069.70(21.82), 1099.88(11.86), 1112.56(25.42)
V_2O_5 Model B (1A)	85.27(2.38), 175.21(5.10), 190.56(4.07), 196.45(3.73), 280.42(0.47), 331.55(0.57), 363.29(9.83), 400.74(2.60), 433.76(1.09), 582.76(54.24), 878.15(55.93), 932.45(61.02), 1088.35(100), 1104.40(57.29), 1120.18(50.85)
(3A)	86.62(1.20), 177.10(2.26), 192.80(1.90), 208.35(1.34), 210.71(0.96), 298.56(0.08), 333.33(4.64), 378.03(1.56), 504.12(0.11), 599.37(0.08), 717.84(100), 758.42(28.29), 780.41(6.38), 1000.21(57.00), 1119.45(44.52)
$V_2O_6^+$ Model A (2A)	66.07(1.18), 116.50(0.39), 119.63(1.84), 161.87(3.11), 171.04(0.79), 194.07(0.08), 212.81(0.02), 262.53(0.09), 319.99(7.93), 378.21(0.52), 424.52(0.05), 520.44(11.33), 594.05(0.07), 667.00(100), 745.83(10.79), 781.33(28.24), 841.08(25.78), 1036.65(43.91)
(4B_1)	58.37(0.51), 112.10(1.12), 131.95(0.00), 132.75(0.14), 143.74(0.01), 168.91(0.00), 221.09(0.02), 246.23(0.64), 253.11(0.46), 302.88(4.58), 360.86(4.76), 492.16(0.00), 549.41(20.74), 630.38(0.51), 643.05(100), 671.14(0.79), 926.92(5.27), 930.32(0.31)
$V_2O_6^+$ Model B (2A)	59.14(1.08), 65.99(0.63), 117.71(0.40), 147.02(5.78), 190.27(1.15), 243.07(13.93), 243.92(0.17), 289.30(10.17), 324.22(0.09), 375.56(4.95), 417.66(7.93), 444.72(1.01), 661.71(61.20), 796.49(22.07), 883.49(31.03), 1144.91(37.07), 1171.96(27.76), 1331.19(100)
(4A)	48.46(0.78), 62.34(2.31), 93.39(0.20), 130.61(0.68), 155.21(0.50), 199.77(10.78), 243.96(1.04), 278.51(7.17), 327.78(0.05), 365.10(6.08), 374.91(13.68), 443.17(3.05), 636.76(100), 817.92(60.00), 885.25(60.78), 1137.61(74.51), 1166.77(51.37), 1628.22(6.78)
$V_2O_6^+$ Model C (2A)	25.62(2.77), 38.64(0.14), 50.12(0.40), 90.16(0.20), 107.28(1.12), 157.15(1.57), 202.33(5.59), 248.99(0.74), 283.46(2.92), 311.50(2.29), 323.11(13.31), 377.16(3.51), 477.18(5.27), 926.17(100), 1122.63(20.40), 1128.59(4.67), 1159.54(16.67), 1378.59(58.00)
(4A)	26.75(8.94), 37.63(0.10), 50.06(0.38), 65.44(0.10), 94.45(1.61), 126.23(0.37), 178.29(6.31), 190.33(2.94), 265.89(1.59), 282.95(4.96), 334.38(5.87), 375.26(1.72), 482.33(3.55), 922.37(100), 1121.79(24.93), 1123.78(12.04), 1150.91(19.53), 1619.67(2.69)
V_2O_6 Model A ($^1B_{2g}$)	90.45(5.41), 149.58(0.00), 175.33(0.00), 176.35(65.20), 214.18(0.00), 223.43(11.24), 249.38(0.00), 264.88(0.00), 331.94(21.90), 395.06(0.00), 439.45(7.02), 497.15(0.00)

	628.20(100), 717.41(0.00), 773.07(0.06), 785.44(49.24), 904.10(9.62), 977.51(0.00)
(³ A)	90.46(0.21), 157.70(0.61), 185.94(0.01), 196.71(3.42), 202.73(0.34), 234.87(0.67), 237.15(0.09), 303.75(0.00), 341.69(1.51), 392.60(0.00), 483.61(0.01), 563.42(0.25), 638.33(5.73), 747.66(24.77), 760.00(100), 793.48(11.79), 996.57(50.46), 1086.28(22.36)
V ₂ O ₆ Model B (¹ A)	60.07(20.00), 90.44(30.13), 140.22(0.33), 183.33(0.13), 187.78(3.25), 260.28(5.67), 291.66(0.72), 327.84(19.97), 332.46(0.18), 405.35(4.48), 419.47(3.20), 538.78(39.34), 680.71(8.01), 862.10(54.06), 890.05(10.06), 1105.54(85.72), 1136.17(69.73), 1261.42(100)
(³ A)	9.30(0.13), 75.14(0.71), 136.10(1.23), 153.21(2.31), 179.62(1.91), 245.03(1.41), 261.01(0.07), 290.73(0.36), 346.13(2.14), 386.66(2.57), 494.61(0.33), 604.63(11.65), 715.10(100), 756.39(26.26), 792.66(21.56), 1111.82(57.74), 1139.48(31.30), 1165.70(0.84)
V ₂ O ₆ Model C (¹ A)	27.70(1.97), 42.31(0.74), 48.49(0.94), 81.82(2.63), 111.88(1.27), 161.94(4.30), 242.33(1.54), 271.46(0.84), 282.58(3.20), 301.67(0.92), 369.45(1.48), 486.79(0.25), 718.72(3.67), 929.55(100), 1093.46(21.35), 1112.83(22.67), 1141.45(18.81), 1275.55(14.30)
(³ A)	24.69(0.71), 33.74(0.37), 41.09(0.03), 62.94(0.30), 79.08(1.07), 127.57(4.28), 194.12(2.98), 228.31(0.23), 278.75(1.06), 295.30(2.12), 327.12(0.41), 446.79(1.17), 587.14(5.44), 926.3(100), 1092.09(18.29), 1113.01(22.60), 1129.07(17.70), 1318.34(0.16)
V ₂ O ₇ ⁺ Model A (² A)	34.35(0.00), 45.72(0.24), 86.53(0.85), 105.16(0.33), 162.75(0.14), 172.05(0.79), 189.83(3.32), 202.25(1.60), 215.13(0.01), 273.33(1.84), 324.35(0.00), 363.22(4.83), 451.16(7.02), 473.05(0.57), 635.98(0.23), 709.57(100), 783.59(36.25), 869.16(64.95), 1041.20(49.55), 1153.55(41.24), 1630.15(6.25)
(⁴ A)	39.51(0.04), 46.23(0.24), 87.84(0.79), 105.22(0.37), 163.32(0.15), 173.52(0.54), 189.24(3.58), 201.93(1.60), 214.88(0.00), 273.03(1.82), 322.87(0.00), 361.09(4.85), 450.33(6.88), 472.42(0.63), 625.75(0.03), 708.09(100), 781.66(36.36), 868.38(65.45), 1039.68(49.39), 1152.24(40.61), 1631.36(6.06)
V ₂ O ₇ ⁺ Model B (² A)	12.29(1.12), 35.22(0.10), 46.87(0.36), 81.16(0.27), 88.42(1.77), 114.00(1.76), 150.47(0.73), 187.68(1.51), 230.30(0.81), 257.24(0.84), 277.10(2.58), 311.40(2.99), 315.48(13.55), 383.09(7.15), 516.88(0.27), 607.87(10.41), 821.65(29.71), 1151.09(30.78), 1162.23(32.62), 1228.52(12.40), 1382.11(100)
(⁴ A)	17.63(0.03), 24.70(0.21), 34.75(0.17), 70.72(0.17), 93.35(0.81), 108.99(2.54), 150.23(1.10), 212.93(1.15), 229.14(0.62), 239.41(2.85), 270.40(2.23), 306.23(10.11), 316.91(5.21), 375.37(8.82), 511.23(0.38), 604.65(10.93), 918.72(100), 1153.34(20.87), 1163.37(15.77), 1227.57(9.56), 1362.64(81.24)
V ₂ O ₇ Model A (¹ A)	126.80(0.00), 143.15(0.21), 181.41(2.28), 184.66(2.43), 200.47(0.07), 238.88(0.26),

	248.98(0.11), 266.68(0.66), 326.97(0.36), 413.55(0.03), 417.62(1.12), 484.55(0.63), 586.25(6.08), 648.96(7.84), 666.51(20.28), 717.27(45.33), 793.54(23.26), 810.40(6.26), 935.66(7.55), 1129.53(100), 1158.11(12.60)
(³ A)	74.23(0.19), 76.37(1.03), 124.53(0.10), 165.99(0.11), 201.44(0.57), 216.92(0.03), 220.74(1.77), 240.61(0.39), 306.77(0.00), 341.55(0.98), 377.77(0.40), 453.34(0.18), 478.24(0.50), 540.79(0.43), 586.31(4.77), 736.31(21.15), 757.12(100), 791.73(4.26), 988.21(43.77), 1141.22(27.87), 1229.84(8.03)
V ₂ O ₇ Model B (¹ A)	17.67(1.24), 29.73(0.44), 37.25(0.31), 77.23(1.62), 123.66(0.33), 164.87(1.18), 210.64(0.53), 223.69(0.41), 255.21(2.37), 277.12(2.20), 282.09(0.55), 328.81(0.45), 451.94(0.35), 651.03(1.09), 688.04(1.70), 721.04(3.22), 936.62(100), 969.35(16.17), 1131.14(18.21), 1143.67(15.23), 1287.08(12.17)
(³ A)	17.46(0.26), 25.41(0.08), 30.62(0.34), 64.47(0.03), 72.53(0.80), 149.83(0.83), 183.64(0.53), 214.35(0.14), 227.88(0.89), 256.71(1.48), 274.48(0.93), 299.07(1.17), 399.02(0.61), 581.11(4.90), 658.24(1.01), 689.88(1.58), 932.72(100), 970.66(11.92), 1125.57(16.82), 1134.84(15.03), 1318.49(0.17)

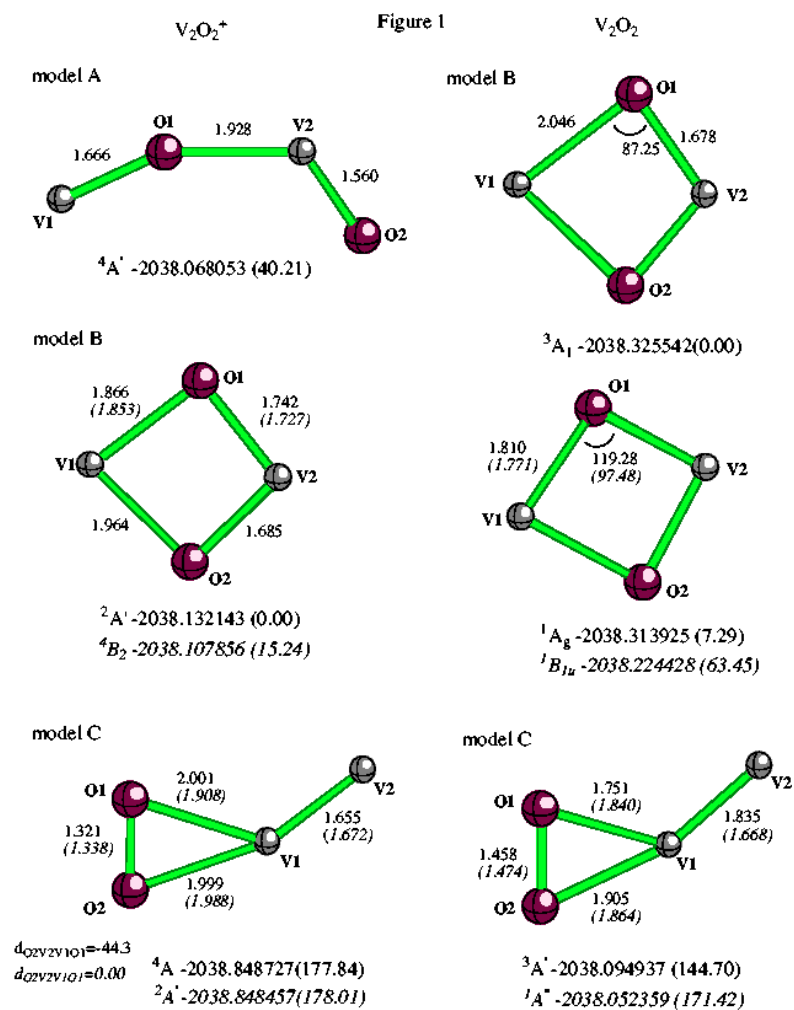
25

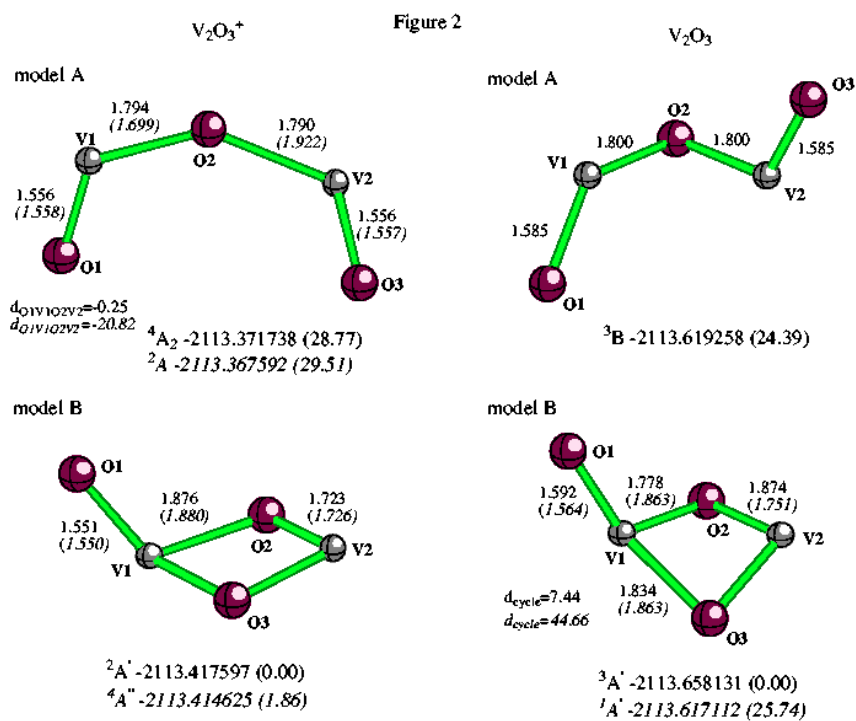
Compound	Frequencies/cm ⁻¹
V ₃ O ₆ ⁺ Model A (¹ A ₁)	76.09(0.23), 81.72(0.32), 96.12(0.61), 194.47(8.21), 195.79(9.18), 204.58(20.77), 205.39(21.73), 276.64(0.00), 318.90(6.28), 337.59(6.76), 352.20(4.59), 354.34(4.64), 622.01(0.00), 678.45(17.68), 679.84(17.87), 696.79(19.81), 792.80(75.36), 794.99(75.36), 1150.55(50.57), 1150.58(50.77), 1174.80(100)
(³ A ₁)	37.67(0.14), 44.90(0.12), 54.42(0.09), 143.74(4.79), 181.18(0.38), 184.86(1.875), 189.06(7.08), 235.86(0.21), 265.59(2.08), 280.86(1.32), 337.95(0.20), 349.95(5.28), 483.83(4.00), 486.89(0.40), 564.32(9.85), 737.33(1.67), 898.88(35.21), 902.80(100), 1139.47(11.98), 1141.09(18.12), 1160.14(19.53)
V ₃ O ₆ ⁺ Model B (¹ A)	14.52(0.17), 23.49(0.44), 27.08(0.16), 52.05(0.19), 59.53(0.66), 83.35(1.15), 116.07(1.75), 223.94(2.71), 259.71(0.22), 273.57(2.20), 276.93(5.89), 331.18(0.31), 386.75(1.63), 452.13(0.38), 506.17(2.49), 888.78(100), 976.86(4.02), 1117.58(3.08), 1121.36(16.61), 1122.93(3.81), 1125.56(2.28)
(³ A)	11.65(0.30), 14.74(0.26), 20.45(0.09), 55.29(0.11), 59.67(0.37), 81.85(1.00), 105.91(1.32), 222.60(1.85), 253.68(3.62), 261.82(1.72), 276.83(1.80), 315.47(1.89), 377.57(1.65), 446.38(0.15), 494.61(1.89), 887.95(100), 973.86(6.76), 1118.67(4.92), 1121.25(11.86), 1124.41(2.98), 1125.72(1.80)
V ₃ O ₆ ⁺ Model C (¹ A)	23.57(0.54), 30.10(0.21), 44.88(1.20), 104.36(0.01), 151.98(2.91), 204.58(1.24), 249.26(3.38), 270.91(3.60), 303.83(2.81), 345.81(2.64), 382.53(0.99), 435.76(2.18), 466.44(0.34), 472.80(7.82), 517.08(6.06), 856.53(2.76), 867.74(16.11), 949.21(100), 1123.11(18.87), 1130.17(5.52), 1154.93(23.13)
(³ A)	20.91(0.22), 31.07(0.40), 51.16(0.98), 87.56(0.09), 148.67(2.49), 162.45(1.21), 224.43(0.17), 245.21(5.64), 264.46(1.69), 313.32(1.49), 348.28(2.68), 391.82(4.41), 432.39(0.19), 479.02(4.36), 657.96(36.09), 788.45(12.87), 861.49(25.78), 943.79(100), 1123.18(16.89), 1128.19(5.04), 1158.94(15.20)
V ₃ O ₆ Model A (² A)	55.50(2.05), 112.40(0.47), 115.15(0.41), 166.08(0.15), 182.82(0.97), 189.03(2.41), 201.31(3.95), 225.86(0.01), 293.14(7.60), 302.71(1.25), 333.30(0.05), 344.96(0.80), 583.58(1.48), 619.78(1.37), 687.20(0.23), 705.56(20.05), 776.86(16.15), 851.28(100), 1107.07(77.95), 1109.67(27.08), 1136.12(25.00)
(⁴ A)	40.03(1.03), 45.45(0.56), 58.96(1.15), 140.72(2.51), 143.17(3.08), 163.47(0.05), 165.35(0.13), 219.56(0.69), 234.38(1.98), 257.26(7.12), 269.37(0.01), 302.47(0.15),

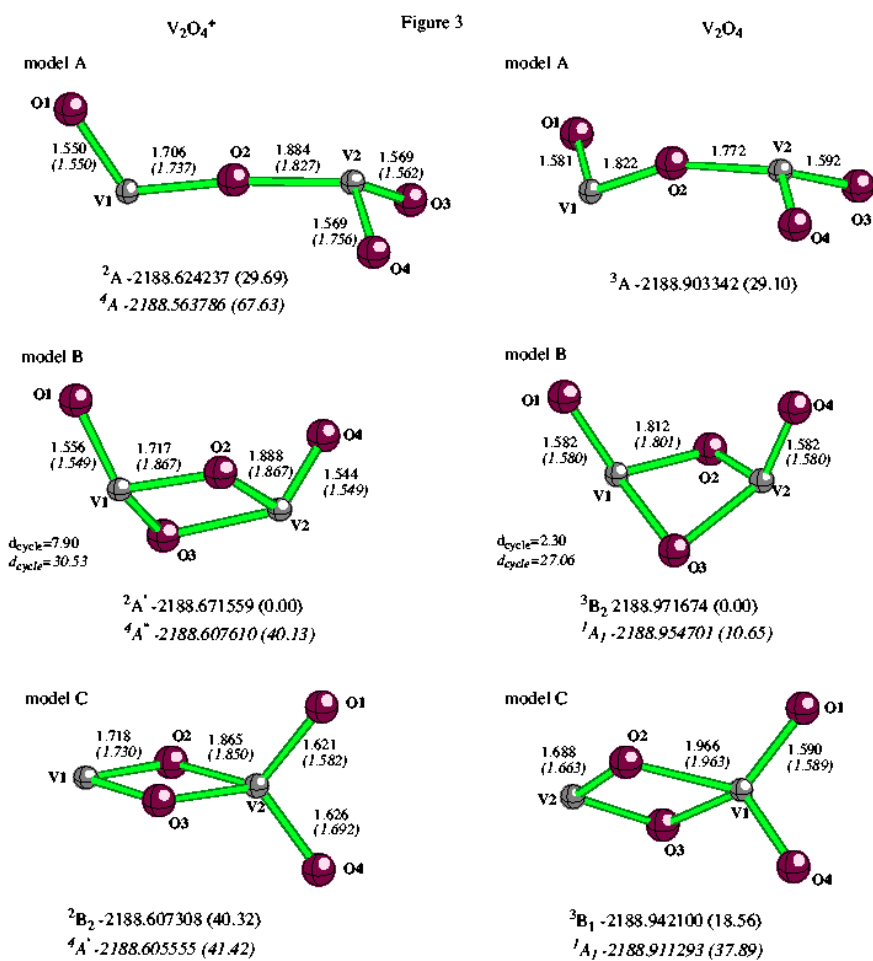
	536.45(0.02), 625.23(2.02), 626.84(1.69), 670.45(0.26), 852.79(100), 855.97(97.06), 1102.95(39.15), 1106.19(55.35), 1125.91(1.94)
V ₃ O ₆ Model B (² A)	20.54(0.09), 23.75(0.07), 24.53(0.06), 54.70(1.59), 55.85(0.07), 85.38(0.61), 124.76(0.02), 153.33(4.74), 157.19(5.28), 246.67(3.78), 280.21(0.03), 301.60(0.69), 334.57(1.11), 422.64(0.19), 492.02(0.19), 881.32(100), 908.60(7.10), 1082.68(27.56), 1091.85(7.37), 1108.43(0.35), 1109.82(32.53)
(⁴ A)	14.42(0.19), 21.82(0.28), 22.06(0.09), 39.78(0.15), 46.99(0.98), 78.04(0.57), 91.37(0.24), 181.96(7.26), 182.26(7.12), 285.36(1.31), 288.03(0.56), 336.52(0.72), 365.01(0.69), 440.02(2.18), 535.86(2.49), 841.33(100), 881.72(10.08), 1079.08(32.20), 1087.08(4.04), 1102.40(13.38), 1104.28(22.77)
V ₃ O ₆ Model C (² A)	13.59(0.13), 31.31(0.24), 37.74(0.17), 64.44(0.24), 105.62(1.59), 133.45(0.97), 202.00(6.32), 239.58(0.01), 258.98(0.04), 276.53(0.07), 301.47(3.23), 381.91(1.34), 431.37(0.54), 487.88(0.27), 705.78(47.15), 744.11(10.37), 763.51(0.67), 924.32(100), 1091.31(19.86), 1106.31(8.18), 1111.14(18.14)
(⁴ A)	14.22(0.12), 31.69(0.21), 37.69(0.19), 66.30(0.25), 106.31(1.55), 126.91(0.99), 200.15(6.10), 238.50(0.03), 257.27(0.98), 277.93(0.06), 297.28(3.38), 380.86(1.05), 443.00(0.42), 482.42(0.16), 672.54(33.67), 745.42(10.15), 763.33(0.31), 921.34(100), 1090.74(21.64), 1103.96(7.77), 1111.11(17.14)
V ₃ O ₇ Model A (¹ E)	113.76(7.67), 141.43(0.21), 141.53(0.18), 167.24(2.16), 168.60(2.21), 226.38(0.00), 238.97(0.12), 240.16(0.09), 295.88(9.43), 341.29(2.55), 341.82(2.53), 376.64(0.02), 464.24(0.02), 464.77(0.01), 492.29(0.00), 663.28(20.60), 729.99(38.80), 730.98(56.72), 731.75(35.22), 807.42(64.48), 808.38(64.18), 1160.34(100), 1160.46(100), 1186.10(14.63)
(³ A)	95.52(2.76), 118.25(4.43), 139.16(0.93), 150.72(1.89), 178.49(2.27), 204.65(0.03), 208.97(0.76), 237.83(0.18), 267.24(0.00), 290.59(7.08), 331.77(2.56), 377.69(0.35), 391.21(5.98), 452.68(0.51), 465.01(0.93), 658.36(21.46), 703.96(21.47), 719.81(81.04), 736.57(20.84), 758.88(30.61), 758.96(34.40), 811.06(59.47), 1153.26(100), 1172.08(36.16)
V ₃ O ₇ Model B (¹ A)	23.03(0.09), 26.05(0.02), 41.46(0.90), 46.39(0.74), 55.52(1.04), 62.81(0.66), 154.23(2.48), 172.91(0.33), 176.23(3.50), 234.01(6.08), 295.25(2.80), 298.32(3.80), 306.94(3.27), 352.49(0.78), 401.14(1.70), 452.77(1.75), 503.54(1.95), 930.07(100), 980.44(43.13), 1118.26(11.59), 1124.97(26.97), 1129.05(17.14), 1129.38(0.11), 1151.39(12.46)
V ₃ O ₇ Model C I (¹ A)	16.43(0.68), 28.75(0.35), 42.65(0.77), 75.64(0.32), 117.11(2.29), 137.52(0.94), 141.12(0.83), 186.30(4.83), 234.44(1.53), 250.41(2.75), 291.42(3.78), 330.07(3.36), 356.87(3.56), 373.95(3.13), 435.68(0.33), 465.30(5.89), 538.51(9.91), 956.90(100),

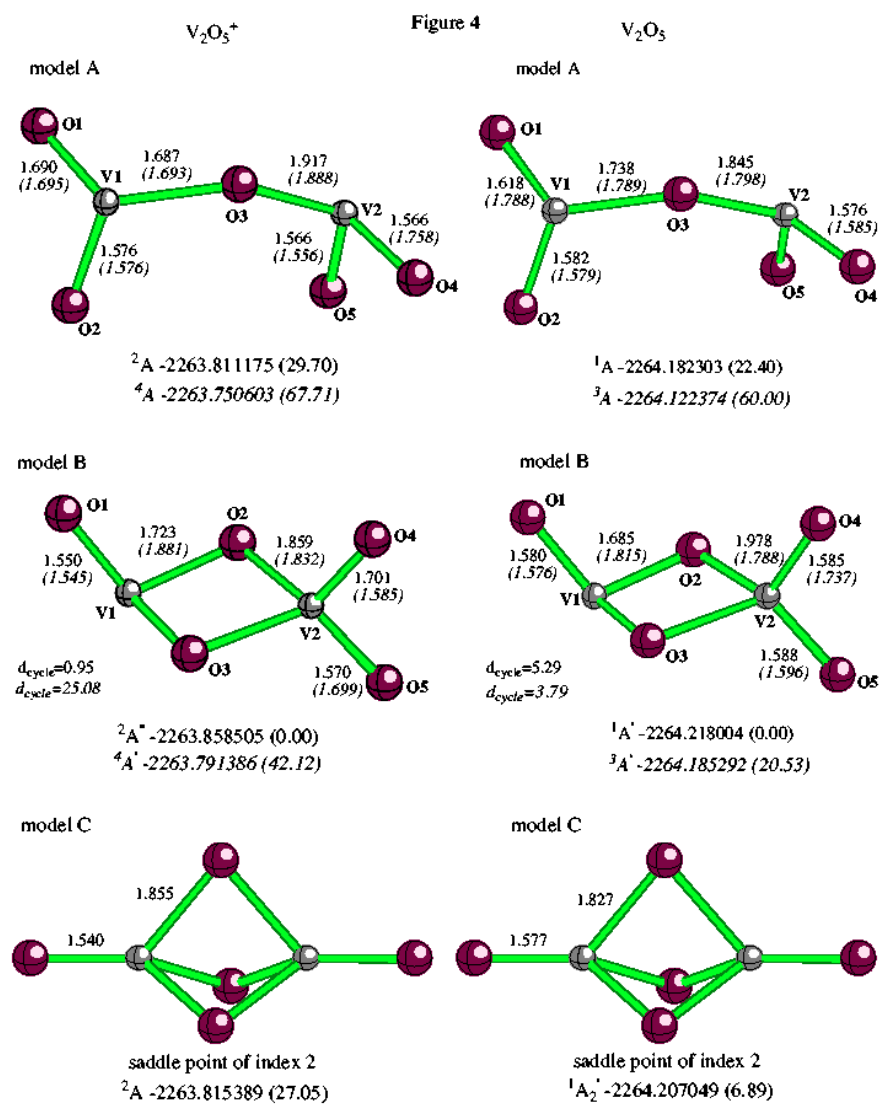
	962.87(43.51), 1011.29(21.12), 1122.69(18.57), 1126.09(20.23), 1128.91(17.04), 1135.43(4.96)
$V_3O_7^+$ Model C2 (1A)	20.05(0.22), 22.46(0.38), 37.81(0.74), 93.13(1.82), 133.99(0.01), 168.91(2.12), 201.45(1.45), 215.85(0.65), 258.61(1.60), 283.84(9.26), 287.55(0.50), 338.42(0.01), 400.23(0.45), 429.08(0.65), 453.95(0.39), 504.14(4.96), 687.57(32.46), 803.06(13.40), 892.07(33.44), 970.77(100), 1123.52(21.89), 1127.77(8.71), 1149.13(32.35), 1156.38(1.09)
V_3O_7 Model A (2A)	135.60(1.22), 137.00(1.57), 155.91(3.65), 186.20(1.79), 193.39(0.98), 232.66(1.08), 237.31(0.06), 282.85(0.37), 296.34(5.47), 308.78(0.07), 328.91(1.12), 374.87(1.12), 428.61(1.27), 436.15(0.73), 478.03(0.35), 593.65(28.8), 678.69(20.37), 708.67(88.52), 752.51(88.52), 822.97(2.22), 872.72(80.56), 1119.78(100), 1121.42(97.19), 1151.02(14.75)
(4A)	108.28(0.94), 127.28(0.13), 137.84(3.05), 179.51(2.39), 188.16(1.53), 199.14(0.34), 230.84(0.87), 257.91(0.16), 285.32(4.46), 306.15(0.35), 314.92(0.60), 367.97(0.64), 416.29(2.03), 430.66(1.11), 485.71(0.45), 593.97(27.47), 657.46(19.78), 676.83(30.16), 697.64(61.74), 757.92(18.99), 805.28(9.26), 860.44(79.11), 1113.58(100), 1136.10(37.56)
V_3O_7 Model B (2A)	17.17(0.00), 26.60(1.42), 29.05(1.54), 48.81(0.52), 49.72(0.87), 54.55(0.15), 118.33(1.01), 130.53(1.38), 138.92(4.05), 228.83(0.73), 247.99(2.50), 274.67(0.02), 278.41(1.36), 292.54(1.29), 366.41(0.26), 433.76(0.03), 515.87(0.24), 914.30(100), 959.63(21.14), 1091.79(6.44), 1093.05(21.78), 1111.39(0.02), 1113.59(25.13), 1119.58(2.97)
V_3O_7 Model C1 (2A)	18.01(0.13), 28.03(0.21), 33.48(0.27), 73.28(0.12), 119.09(1.26), 137.79(0.13), 189.36(4.10), 198.63(0.52), 229.99(0.43), 259.65(0.72), 277.44(0.64), 318.15(1.47), 343.55(1.22), 388.12(0.55), 418.43(0.10), 497.39(1.169), 579.68(12.67), 878.10(10.41), 924.61(100), 933.59(10.90), 1096.93(8.33), 1103.82(3.98), 1106.71(11.94), 1115.40(16.78)
V_3O_7 Model C2 (2A)	5.01(0.00), 15.51(0.25), 23.55(0.17), 81.17(3.33), 129.88(2.49), 161.47(0.11), 183.48(1.35), 205.17(1.12), 256.78(2.62), 276.38(0.90), 283.44(0.86), 313.93(0.00), 361.79(0.89), 398.90(1.16), 506.88(0.21), 508.51(0.11), 712.86(59.73), 757.81(11.06), 786.62(4.91), 946.03(100), 1094.80(15.30), 1110.38(38.6), 1113.09(19.88), 1127.51(0.08)
V_4O_{10} (1T_2)	162.83(0.00), 163.71(0.00), 184.01(0.00), 185.78(0.00), 202.65(0.00), 202.93(0.00), 203.45(0.00), 207.35(0.88), 208.55(0.82), 208.89(0.84), 217.73(0.22), 217.77(0.23), 218.46(0.22), 291.33(3.88), 291.87(3.81), 292.82(3.93), 294.64(0.03), 294.71(0.08), 294.87(0.08), 316.67(0.00), 517.68(0.01), 519.08(0.00), 519.67(0.00), 588.83(0.00), 656.43(6.65), 657.02(3.95), 657.38(6.93), 691.56(0.00), 691.95(0.00), 875.74(100), 876.77(99.66), 876.85(99.66), 1135.63(67.50), 1135.78(67.50), 1135.91(67.48), 1157.24(0.00)

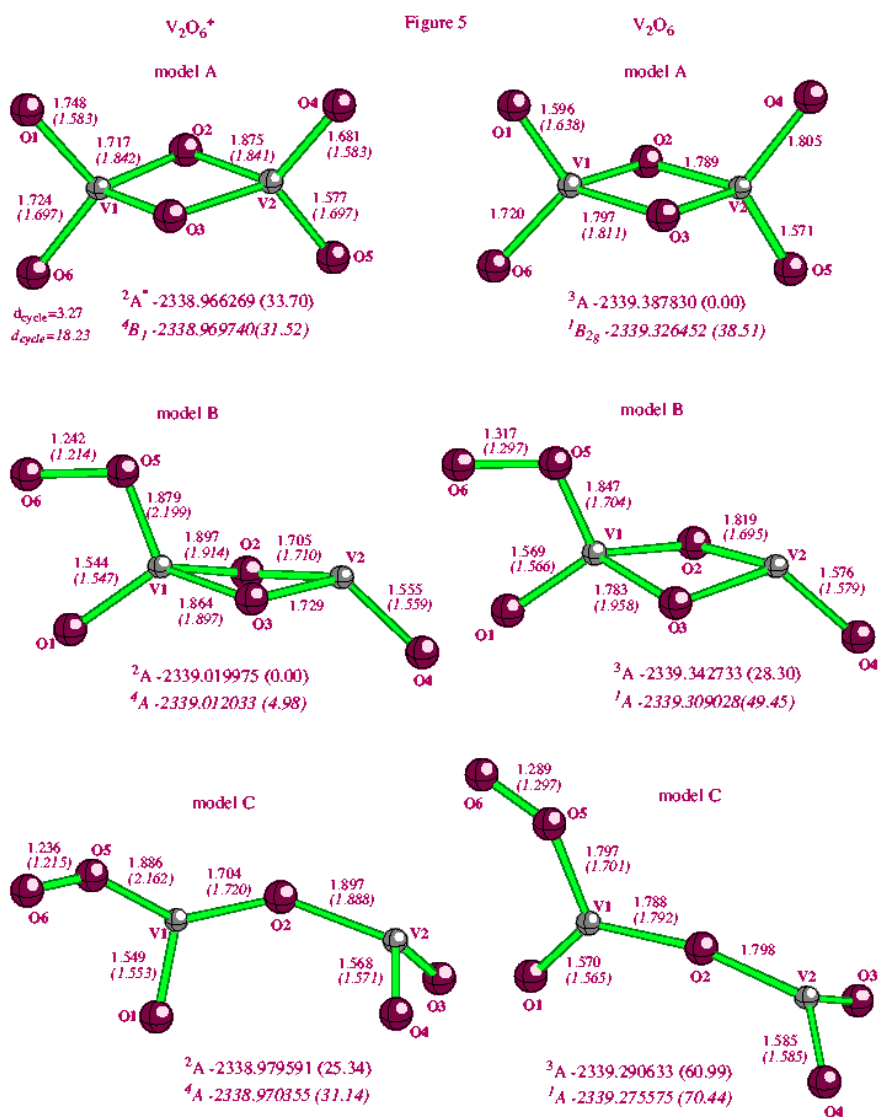
C.2 Figures

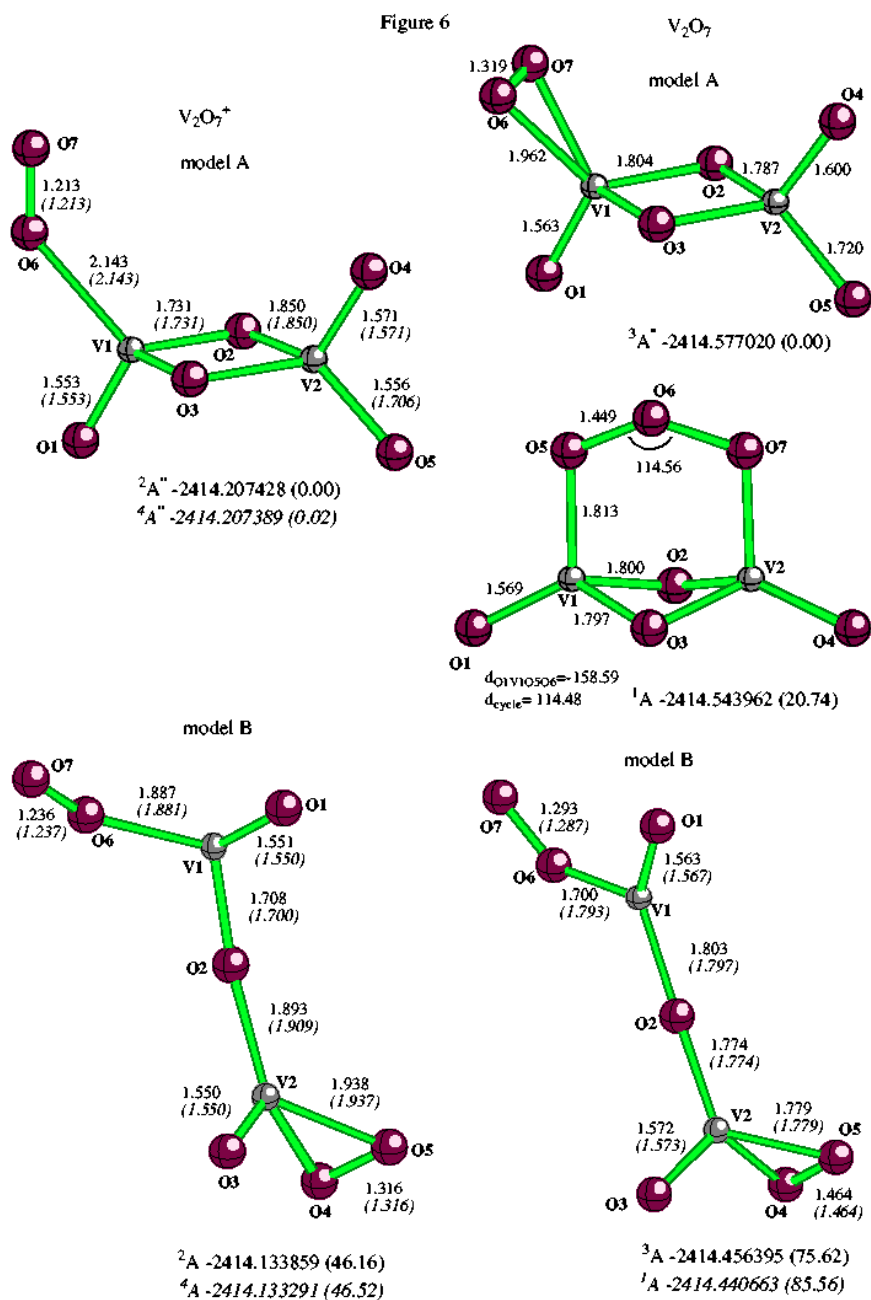


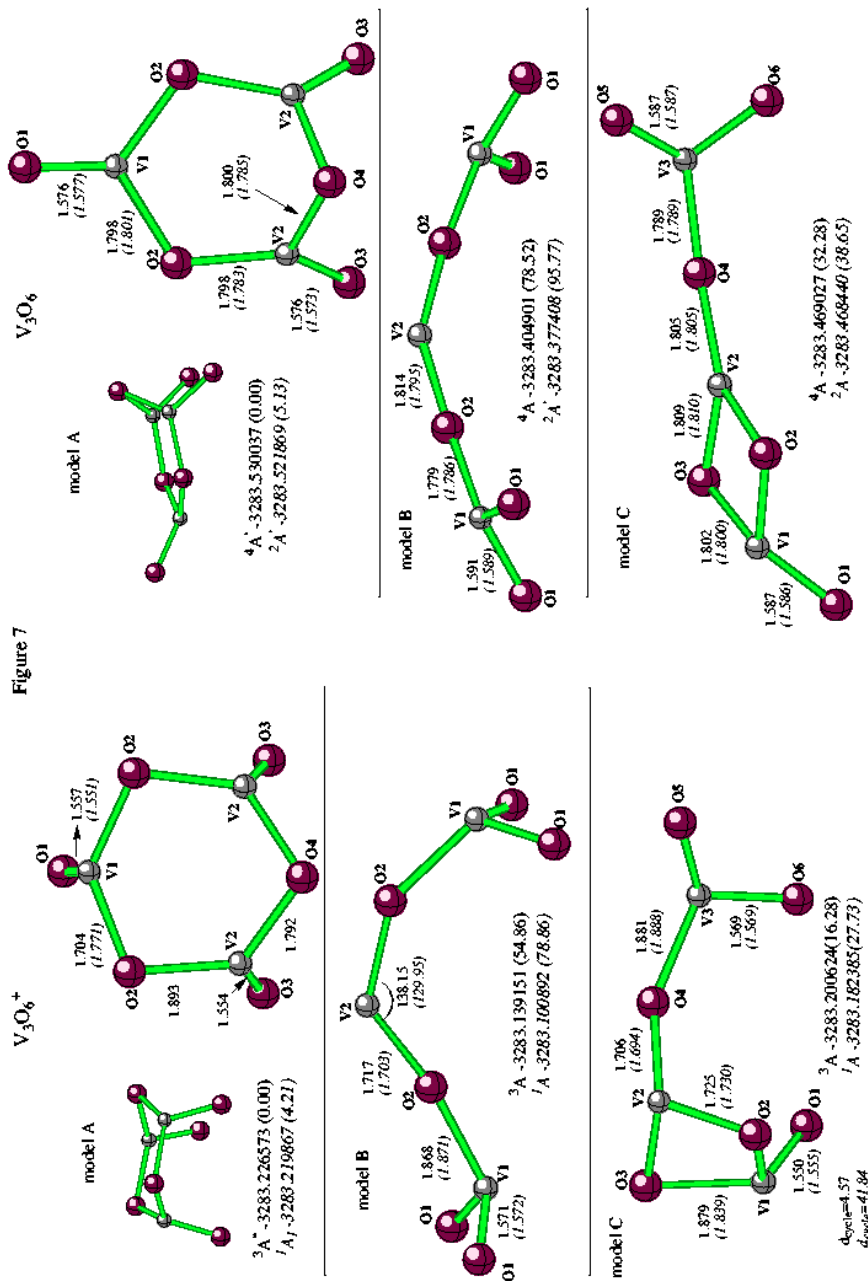


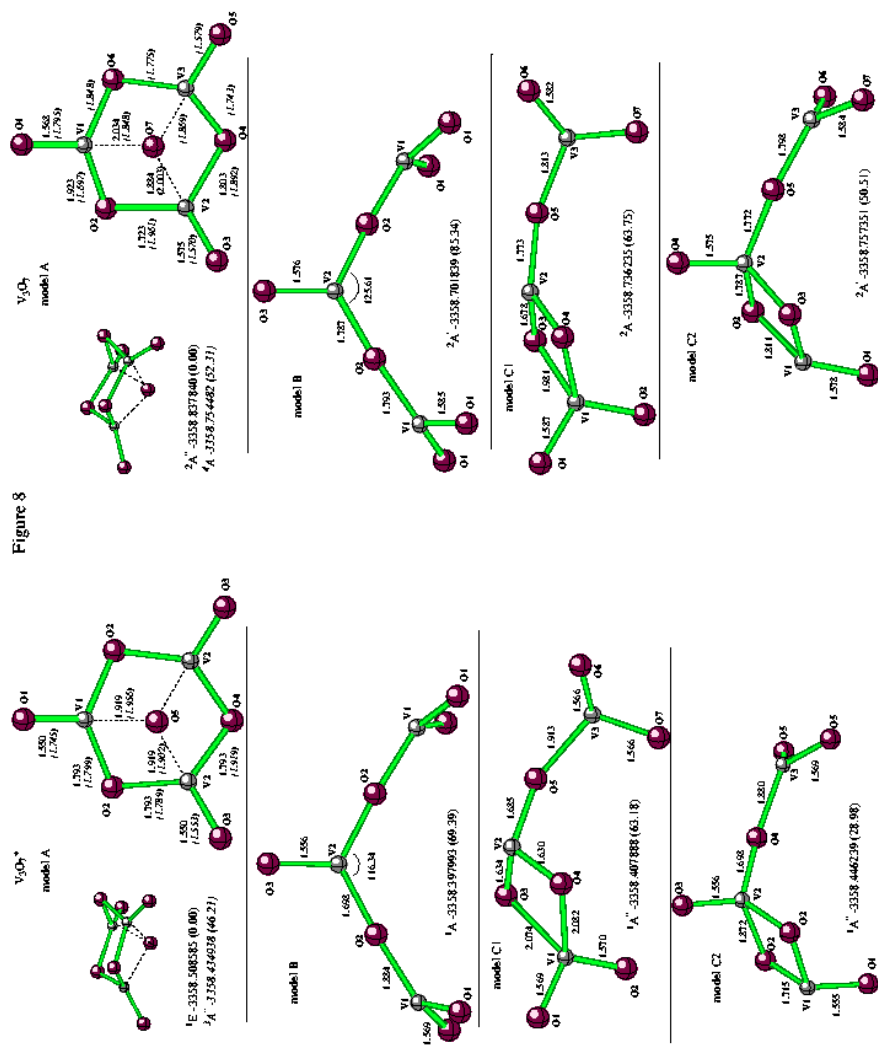


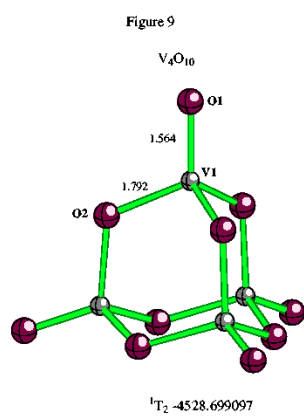


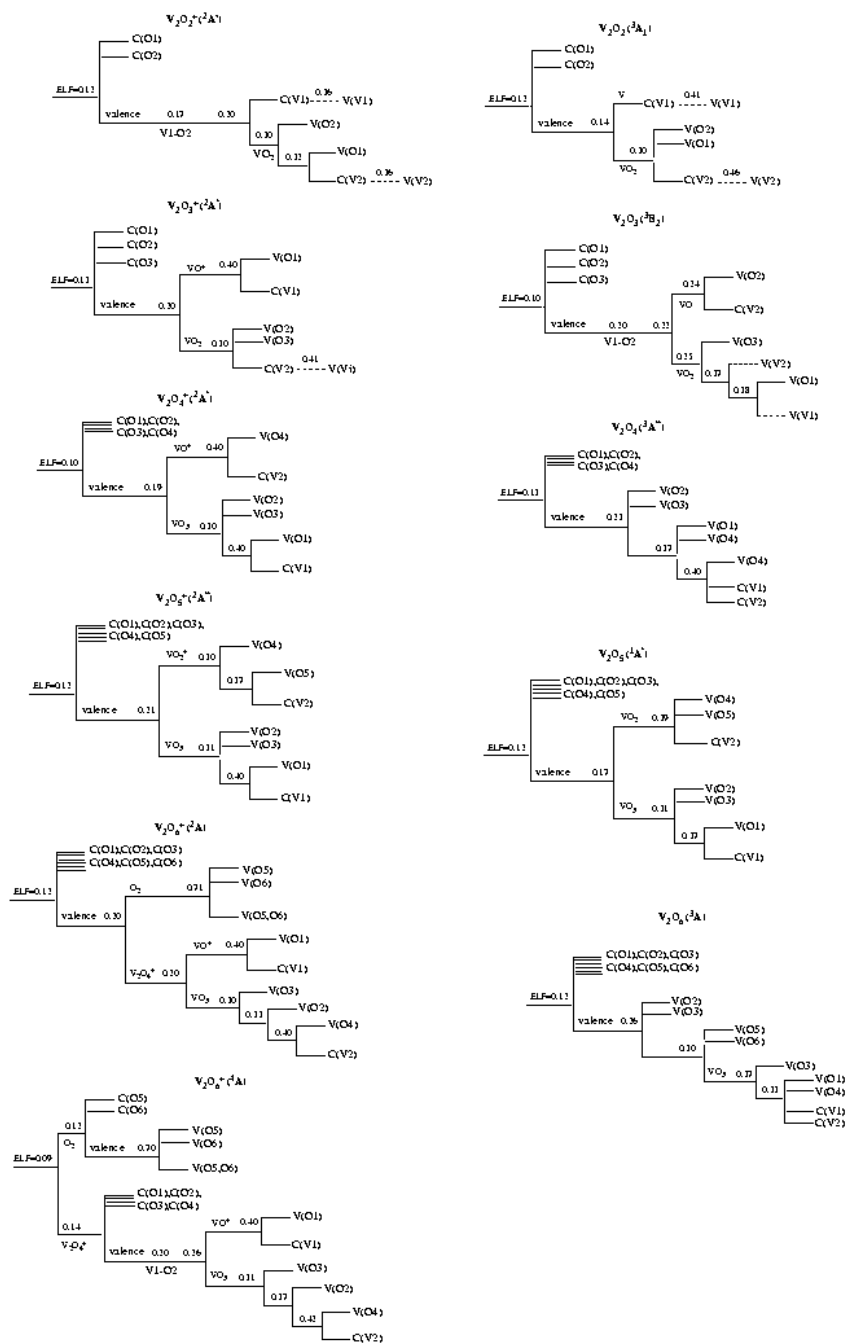




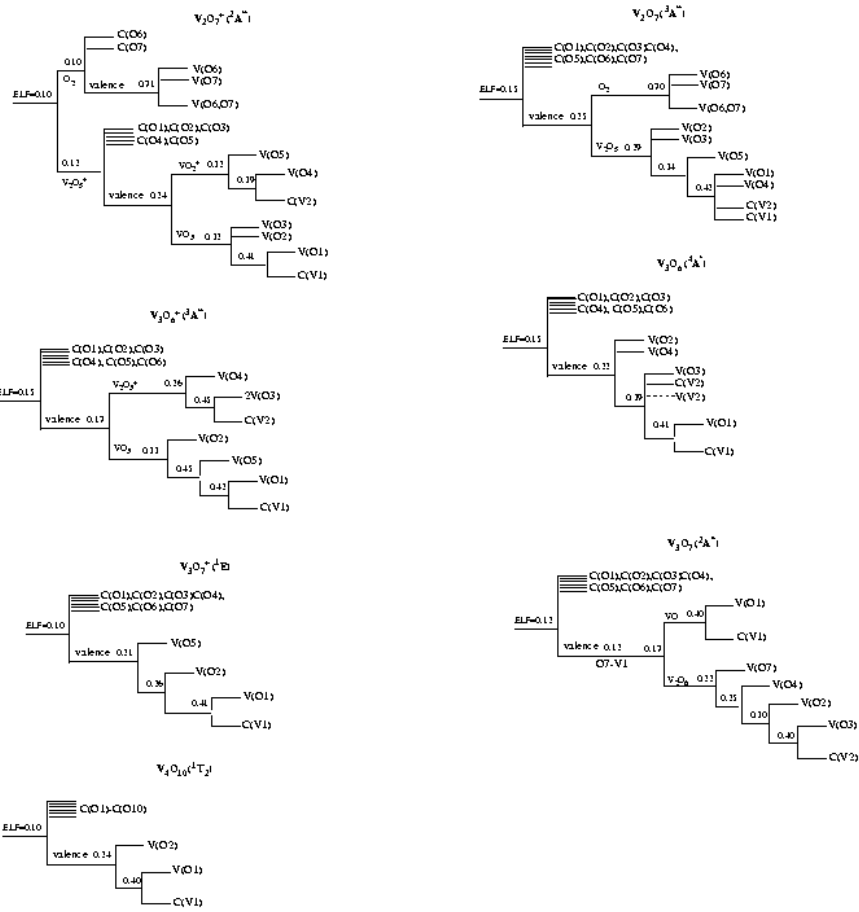








(cont.)



Apèndix D

An AIM and ELF study of the interaction between O_2 and $V_xO_y^+ / V_xO_y$ ($x=1-2$, $y=1-7$) systems [52]

An AIM and ELF study of the Interaction between O₂ and V_xO_y⁺/V_xO_y (x=1-2, y=1-5) Clusters.

M. Calatayud, S. Berski, A. Beltran and J. Andrés.

Departament de Ciències Experimentals, Universitat Jaume I.

P.O. Box 224, E-12080 Castelló (Spain).

Abstract

The most stable structures of V_xO_y⁺/V_xO_y (x=1-2, y=1-5) clusters and their interaction with O₂ are determined by density functional calculations, B3LYP functional with 6-31G* basis set. The nature of bonding of these clusters and the interaction with O₂ is determined by topological analysis based in both Atoms in Molecules theory of Bader and the Becke-Edgecombe electron localization function ELF. Bond critical points are localised by means of the analysis of the electron density and the electron localization function gradient fields $\nabla\rho(r)$ and $\nabla\eta(r)$, rendering similar positions for these points. Linear correlation of the bond critical points properties calculated for $\nabla\rho(r)$ and $\nabla\eta(r)$, i.e. electron density $\rho(r)$, Laplacian $\nabla^2\rho(r)$ and ELF value, is found. From this point of view, vanadium-oxygen interaction are characterised by large values of $\rho(r)$, positive values of $\nabla^2\rho(r)$ and ELF values below 0.5, corresponding to unshared-electron interaction. Three vanadium-oxygen interaction types are found: a strong interaction associated to terminal oxygens; a medium interaction associated to ring and some terminal oxygens; and a weak interaction associated to the vanadium-O₂ unit bond. The values of $\rho(r)$, $\nabla^2\rho(r)$ and $\eta(r)$ have been found to be linearly correlated with the bond length. On the other hand, O₂ units are characterised by typical shared-electron interactions: small values of $\rho(r)$, negative values of $\nabla^2\rho(r)$ and ELF values higher than 0.5. Four different vanadium-O₂ interactions are found and characterised: a molecular O₂ interaction, a peroxo O₂²⁻ interaction, a superoxo O₂⁻ interaction and a special case of peroxo interaction, namely a protocovalent interaction.

1. Introduction

Small metal oxide clusters find nowadays application in many technological fields.¹⁻³ They constitute the building blocks of cluster-assembled materials, and their physical and chemical behavior exhibit a strong dependence on their structure and size. Most of the experimental investigations have been devoted to the production and fragmentation of cluster ions in the gas phase with the aid of beam techniques.⁴⁻⁸ In these experiments, a metal sample is ablated in a gas carrier flow with added small amounts of oxidizer gas, and plasma reactions take place. As a result, clusters of various sizes are produced and characterized on the basis of their stoichiometry. Most information on the structure of small clusters is obtained from analyzing cluster size distribution in mass spectroscopy, rendering chemical reactivity and ion mobility studies by means of photoelectron and infrared spectroscopy.⁹⁻¹¹ However, characterization of the structure for the different clusters remains a challenge for experimentalists.

Vanadium oxide clusters family has been experimentally obtained and characterized by Castleman and coworkers,¹²⁻¹⁵ while Bernstein et al.¹⁶ studied their growth dynamics. A strong dependence of the cluster stability on the oxygen/vanadium ratio is found, leading to different clusters distributions for cationic and neutral systems. Systematic studies on this problem are helpful and a theoretical analysis can therefore be crucial in the understanding of their structure and electronic properties. The study of different stoichiometries of $V_xO_y^+$ and V_xO_y clusters is part of a broader programme directed to understanding the physical and chemical properties of small metal oxide clusters by means of quantum-mechanical calculations.¹⁷⁻²⁰ Our previous studies on this family of clusters have provided geometrical parameters, relative energy, fragmentation channels, vibrational data and vanadium-oxygen bonding description.²¹⁻²³ However, some fundamental aspects remain to be studied, such as the factors that affect the strength and structure of the interaction between different vanadium oxide stoichiometries and molecular oxygen. Herein we attempted to reveal the nature of interaction between $V_xO_y^+/V_xO_y$ with molecular oxygen by means of the Atoms In Molecules (AIM) and Electron Localization Function (ELF) topological analysis. The layout of the paper is as follows. Next section is devoted to the description of the computational procedure, together with a brief formulation of the AIM and ELF

analysis of bonding. In the following section, results are presented and discussed. Finally, a section of conclusions closes the paper.

2.- Computational methodologies and Model Systems

Structures were optimized at the density functional level using the B3LYP hybrid method^{24, 25} implemented in the GAUSSIAN94 program package.²⁶ Wavefunctions were calculated at the restricted HF or unrestricted HF levels with a 6-31G* basis set developed by Pople et al.²⁷ The nature of stationary points was tested with frequency calculations and all structures are characterised as minima. This computing scheme has been successfully applied to these compounds.²¹⁻²³ In the study of the interaction energy between the different clusters and O₂, the basis set superposition error (BSSE) has been corrected by the counterpoise procedure of Boys and Bernardi,²⁸ and the fragments relaxation has also been taken into account.²⁹

The AIM theory, developed by R. Bader and co-workers³⁰, allows a partition of the molecular space into atomic contributions through an analysis of the gradient vector field of the electron density. The presence of a (3,-1) critical point in the internuclear region connected to the nuclei by a unique pair of trajectories (a bond path) defines a bond. The nature of this bond can be described by the value of electron density $\rho(r)$ and the Laplacian of the electron density $\nabla^2\rho(r)$. Thus, an unshared-electron interaction is characterised by low values of $\rho(r)$ and positive values of $\nabla^2\rho(r)$, whereas high values of $\rho(r)$ and negative $\nabla^2\rho(r)$ correspond to a shared-electron interaction. On the other hand, the topological analysis of the gradient vector field of the Becke and Edgecombe ELF function³¹, as implemented by Silvi and co-workers^{32, 33}, involves molecular space partition into core and valence atomic attractors defining basins, the latter characterised by their synaptic order i.e. the number of core attractors to which they are connected. Bonding is then defined on the basis of the interaction of these core and valence attractors: shared-electron interactions are characterised by polysynaptic valence bonding attractors lying between two or more core attractors. The ELF $\eta(r)$ is interpreted as a measure of the electron localisation in atomic and molecular systems due to the conditional probability of finding two electrons with the same spin around a reference point³¹. Values below 0.5 correspond to totally delocalised electron density, while values above 0.5 indicate a localised character³⁴.

Bond Critical Points (BCP) in the gradient field of the electron density were primarily localised using “the AIM link” within GAUSSIAN98³⁵ and verified with the top_search tool of the Top_Mod suit of programs³⁶. The attractors in the gradient field of the Electron Localisation Function (ELF) were identified using the top_bas program and their positions were confirmed by means of top_search. The critical points (3,-1) in the gradient field of the Electron Localisation Function (ELF) were localised using top_search. The calculation of properties of all critical points i.e. the value of the electron density $\rho(r)$, Laplacian of the electron density $\nabla^2\rho(r)$ and ELF function $\eta(r)$ was performed by means of top_search. For the graphical representation of localisation basins the SciAn program³⁷ was used.

The following systems have been studied: VO^+ , VO , VO_2^+ , VO_2 , V_2O_4^+ , V_2O_4 , V_2O_5^+ and V_2O_5 . Previous experimental^{12, 38, 39} and theoretical^{21-23, 38} studies demonstrate that they can be considered as stable species and capable to incorporate molecular oxygen.

3. Results and discussion

In order to determine the bonding between an oxygen molecule and the V_xO_y^+ and V_xO_y ($x=1-2$, $y=1-5$) clusters, these clusters are firstly characterised by means of the AIM and ELF analysis.

3.1 V_xO_y^+ and V_xO_y ($x=1-2$, $y=1-5$) clusters

Figure 1 shows geometrical parameters of the most stable structures for these stoichiometries, together with the total energy obtained in the calculations. Several structures involving cyclic and linear structures have been previously characterised at different electronic states²¹. The structures used in this paper are the most stable ones showing ability to bind a molecular oxygen. Values of electron density $\rho(r)$, Laplacian of the electron density $\nabla^2\rho(r)$ and ELF function $\eta(r)$ at critical points (3,-1) in the electron density (AIM) and ELF gradient fields are collected in Table I. Critical points are defined as those where the gradient of the field is zero, and the position of these points does not exactly coincide for the electron density and the ELF functions, as noticed by Bader et al⁴⁰. The study of a set of twenty V_xO_y and V_xO_y^+ clusters results in sixty values of the electron density $\rho(r)$, Laplacian of the electron density $\nabla^2\rho(r)$ and electron localisation function $\eta(r)$ obtained for the (3,-1) critical points in the gradient fields of the electron density $\nabla\rho(r)$ and the ELF function $\nabla\eta(r)$. These sets of points are

depicted in Figure 2, and linear correlation is observed for all three parameters. We conclude that the $\rho(r)$ values, showing a correlation of $R=0.998$, and $\eta(r)$, with a correlation of 0.993, lead to similar results; Laplacian of the electron density $\nabla^2\rho(r)$ presents a correlation of $R=0.870$ probably due to the sensitivity of this function respect to the position. From now on, the values corresponding to the BCP position calculated from the electron density gradient field will be used in the discussion.

VO^+ ($^3\Sigma$) system presents a BCP located between the vanadium and oxygen atom. The value of the electron density at this point is 0.326e, and the Laplacian of the electron density is 0.888, being an indication of an unshared-electron interaction. This is consistent with the ELF value of 0.431, below the localization reference value of 0.5. Analogous results have been obtained for VO ($^4\Sigma$) with $\rho(r)$ and $\nabla^2\rho(r)$ values at the BCP of 0.294e and 0.897 respectively, and an ELF value of 0.400. These compounds are thus dominated by electrostatic interactions.

For the VO_2^+ (1A_1), the value of the electron density 0.322e and the positive value of $\nabla^2\rho(r)$ 0.908 clearly indicate an unshared type of bonding for V-O bonds, in accord with the ELF value of 0.422. Neutral VO_2 (2A_1) system presents a value of 0.277e for $\rho(r)$ and a value of 0.992 for $\nabla^2\rho(r)$. ELF value is 0.357. On this basis, one can state that the V-O binding belongs to the unshared electron type and is dominated by electrostatic interactions.

V_2O_4^+ ($^2A'$) presents non-equivalent vanadium atoms and terminal oxygens as well as ring oxygens. All (3,-1) critical points localised between V and O atoms correspond to unshared-electron interactions, characterised by large values of electron density and positive $\nabla^2\rho(r)$. However, differences between terminal and ring oxygen arise. On the one hand, terminal V-O bonds (V1-O1 and V2-O3) present $\rho(r)$ values of 0.312e and 0.322e respectively, associated to $\nabla^2\rho(r)$ values of 0.891 and 0.856. ELF values are 0.415 and 0.432. On the other hand, ring V-O bonds (V1-O2 and V2-O2) show smaller electron density values (0.198e and 0.117e), smaller $\nabla^2\rho(r)$ values (0.752 and 0.580) and smaller ELF values (0.320 and 0.200) than terminal V-O bonds. It is interesting to note that the shorter the V-O bond length is, the larger the values of $\rho(r)$, $\nabla^2\rho(r)$ and $\eta(r)$ are, although always described by unshared-electron interactions and lack of electron pairing in the region of the BCP. Similar results are obtained for neutral V_2O_4 ($^3A''$) compound: all (3,-1) critical points exhibit positive values of the Laplacian of the electron density, and are therefore formed by electrostatic interaction rather than pairing

of electrons. Regarding the dependence of the electron density properties on the V-O bond distance, the same trend as for $V_2O_4^+$ ($^2A'$) is observed.

$V_2O_5^+$ ($^2A''$) cluster presents two different vanadium atoms, two ring oxygens and two kinds of terminal oxygens. The analysis of the bond length relation with the values of the electron density properties reveals a decrease of these magnitudes on increasing the V-O distance, confirming the results obtained for $V_2O_4^+$ ($^2A'$) and V_2O_4 ($^3A''$). Thus, BCPs associated to short terminal oxygens belong to the unshared electron type and are mainly of the electrostatic origin with $\rho(r)$, $\nabla^2\rho(r)$ and $\eta(r)$ values around 0.300e, 0.800 and 0.400 respectively, while those associated to the long terminal oxygen (V2-O3) bond are 0.210e, 0.755 and 0.339. On the other hand, ring oxygens present values of 0.194e, 0.746 and 0.314 (the shortest bond V1-O2), and 0.129e, 0.602 and 0.227 (the longest bond V2-O2). All (3,-1) critical points located between V and O atoms are characterised by a lack of electron pairing and consequently an unshared-electron interaction exists for V-O bonds. For the neutral V_2O_5 ($^1A'$) system the same description can be applied.

3.2 Interaction with O_2

Upon transition metals exposure to O_2 , several M- O_2 interactions have been observed. Thus, molecular O_2 , peroxy O_2^{2-} and superoxy O_2^- containing complexes species have been experimentally and theoretically studied from the point of view of geometry, energy and IR spectra^{38, 41}. This work presents a detailed analysis of the O-O and V- O_2 bond properties within the AIM and ELF frames.

Geometry of O_2 ($^3\Sigma_g^-$) molecule as well as the most stable structures for cationic and neutral O_2 -containing clusters are depicted in Figures 3 and 4. Interaction energies of the fragments RV and O_2 to form RV- O_2 complex have been calculated and are shown in Table 3. With the exception of VO_4^+ singlet systems, all interaction energies are exothermic indicating the stability of the RV- O_2 bond, being the most favorable interaction the VO_2 - O_2 one. VO_4^+ singlet clusters would spontaneously dissociate into VO_2^+ and O_2 molecules. Electron density properties for these compounds are shown in Table II.

The O_2 ($^3\Sigma_g^-$) molecule is described in the AIM and ELF frames as follows: a (3,-1) critical point is located between the O atoms according to the electron density gradient field analysis. This BCP is characterised by an electron density value of 0.518e, a Laplacian of -0.645 and an ELF value of 0.807. These values, a high electron

density, a negative Laplacian and $\eta > 0.5$, are typical for closed-shell interactions, and the O-O bond possesses a covalent character. The analysis of the ELF gradient field yields the same results although the nature of the critical point is (3,-3).

VO_3^+ ($^1\text{A}'$) cluster is composed of a VO^+ and a O_2 molecules. Four (3,-1) critical points are found for this system, one between vanadium and O1 atoms, two for V-O2 and V-O3 bonds and one lying between O2 and O3. The electron density properties of the corresponding V-O1 and V-O2, V-O3 critical points are $\rho(r)$ 0.285 and 0.190, $\nabla^2\rho(r)$ 1.200 and 1.000 and $\eta(r)$ 0.301 and 0.221. These bonds belong to the unshared electron type and are mainly of the electrostatic origin. Moreover, they exhibit the same behaviour respect to the bond distance dependence. The analysis of the O-O binding, on the other hand, reveals a different nature of interaction between oxygen atoms in this system. There is one (3,-1) critical point localised for the O2-O3 bond in both gradient fields of the ELF function and electron density. The value of the ELF function is 0.673 indicating a non-negligible electron pairing process. Furthermore, there are two monosynaptic attractors in the proximity of the C(O2) and C(O3) atomic cores, separated by the (3,-1) critical point, as shown in Figure 5D. In this picture the electron localization function isovalue of 0.686 is represented, and the distortion of the two oxygen valence basins are distorted toward the vanadium atom. Note the presence of two small basins between these V(O) basins. The investigated O2-O3 bond possesses characteristic properties of a protocovalent bond. This type of interaction was previously observed for the F_2 ⁴². Note that value of $\nabla^2\rho(r)$ is positive (0.042) implying a lack of a concentration of the electron density, thus regarding the AIM method the O2-O3 binding is of electrostatic nature. We should emphasize that the protocovalent type of binding is a special case of peroxo bond, described below.

The most stable VO_4^+ cluster possesses a (^3A) electronic state. Short V-O bonds are described by (3,-1) critical points with $\rho(r)=0.313e$ and the Laplacian of the electron density is 0.868. Value of the ELF function at this point is 0.423, below the border limit of 0.5 which defines shared-electron interactions. The V-O1 bond is characterised by an electron density value of 0.053e, a Laplacian of 0.318 and an ELF value of 0.086. These values are lower than those for the shortest V-O distance, and indicate the electrostatic nature of the V-O bond. The O_2 unit, however, shows typical shared-electron interactions: high values for the electron density (0.516e), negative values for the Laplacian (-0.615) and values higher than 0.5 for the ELF (0.807).

The VO_4^+ (${}^1\text{A}'$) clusters were investigated for two isomeric forms (abbreviated as I and II), corresponding to a different orientation of the O_2 molecule with respect to the molecular plane of VO_2^+ . For both structures the critical points (3,-1), localised between V and O, at the gradient field of the electron density are characterised by positive values of $\nabla^2\rho(r)$. This implies a unshared electron type of bonding dominated by the electrostatic interaction. For the structure I, the longest V-O1 bond (2.099Å) corresponding to a binding between O_2 and VO_2^+ is characterised by $\rho(r)$, $\nabla^2\rho(r)$, and $\eta(r)$ values of 0.075e, 0.404 and 0.135 respectively. Those values are essentially smaller than those obtained for V-O3 and V-O4 within the VO_2^+ unit, as expected from their shorter bond lengths. An analysis of the O_2 subunit shows the (3,-1) critical point slightly moved towards the O1 atom, with a negative value of $\nabla^2\rho(r) = -0.558$ indicating concentration of the electron density. The value of $\rho(r)$ is 0.509e and $\eta(r)$ rises to 0.796, giving thus support to an essential electron pairing between the two O atoms. Isomer II presents only very small changes. The topology of gradient fields of the ELF function and electron density are characteristic for molecular oxygen, and Figure 5A shows the electron localization function isovalue surface picture of such interaction. Note that V(O) basins as well as disynaptic V(O,O) basin are symmetric, and the oxygen connected to the vanadium atom is not distorted.

VO_4 (${}^2\text{B}_2$) can be considered to be VO_2 interacting with molecular oxygen O_2 . In the case of VO_4 (${}^2\text{B}_2$) an analysis of the gradient field of the electron density reveals the (3,-1) critical points for the V-O1 as well as the V-O2 bonds present positive values of $\nabla^2\rho(r)$ equalled to 0.501 and 0.849, respectively, so the interaction between vanadium and oxygen atoms belongs to the unshared electron type. This is consistent with the previous results for V-O bonds. For the VO_4 (${}^4\text{A}$) system the results are qualitatively similar to those obtained for the molecule in the doublet electronic state. Nevertheless, interaction between the oxygen atoms in the O_2 unit is quite different: the O_2 unit in VO_4 (${}^2\text{B}_2$) is stabilised with a peroxo O_2^{-2} bond, while the O-O interaction in VO_4 (${}^4\text{A}$) is typical molecular bond as described for the VO_4^+ systems. The value of the $\nabla^2\rho(r)$ is negative and equals -0.241 and -0.564 for VO_4 (${}^2\text{B}_2$) and VO_4 (${}^4\text{A}$) clusters, respectively. There is a concentration of the electron density in this region and the O-O bonding belongs to the shared-electron type. However, one should note that the value of the Laplacian of the electron density computed for the VO_4 (${}^2\text{B}_2$) molecule is about two times smaller than the observed for VO_4 (${}^4\text{A}$). The associated values of $\rho(r)$ are 0.390e

and 0.501e and the $\eta(r)$ values are 0.753 and 0.802, respectively. The analysis of the gradient field of the electron localisation function reveals a valence $V(O1,O1)$ attractor localised between the core oxygen basins $C(O1)$ cores for both VO_4 (2B_2) and VO_4 (4A) clusters, although the different interaction is visible as shown in Figure 5C and 5B respectively. The peroxo unit is characterized by the two valence $V(O)$ basins as well as the disynaptic $V(O,O)$ basin of the O_2 unit clearly distorted, and pointing towards the vanadium atom, in contrast to the molecular interaction described above.

$V_2O_6^+$ (2A) and (4A) clusters have been investigated, and can be considered as $V_2O_4^+$ systems bound to superoxo O_2^- and molecular O_2 respectively. The analysis of the gradient field of the electron density reveals the presence of a (3,-1) critical points for each pair of vanadium-oxygen atoms, as previously described for the $V_2O_4^+$ system. The V1-O5 bond lengths are 1.879Å (2A) and 2.199Å (4A), and follow the trend in the electron density properties values dependence on the distance: $\rho(r)$, $\nabla^2\rho(r)$ and $\eta(r)$ parameters presents 0.108e, 0.621 and 0.157 for $V_2O_6^+$ (2A) and 0.042e, 0.261 and 0.059 for $V_2O_6^+$ (4A), respectively. Note the large alteration of the bond length on going from the 2A to 4A electronic state (0.32Å), which induces a dramatic decrease of the value of all the parameters for BCP. This view is in accordance to two types of V-O binding recognised in those systems namely: vanadium-superoxo in $V_2O_6^+$ (2A) and vanadium-molecular oxygen in $V_2O_6^+$ (4A), as introduced above. In the case of the O_2 unit investigated in $V_2O_6^+$ (2A) the value of the Laplacian of the electron density for BCP is -0.485 and it is associated with $\rho(r)$ of 0.474e. There is a concentration of the electron density and the O-O binding belongs to the shared-electron type. A similar description is obtained for the $V_2O_6^+$ (4A) system and a binding between two O atoms is characterised by a higher negative value of $\nabla^2\rho(r)$ of -0.615 and the electron density of 0.517e. In the case of the ELF function there are observed relatively large values of $\eta(r)$ which amount to 0.795 for $V_2O_6^+$ (2A) and 0.807 for $V_2O_6^+$ (4A) indicating an essential electron pairing. The superoxo interaction found for $V_2O_6^+$ (2A) is thus characterised by smaller values of the electron density properties and ELF values. Figure 5B shows the ELF isovalue of 0.73, where an asymmetric O_2 unit represents the O_2^{2-} interaction. The oxygen valence basin close to the vanadium atom is slightly smaller than the other one, and the disynaptic $V(O1,O2)$ basin is distorted in the direction of the vanadium atom. The most stable neutral V_2O_6 cluster, not presented here, does not show a O_2 unit but four terminal oxygens.

The $V_2O_7^+$ ($^2A''$) system follows the V-O bonding patterns described for the rest of the clusters. The V1-O5 bond between the O_2 and $V_2O_5^+$ units possesses values of the $\rho(\mathbf{r})$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ and $\eta(\mathbf{r})$ parameters of 0.055e, 0.285 and 0.111, respectively being the smallest among all investigated V-O bonds. The comparative study on other V-O bonds shows a regular dependence between values of the $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, $\rho(\mathbf{r})$, $\eta(\mathbf{r})$ parameters and bond lengths. The O_2 unit is described by a negative $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ value of -0.595, and a O5-O6 shared-electron bond is observed. The associated values of $\eta(\mathbf{r})$ and $\rho(\mathbf{r})$ are 0.803 and 0.516e, respectively. This fact confirms the pairing of the electron density, and corresponds to a molecular O_2 interaction. The neutral V_2O_7 ($^3A''$) system presents V_2O_5 interacting with O_2 molecule. The values of the Laplacian of the electron density found for all (3,-1) critical points for V-O interactions are positive indicating unshared electron type of binding dominated by the electrostatic interaction, as for the other clusters. In the case of the O-O bond a value of $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ equals -0.248, thus a concentration of the electron density in the BCP region occurs and the interaction between O atoms belongs to the shared-electron type. The interaction between the two oxygens in the O_2 unit is characterised by a rather small value of $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ of -0.248, very similar to -0.241 obtained in the case of the VO_4 (2B_2) molecule and they both are typical for the peroxo O_2^{2-} group. The values of $\rho(\mathbf{r})$ and $\eta(\mathbf{r})$ are 0.393e and 0.753, respectively, indicating an essential electron pairing. A picture of this bonding is shown in Figure 5C.

A detailed analysis of the $\rho(\mathbf{r})$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ and $\eta(\mathbf{r})$ dependence on the bond length has been carried out. The representation of a total amount of 60 renders linear dependence upon V-O bond length. Figure 6 shows the correlation between the Laplacian of the electron density $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ and the V-O bond distance. Note the different groups of points corresponding to short terminal oxygens, short ring oxygens and long terminal oxygens bonds, and long V- O_2 distances.

4. Conclusions

The conclusions of the present work can be summarized as follows:

1. For all pairs of V and O atoms in the V_xO_y and $V_xO_y^+$ clusters, usually described in the Lewis representation by a chemical bond, localised bond paths and associated (3,-1) critical points (BCP) are found. According to Bader, the V-O interactions are classified as bonding interactions in the usual chemical sense of the word. The values of the Laplacian of $\rho(\mathbf{r})$ are positive suggesting closed-shell interactions, and are dominated by

the kinetic energy in the region of BCP. The stability of clusters results from electrostatic interactions among electronic charges separately concentrated within the atomic basins. In addition, values of the electron density properties can be correlated to the V-O distance.

2. A bonding interaction between O atoms is observed for VO_3^+ , VO_4^+ , VO_4 , V_2O_6^+ , V_2O_7^+ and V_2O_7 clusters. These O-O bonds are characterised by bond paths with (3,-1) critical points in $\nabla\rho(\mathbf{r})$ field and have associated negative values of $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$. There is a concentration of the electron density in the BCP region and bonds are thus formed due to the pairing of the electron density.

3. Three previously recognised types of O-O bonds have been characterised by means of the topological analysis of the electron density and electron localisation function (ELF): molecular O_2 , superoxo O_2^{1-} and peroxo O_2^{2-} . In addition, a special case of a peroxo interaction, a protocovalent bond, has been found for the VO_3^+ cluster.

4. The molecular O-O bonds exist in the VO_4^+ (I and II isomers), V_2O_6^+ (^4A) and V_2O_7^+ (^2A) compounds and they are characterised by values of $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ being in range from -0.564 to -0.615, $\rho(\mathbf{r})$ around 0.50e and $\eta(\mathbf{r})$ around 0.800.

5. The superoxo O-O bond exists in the V_2O_6^+ (^2A) molecule and is characterised by value of $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}}) = -0.485$, about 0.1 smaller than the observed for the molecular O-O bond. The associated values of $\rho(\mathbf{r})$ and $\eta(\mathbf{r})$ are 0.474e and 0.795, respectively.

6. The peroxo O-O bonds exist in the VO_4 ($^2\text{B}_2$) and V_2O_7 (^3A) molecules and are characterised by very small negative values of $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ -0.241 and -0.248, respectively, $\rho(\mathbf{r})$ of about 0.39e and $\eta(\mathbf{r})$ of 0.753.

8. The O-O bond found in the VO_3^+ (^1A) molecule can be initially classified as a peroxo type. However it is an exception in comparison to other oxygen-oxygen interactions. On the basis of the AIM method it belongs to the closed-shell interaction type as it is exhibited by positive value (0.042) of $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$. The topology of ELF presents the protocovalent type of binding.

Acknowledgements

M.C. is grateful to Conselleria de Cultura, Educació i Ciència (Generalitat Valenciana) for a doctoral fellowship. S. B. thanks Fundació Caixa Castelló-Bancaixa for a visiting professor grant (year 2001), and to Prof. J. Andrés for hospitality. Computer facilities of the Servei d'Informàtica (Universitat Jaume I) are acknowledged.

References

1. Busca, G.; Lietti, L.; Ramis, G.; Berti, F. *Appl Catal B: environmental* 1998, 18, 1-36
2. Yamashita, H.; Harada, M.; Tanii, A.; Honda, M.; Takeuchi, M.; Ichihashi, Y.; Anpo, M.; Iwamoto, N.; Itoh, N.; Hirao, T. *Catal Today* 2000, 63, 63-69
3. Müller, A.; Das, S. K.; Kuhlmann, C.; Bögge, H.; Schmidtman, M.; E., D.; Krickemeyer, E.; Hormes, J.; Modrow, H.; Schindler, S. *Chem Commun* 2001, 7, 655-656
4. Kerns, K. P.; Guo, B. C.; Deng, H. T.; Castleman Jr, A. W. *J Phys Chem* 1996, 100, 16817-16821
5. Fialko, E. F.; Kikhtenko, A. V.; Goncharov, V. B.; Zamaraev, K. I. *J Phys Chem A* 1997, 101, 8607-8613
6. Persson, J. L.; Andersson, M.; Holmgren, L.; Aklint, T.; Rosén, A. *Chem Phys Lett* 1997, 271, 61-66
7. Zhou, M.; Andrews, L. *J Phys Chem A* 1998, 102, 8252-8260
8. Ding, C.-F.; Yu, Y.; Jensen, R. H.; Balfour, W. J.; Qian, C. X. W. *Chem Phys Lett* 2000, 331, 163-169
9. Castleman Jr, A. W.; Bowen Jr, K. H. *Science* 1996, 271, 920
10. Castleman Jr, A. W.; Bowen Jr, K. H. *J Phys Chem* 1996, 100, 12911
11. von Helden, G.; Kirilyuk, A.; van Heijnsbergen, D.; Sartakov, B.; Duncan, M. A.; Meijer, G. *Chem Phys* 2000, 262, 31-39
12. Bell, R. C.; Zemski, K. A.; Kerns, K. P.; Deng, H. T.; Castleman Jr, A. W. *J Phys Chem* 1998, 102, 1733-1742
13. Bell, R. C.; Zemski, K. A.; Castleman Jr, A. W. *J Phys Chem A* 1998, 102, 8293-8299
14. Bell, R. C.; Zemski, K. A.; Castleman Jr, A. W. *J Phys Chem A* 1999, 103, 2292
15. Bell, R. C.; Zemski, K. A.; Castleman Jr, A. W. *J Phys Chem A* 1999, 103, 1585-1591
16. Foltin, M.; Stueber, G. J.; Bernstein, E. R. *J Chem Phys* 1999, 111, 9577
17. Martins, J. B. L.; Longo, E.; Andrés, J. *Int J Quantum Chem* 1993, 27, 643
18. Martins, J. B. L.; Andres, J.; Longo, E.; Taft, C. A. *J Mol Struct (Theochem)* 1995, 330, 301-306
19. Sambrano, J. R.; Andrés, J.; Beltrán, A.; Sensato, F.; Longo, E. *Chem Phys Lett* 1998, 287, 620-626
20. Beltran, A.; Andrés, J.; Noury, S.; Silvi, B. *J Phys Chem A* 1999, 103, 3078
21. Calatayud, M.; Beltran, A.; Andrés, A. submitted *J Phys Chem*
22. Calatayud, M.; Beltran, A.; Andres, J.; Silvi, B. *Chem Phys Lett* 2001, 333, 493-503
23. Calatayud, M.; Andrés, J.; Beltrán, A.; Silvi, B. *Theor Chem Acc* 2001, 105, 299-308
24. Becke, A. D. *J Chem Phys* 1993, 98, 5648
25. Lee, C.; Yang, R. G.; Parr, R. G. *Phys Rev B* 1988, 37, 785

26. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Keith, T.; Peterson, G. A.; Montgomery, J. A.; Raghavachari, K.; Al-Laham, M. A.; Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. V.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Peng, C. Y.; Ayala, P. Y.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Replogle, E. S.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Binkley, J. S.; Defrees, D. J.; Baker, J.; Stewart, J. P.; Head-Gordon, M.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. GAUSSIAN94, Revision B1; Gaussian, Inc.: Pittsburg PA, 1995;
27. Rassolov, V. A.; Pople, J. A.; Ratner, M. A.; Windus, T. L. *J Phys Chem* 1998, 109, 1223-1229
28. Boys, S. F.; Bernardi, F. *Molec Phys* 1970, 19, 553
29. Xantheas, S. S. *J Chem Phys* 1996, 104, 8821-8824
30. Bader, R. F. *Atoms In Molecules. A quantum theory*; Clarendon Press: Oxford, 1990;
31. Becke, A. D.; Edgecombe, K. E. *J Chem Phys* 1990, 92, 5397
32. Silvi, B.; Savin, A. *Nature* 1994, 371, 683
33. Noury, S.; Colonna, F.; Savin, A.; Silvi, B. *J Mol Struct* 1998, 450, 59 - 68
34. Burdett, J. K.; McCormik, T. A. *J Phys Chem A* 1998, 102, 6366
35. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. Gaussian98 (Revision A.1); Gaussian, Inc.: Pittsburg PA, 1998;
36. Noury, S.; Krokidis, X.; Fuster, F.; Silvi, B. *Topmod Package*; Paris, 1997;
37. Pepke, E.; Murray, J.; Lyons, J.; Hwu, T.-Z. *SciAn*; Supercomputer computations research institute, Florida (USA), 1993;
38. Koyanagi, G. K.; Bohme, K.; Kretzschmar, I.; Schröder, D.; Schwarz, H. *J Phys Chem A* 2001, 105, 4259-4271
39. Chertihin, G. V.; Bare, W. D.; Andrews, L. *J Phys Chem A* 1997, 101, 5090-5096
40. Bader, R. F. W.; Johnson, S.; Tang, -. H.; Popelier, P. L. A. *J Phys Chem* 1996, 100, 15398-15415
41. Gutsev, G. L.; Rao, B. K.; Jena, P. *J Phys Chem A* 2000, 104, 11961-11971
42. Llusar, R.; Beltran, A.; Andrés, J.; Noury, S.; Silvi, B. *J Comput Chem* 1999, 20, 1517-1526

Tables

System	$\rho(\mathbf{r})$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$		$\rho(\mathbf{r})$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$		$\eta(\mathbf{r})$
		AIM	$\eta(\mathbf{r})$		ELF	$\eta(\mathbf{r})$	
VO ⁺ (³ Σ)	0.326	0.888	0.431	0.337	1.180	0.404	
VO (⁴ Σ)	0.294	0.897	0.400	0.303	1.135	0.376	
VO ₂ ⁺ (¹ A ₁)	0.322	0.908	0.422	0.328	1.181	0.396	
VO ₂ (² A ₁)	0.277	0.992	0.357	0.280	1.194	0.336	
V ₂ O ₄ ⁺ (² A ₁)							
V1-O1	0.312	0.891	0.415	0.324	1.248	0.380	
V1-O2	0.198	0.752	0.320	0.205	0.961	0.290	
V2-O2	0.117	0.580	0.200	0.117	0.697	0.176	
V2-O3	0.322	0.856	0.432	0.336	1.229	0.397	
V ₂ O ₄ (³ A ₁ ^{''})							
V1-O1	0.288	0.863	0.401	0.301	1.219	0.365	
V1-O2	0.147	0.695	0.234	0.152	0.871	0.207	
V ₂ O ₅ ⁺ (² A ₁ ^{''})							
V1-O1	0.317	0.886	0.421	0.329	1.246	0.386	
V1-O2	0.194	0.746	0.314	0.198	0.934	0.287	
V2-O2	0.129	0.602	0.227	0.134	0.751	0.201	
V2-O3	0.210	0.755	0.339	0.221	1.040	0.300	
V2-O4	0.300	0.872	0.409	0.315	1.264	0.370	
V ₂ O ₅ (¹ A ₁ ['])							
V1-O1	0.291	0.883	0.399	0.301	1.221	0.364	
V1-O2	0.215	0.810	0.326	0.218	1.023	0.298	
V2-O2	0.091	0.469	0.165	0.095	0.591	0.142	
V2-O3	0.284	0.855	0.400	0.295	1.201	0.364	
V2-O4	0.287	0.849	0.404	0.299	1.193	0.369	

Table I: properties of the (3,-1) critical points localised in the gradient fields of the electron density (AIM) and electron localisation function (ELF) for the most stable systems: electron density $\rho(\mathbf{r})$, Laplacian of the electron density $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ and ELF function $\eta(\mathbf{r})$.

System	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$\eta(r)$	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$\eta(r)$
		AIM			ELF	
$O_2 (^3\Sigma_g^-)$						
O-O	0.518	-0.645	0.807	0.518	-0.645	0.807 ^{a)}
$VO_3^+ (^1A')$						
V-O1	0.285	1.220	0.301	0.302	1.917	0.242
V-O2	0.190	1.000	0.221	0.180	1.141	0.208
O2-O3	0.308	0.042	0.673	0.278	0.086	0.694
$VO_4^+ (^3A)$						
V-O1	0.053	0.318	0.086	0.055	0.388	0.073
V-O3	0.313	0.868	0.423	0.321	1.188	0.392
O1-O2	0.516	-0.615	0.807	0.517	-0.620	0.808 ^{a)}
$VO_4^+ (^1A') I$						
V-O1	0.075	0.404	0.135	0.077	0.498	0.116
V-O3	0.306	0.886	0.412	0.316	1.218	0.379
O1-O2	0.509	-0.558	0.796	0.519	-0.617	0.799 ^{a)}
$VO_4^+ (^1A') II$						
V-O1	0.071	0.355	0.144	0.074	0.458	0.120
V-O3	0.308	0.883	0.414	0.316	1.204	0.383
O1-O2	0.516	-0.588	0.801	0.529	-0.664	0.804 ^{a)}
$VO_4 (^2B_2)$						
V-O1	0.094	0.501	0.160	0.085	0.479	0.169
V-O3	0.289	0.849	0.406	0.301	1.203	0.369
O1-O2	0.390	-0.241	0.753	0.390	-0.241	0.753 ^{a)}
$VO_4 (^4A)$						
V-O1	0.047	0.320	0.058	0.029	0.145	0.075
V-O3	0.264	0.938	0.356	0.271	1.208	0.327
O1-O2	0.501	-0.564	0.802	0.503	-0.572	0.802 ^{a)}
$V_2O_6^+ (^2A)$						
V1-O1	0.322	0.856	0.432	0.337	1.244	0.395
V1-O2	0.126	0.599	0.221	0.131	0.748	0.194
V1-O3	0.115	0.562	0.202	0.121	0.728	0.173
V1-O5	0.108	0.621	0.157	0.077	0.399	0.199
V2-O2	0.190	0.754	0.304	0.196	0.953	0.276
V2-O3	0.205	0.753	0.331	0.210	0.952	0.303
V2-O4	0.313	0.888	0.417	0.325	1.244	0.382
O5-O6	0.474	-0.485	0.795	0.494	-0.575	0.803 ^{a)}
$V_2O_6^+ (^4A)$						
V1-O1	0.319	0.855	0.430	0.333	1.229	0.394
V1-O2	0.114	0.566	0.198	0.116	0.683	0.174
V1-O3	0.108	0.551	0.185	0.108	0.668	0.159
V1-O5	0.042	0.261	0.059	0.042	0.331	0.045
V2-O2	0.198	0.768	0.313	0.204	0.983	0.283
V2-O3	0.204	0.756	0.328	0.209	0.964	0.299
V2-O4	0.309	0.890	0.413	0.321	1.245	0.378
O5-O6	0.517	-0.615	0.807	0.518	-0.616	0.807 ^{a)}
$V_2O_7^+ (^2A)$						
V1-O1	0.315	0.866	0.424	0.329	1.239	0.387
V1-O2	0.188	0.742	0.306	0.194	0.932	0.278
V2-O2	0.132	0.612	0.232	0.138	0.765	0.206
V2-O3	0.299	0.871	0.409	0.313	1.261	0.370
V2-O4	0.207	0.751	0.335	0.217	1.033	0.296
V1-O5	0.055	0.285	0.111	0.054	0.343	0.095
O5-O6	0.516	-0.595	0.803	0.529	-0.667	0.807 ^{a)}

V_2O_7 (3A)						
V1-O1	0.305	0.855	0.419	0.321	1.254	0.379
V1-O2	0.153	0.665	0.264	0.160	0.834	0.236
V2-O2	0.159	0.688	0.266	0.165	0.874	0.236
V2-O3	0.274	0.867	0.386	0.287	1.230	0.347
V2-O4	0.197	0.760	0.317	0.207	1.030	0.280
V1-O5	0.096	0.492	0.174	0.089	0.491	0.178
O5-O5	0.393	-0.248	0.753	0.392	-0.247	0.755

Table II: properties of the (3,-1) critical points localised in the gradient fields of the electron density (AIM) and electron localisation function (ELF) for the interaction of the most stable systems with O_2 : electron density $\rho(\mathbf{r})$, Laplacian of the electron density $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ and ELF function $\eta(\mathbf{r})$.^{a)} The critical point is characterised as (3,-1) in the AIM analysis, but (3,-3) in the ELF analysis.

Table III

system	interaction energy
$\text{VO}^+ (^3\Sigma) + \text{O}_2 (^3\Sigma_g) \rightarrow \text{VO}_3^+ (^1A')$	-1.36
$\text{VO}_2^+ (^1A_1) + \text{O}_2 (^3\Sigma_g) \rightarrow \text{VO}_4^+ (^3A)$	-1.03
$\text{VO}_2^+ (^1A_1) + \text{O}_2 (^3\Sigma_g) \rightarrow \text{VO}_4^+ (^1A') \text{ I}$	0.28
$\text{VO}_2^+ (^1A_1) + \text{O}_2 (^3\Sigma_g) \rightarrow \text{VO}_4^+ (^1A') \text{ II}$	0.32
$\text{VO}_2 (^2A_1) + \text{O}_2 (^3\Sigma_g) \rightarrow \text{VO}_4 (^2B_2)$	-2.93
$\text{VO}_2 (^2A_1) + \text{O}_2 (^3\Sigma_g) \rightarrow \text{VO}_4 (^4A)$	-0.39
$\text{V}_2\text{O}_4^+ (^2A') + \text{O}_2 (^3\Sigma_g) \rightarrow \text{V}_2\text{O}_6^+ (^2A)$	-0.72
$\text{V}_2\text{O}_4^+ (^2A') + \text{O}_2 (^3\Sigma_g) \rightarrow \text{V}_2\text{O}_6^+ (^4A)$	-0.52
$\text{V}_2\text{O}_5^+ (^2A'') + \text{O}_2 (^3\Sigma_g) \rightarrow \text{V}_2\text{O}_7^+ (^2A)$	-0.77
$\text{V}_2\text{O}_5 (^1A') + \text{O}_2 (^3\Sigma_g) \rightarrow \text{V}_2\text{O}_7 (^3A)$	-0.98

Table III: interaction energy (in eV) for the $\text{V}_x\text{O}_y^+-\text{O}_2$ and $\text{V}_x\text{O}_y-\text{O}_2$ ($x=1-2$, $y=1-5$) clusters. BSSE and fragments relaxation have been considered (see text).

Figure captions

Figure 1: Geometrical parameters and total energies for the most stable $V_xO_y^+$ and V_xO_y ($x=1-2, y=1-5$) clusters (distances in Å and angles in degrees).

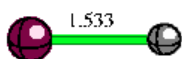
Figure 2: correlation between values of a) the electron density $\rho(\mathbf{r})$; b) the Laplacian of the electron density $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ and c) the electron localisation function $\eta(\mathbf{r})$, computed for the (3,-1) critical points localised in the gradient fields of $\rho(\mathbf{r})$ and $\eta(\mathbf{r})$.

Figure 3: Geometrical parameters, total energies and relative energies (in parentheses) for the cationic $V_xO_y^+$ ($x=1-2, y=1-7$) clusters (distances in Å and angles in degrees).

Figure 4: Geometrical parameters, total energies and relative energies (in parentheses) for the neutral $V_xO_y^+$ ($x=1-2, y=1-7$) clusters as well as the O_2 molecule (distances in Å and angles in degrees).

Figure 5: electron localization function isosurfaces for the four different cluster- O_2 interactions A) molecular O_2 interaction (η isovalue of 0.73). The oxygen valence basins are symmetric, as well as the disynaptic $V(O,O)$ basin between them. B) superoxo O_2^- interaction (η isovalue of 0.73). The oxygen valence basin closest to the vanadium atom is slightly smaller than the other one. The disynaptic $V(O,O)$ basin between them is distorted in the direction of the vanadium atom. C) peroxo O_2^{2-} interaction (η isovalue of 0.71). The two oxygen valence basins point the vanadium atom and are slightly distorted. The interatomic disynaptic $V(O,O)$ basin is symmetric. D) protocovalent O_2^{2-} interaction (η isovalue of 0.686). The oxygen valence basins point the vanadium atom. Two small monosynaptic basins appear instead of an interatomic disynaptic one.

Figure 6: correlation between values of the Laplacian of the electron density $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ and the V-O bond length.

VO⁺ $^3\Sigma^- -1018.853743$

VO

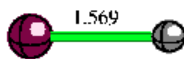
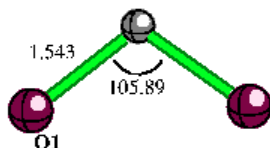
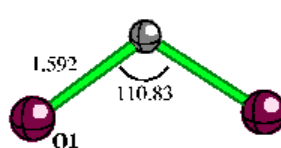
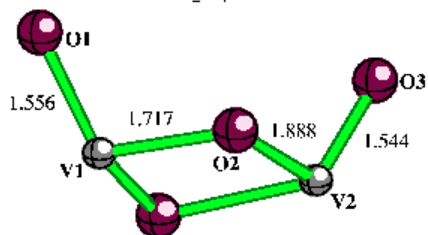
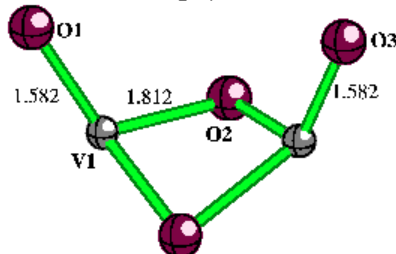
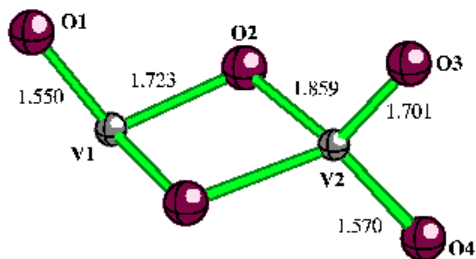
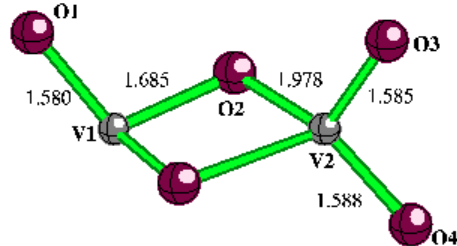
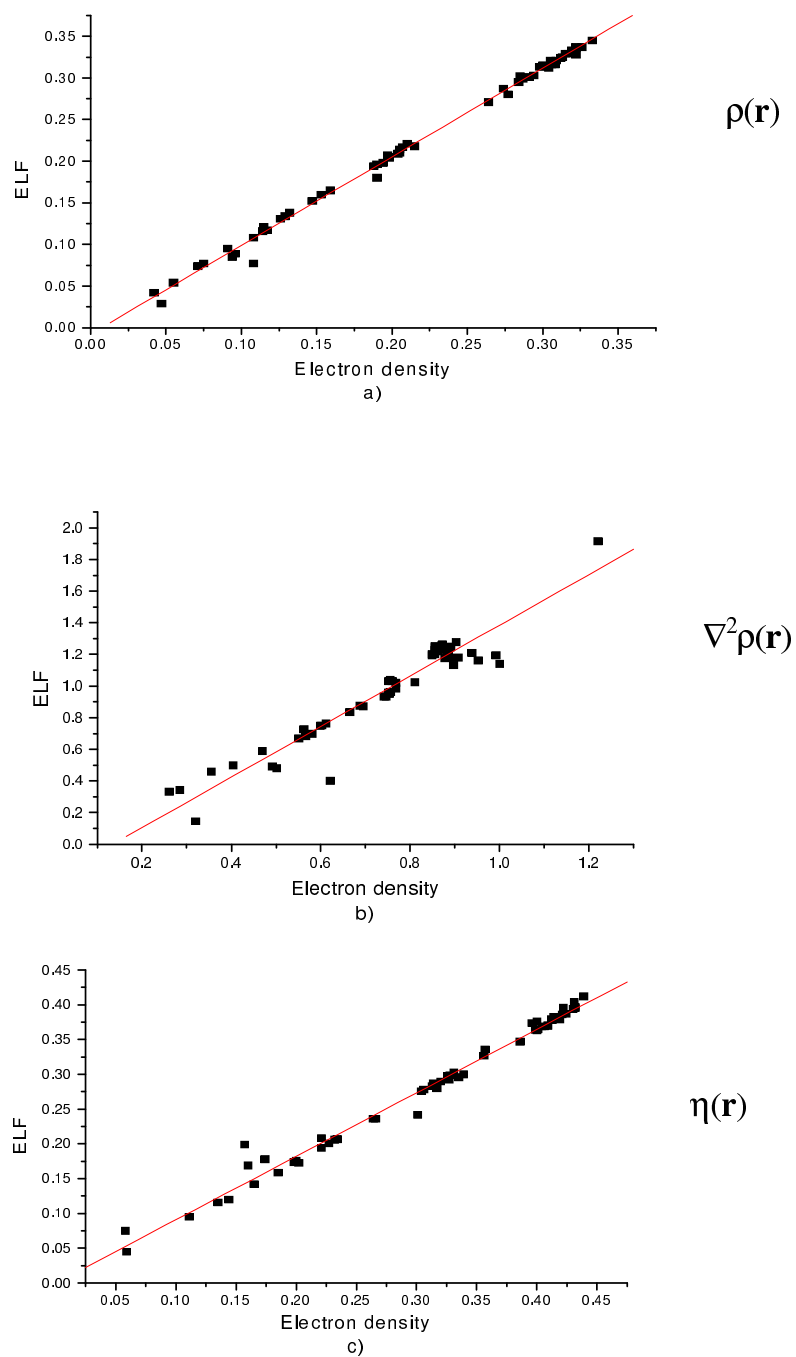
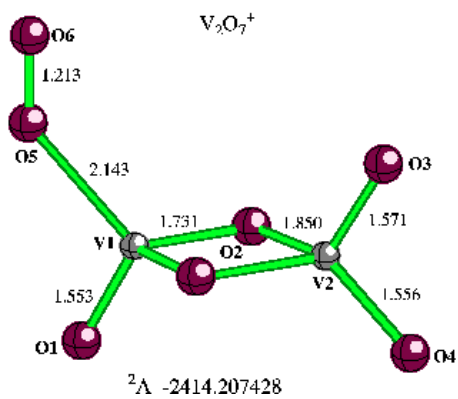
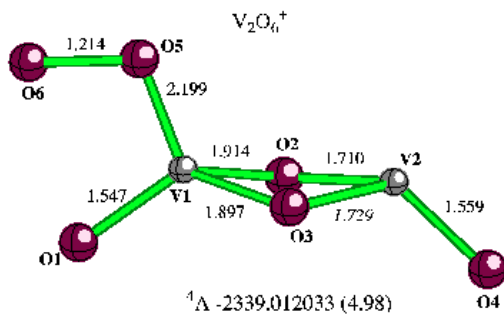
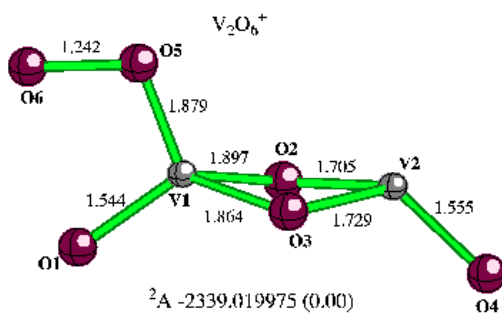
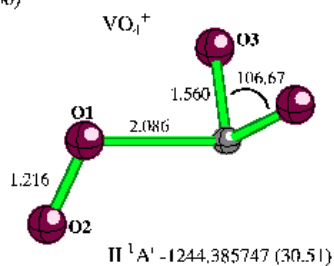
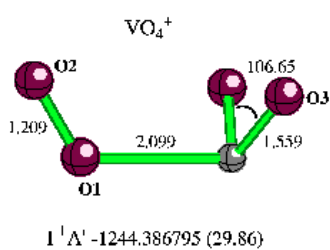
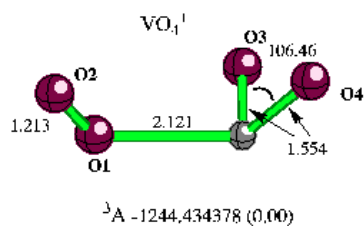
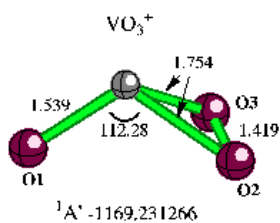
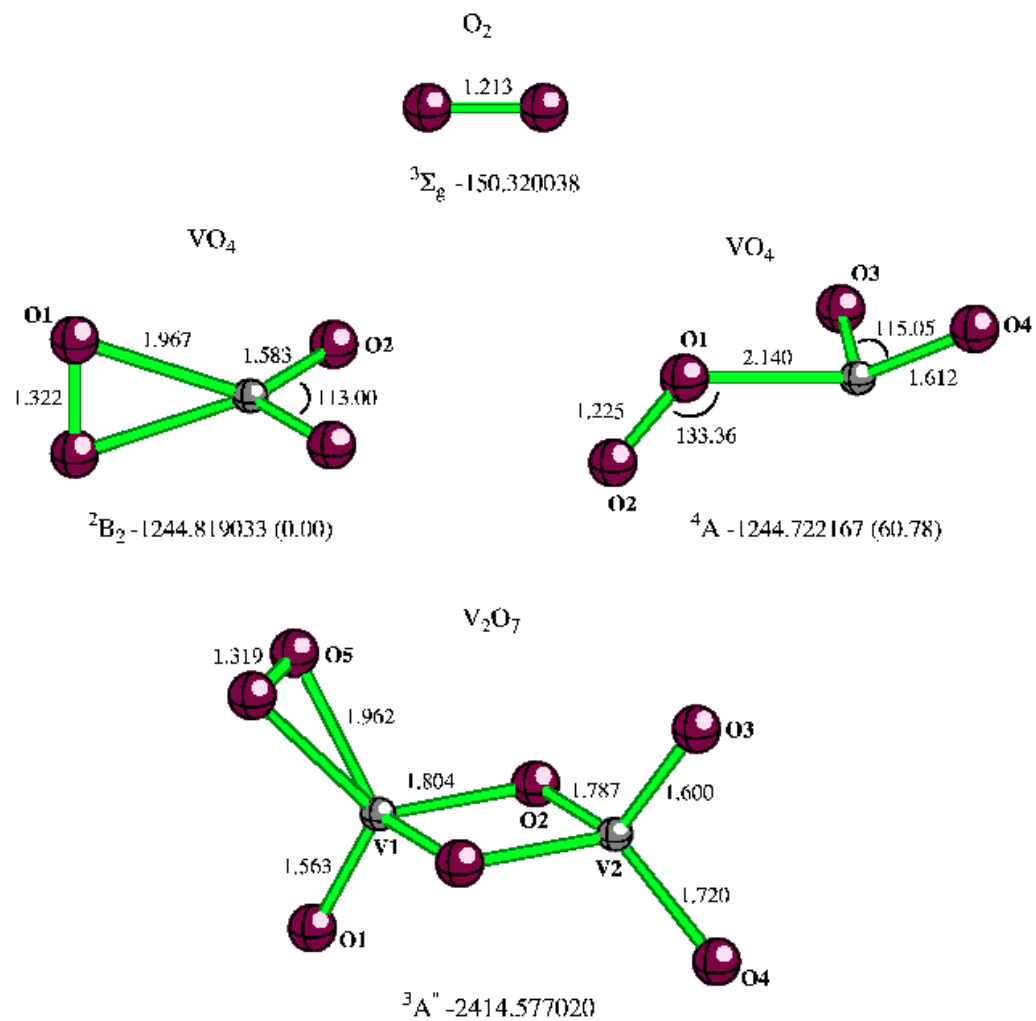
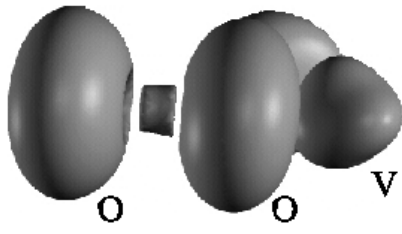
 $^4\Sigma^- -1019.117010$ VO₂⁺ $^1A_1 -1094.075868$ VO₂ $^2A_1 -1094.385195$ V₂O₄⁺ $^2A' -2188.671559$ V₂O₄ $^3B_2 -2188.971674$ V₂O₅⁺ $^2A'' -2263.858505$ V₂O₅ $^1A' -2264.218004$

Figure 2

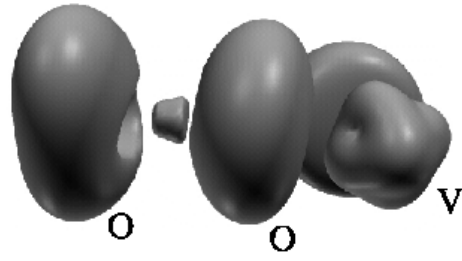




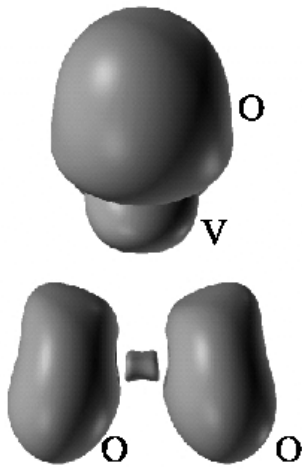




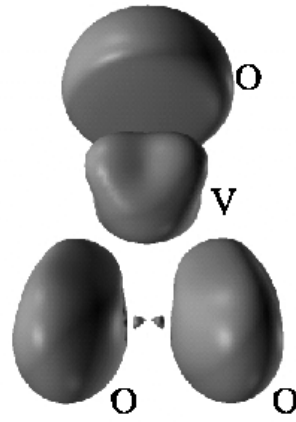
A



B

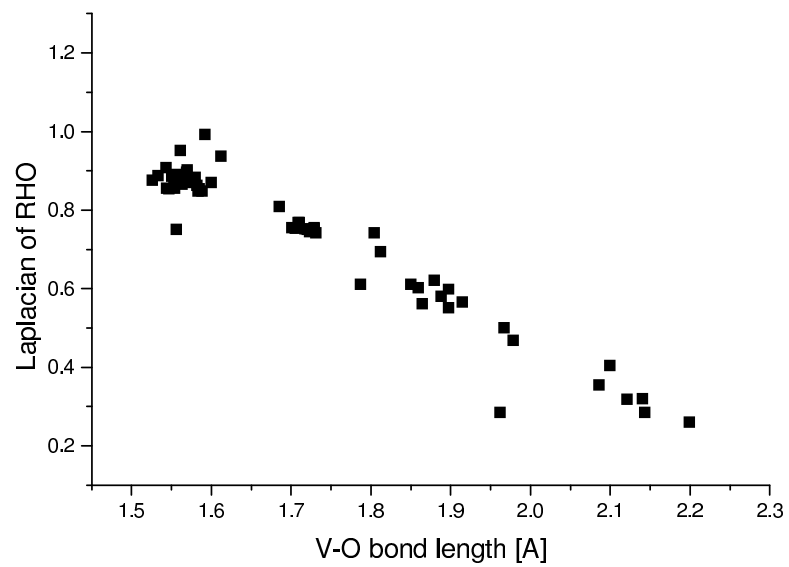


C



D

Figure 6



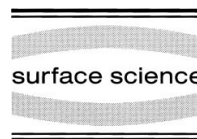
Apèndix E

A theoretical analysis of
adsorption and dissociation of
CH₃OH on stoichiometric SnO₂
(110) surface [53]



ELSEVIER

Surface Science 430 (1999) 213–222



www.elsevier.nl/locate/susc

A theoretical analysis of adsorption and dissociation of CH₃OH on the stoichiometric SnO₂(110) surface

M. Calatayud, J. Andrés, A. Beltrán *

Departament de Ciències Experimentals, Universitat Jaume I, P.O. Box 224, E-12080 Castelló, Spain

Received 20 November 1998; accepted for publication 1 April 1999

Abstract

A theoretical analysis based on the Hartree–Fock pseudopotential method and a density-functional theory calculation using a hybrid combination of general gradient approximation with pseudopotential procedure has been carried out to study the adsorption and dissociation of methanol on the stoichiometric SnO₂(110) surface. The dependence of the results upon model system and computing method is discussed. An optimization procedure of adsorbate and substrate atom positions on a six-layer slab model has been selected to characterize the corresponding geometric parameters, adsorption energy and charge-transfer processes related with the molecularly adsorbed CH₃OH and dissociative channels to yield methoxy or methyl fragments. In the high-coverage limit ($\theta=1$), we find that dissociation of the methanol molecule via the heterolytic cleavage of the C–O bond is favoured. At lower coverage ($\theta=1/2$), this channel and the molecularly adsorbed methanol present similar adsorption energies. © 1999 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Ab initio quantum chemical methods and calculations; Alcohols; Chemisorption; Density functional calculations; Tin oxides

1. Introduction

The physical chemistry of adsorption processes related to the area of gas-sensor technology has been the subject of important advances [1–3]. Considerable attention has been devoted to the study of the interaction of small molecules with semiconducting oxide surfaces. Tin dioxide (SnO₂) is of particular interest because of its important and wide practical application for the detection of dangerous or inflammable gases and organic compounds, such as methanol (CH₃OH) [4–6]. Studies of methanol surface chemistry are

critical in understanding the mechanistic details of a variety of important reactions.

The technological applications related with this phenomenon have stimulated intensive study of SnO₂ surface properties, concentrating mainly on the (110) surface, which is the most stable [7–9]. It is well known that SnO₂ changes its conductivity when interacting with molecules in the gas phase; data deduced from infrared spectra [10] and thermal desorption spectroscopy [11,12] of methanol adsorption on the SnO₂(110) stoichiometric surface indicate that the methoxy fragment is chemisorbed. However, the nature of the molecular mechanisms by which dissociative adsorption occurs is still only very poorly understood [13].

The complexity of many oxide materials made them difficult to study with accurate theoretical

* Corresponding author.

E-mail address: beltran@nuvol.uji.es (A. Beltrán)

methods. The situation is now changing rapidly, and appropriate quantum-mechanical calculations that employ periodic boundary conditions are an effective way to model oxide surfaces and the adsorption processes of molecules that occur on them [14–17]. In the past few years, density-functional theory (DFT) has made an increasingly significant contribution to understanding the nature of oxide surfaces [18–22] and the interaction of these surfaces with small molecules [15,23–25].

In this paper, we have performed calculations based on both Hartree–Fock (HF) and DFT methods to investigate the adsorption of methanol molecules on the stoichiometric (110) SnO₂ surface. The aims of the present work can be summarized as follows: (1) analysis of the energetic and equilibrium structure of the stoichiometric (110) SnO₂ surface; (2) study of CH₃OH adsorption on the SnO₂(110) surface at different coverages ($\theta=1$, $\theta=1/2$); and (3) study of dissociative channels related with O–H and C–O bond-breaking processes on the SnO₂(110) surface at different coverages ($\theta=1$, $\theta=1/2$). The paper is organized as follows. In Section 2, we outline the computational procedures used for the quantum-mechanical calculations; in Section 3 we describe and discuss the results, analysing the structure of the unrelaxed and relaxed bulk surface, the geometry of adsorbates, and the adsorption energy and charge-transfer process of the different channels. A short conclusions section (Section 4) closes this paper.

2. Computational methods

All calculations have been carried out with the CRYSTAL95 program [26,27]. The calculations were performed using a periodically repeating geometry; the method is described by Pisani et al. [26,28]. We used restricted HF calculations while for the DFT calculations we have chosen generalized gradient approximations (GGA) in the scheme due to Perdew and Wang [29–31], noted as PW-GGA, instead of the standard local-density approximation (LDA). The HF method provides a convenient scheme to study transition metal oxides and successful applications have been published by

Table 1

Valence basis sets for tin and oxygen atoms in the bulk and the slab models of SnO₂ structure. Valence electrons (s, p) are treated explicitly in tin and oxygen atoms and a diffuse orbital (sp) is included for polarization purposes, at both HF and DFT-GGA methodologies

Atom	Exponent	s coefficient	p coefficient
Sn	0.67428	−0.51718	−0.090973
	0.23445	0.83855	0.46425
	0.090	1.0	1.0
O	19.591534	0.003424	0.036496
	4.432019	−0.189923	0.204118
	1.129740	0.593574	0.522515
	0.281139	1.0	1.0

different authors [16,32–36], while the PW-GGA approximation predicts bond lengths, bond angles and other properties correctly [37] and has been applied successfully to the study of related systems [21,25].

Durand–Barthelat (DB) core pseudopotentials [38] have been used at both HF and DFT calculation levels to represent the SnO₂ bulk and surface model. The definition of core and valence electrons is as follows: Sn=[Kr]5s²5p² and O=[He]2s²2p⁴, and a single sp shell has been added for polarization purposes. In addition, we have optimized the exponent and s and p coefficients of the valence basis sets by minimizing the crystal energy using experimental data for the lattice unit-cell parameters, and identical values were obtained for HF and DFT. Optimized exponent and coefficients of the valence basis set are listed in Table 1. We have also investigated the structural and energetic properties of the isolated methanol molecule by using the standard 6-21G basis set.

3. Results and discussion

3.1. Bulk SnO₂ crystal

The unit cell of SnO₂ is shown in Fig. 1. The equilibrium structure has been determined by relaxation with respect to the lattice a and internal parameter u . The experimental value of $c/a=0.672$ [39] is frozen along the optimization process. Brillouin-zone sampling was performed on a

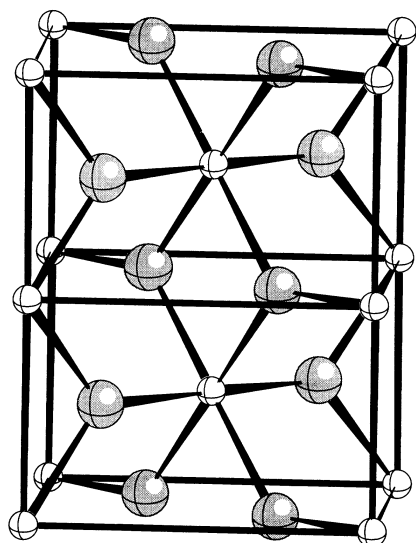


Fig. 1. Rutile structure (two unit cells), light grey spheres represent oxygen atoms and white spheres the tin atoms.

Monkhorst–Pack grid [27,28,40] and 18 k points in the irreducible wedge of the tetragonal first Brillouin zone of the bulk crystal were selected. The equilibrium values of these parameters, calculated at both at the HF and the DFT level, are given in Table 2. Good agreement between experimental and calculated values of the parameters a and u is found.

Table 2 includes the bulk modulus, B , and its first pressure derivative, B' , fitted from the calculated energy per unit cell and its corresponding volume by using the third-order Birch–Murnaghan equation of state [41,42].

Table 2
Unit-cell lattice parameters (a , c) in Å, internal parameter (u) in fractional coordinates, bulk modulus (B) in GPa and, in brackets, its pressure derivative (B') for SnO₂

	a	c	c/a	u	B (B')
HF	4.689	3.154	0.6726	0.306	201 (4)
PW-GGA	4.750	3.195	0.6726	0.306	286 (4)
Experimental	4.737 ^a	3.185 ^a	0.672 ^a	0.307 ^a	205–212 (7)

^a From Refs. [39,49].

Fig. 2a and b report the bulk SnO₂ band structure calculated at HF and DFT levels, respectively, at the equilibrium lattice parameters along a path in reciprocal space for tetragonal materials. The zero energy is chosen to be coincident with the Fermi level of the solid. An analysis of the present results and previous calculations reported by Godin and LaFemina [43] shows that the two band structures are topologically similar. However, there is a difference for the band width and gap. The HF calculation yields larger values for these properties than DFT results.

3.2. SnO₂(110) surface

Bulk SnO₂ is a tetragonal system that can be described by two lattice parameters, a and c ; thus, the bulk unit cell has dimensions $a \times a \times c$. The surface (110) unit cell lies in the plane formed by the $[\bar{1}10]$ and $[001]$ directions, as illustrated in Fig. 3. The dimensions of this surface unit cell are $\sqrt{2}a \times c$ (along $[\bar{1}10]$ and $[001]$, respectively), a and c being the same bulk lattice vectors mentioned above. For a surface coverage of methanol of $\theta = 1/2$, surface unit cells $\sqrt{2}a \times 2c$ have been used. The slab model has been used to study the stoichiometric SnO₂(110) surface. Three slab models have been selected having finite thickness in the z -direction but periodic thickness in the x - and y -directions. Slab3 model is formed by three atomic layers as described below, while Slab6 and Slab9 contain six and nine atomic layers, respectively. In Fig. 3 a schematic picture of the Slab6 model is depicted along with the labels for the different tin and oxygen atoms.

When viewed along the $[110]$ direction, the crystal is composed of charge-neutral ‘units’, each containing three atomic planes. The ideal, stoichiometric (110) surface, a surface of type 2 according to the classification by Tasker [44], has no net charge and is non-polar. Terminating the (110) surface with a complete, non-polar charge-neutral unit corresponds to breaking the smallest number of cation–anion bonds relative to the bulk structure. This termination results in fivefold- and sixfold-coordinated surface cations in equal numbers, Sn₅ and Sn₆, respectively. The full bulk coordina-

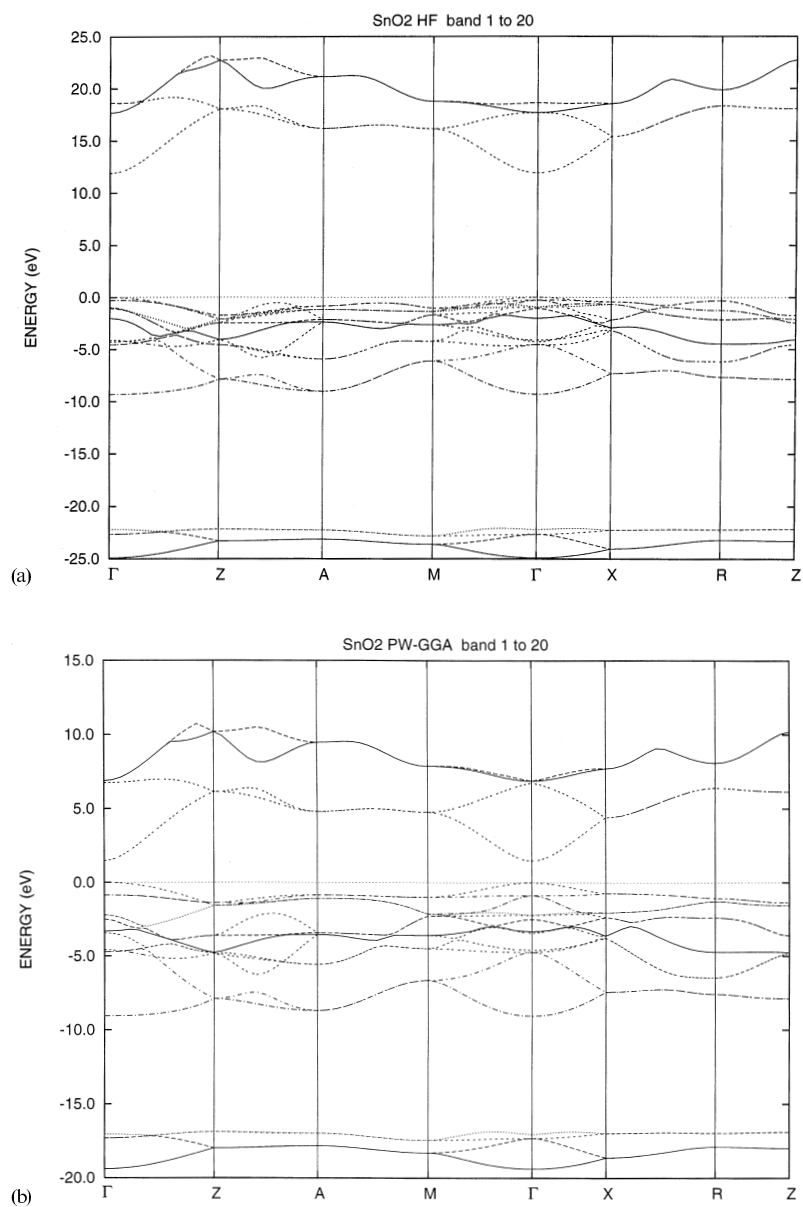


Fig. 2. Band structure of bulk SnO₂ calculated at: (a) the HF level and (b) the DFT (PW-GGA) level. The energy scale is set so that the valence-band maximum is at 0 eV. The experimental value for the band gap is 3.6 eV [48].

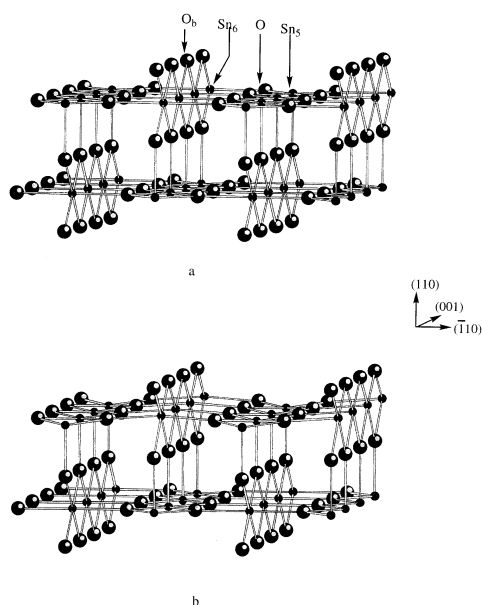


Fig. 3. (a) The SnO₂(110) stoichiometric surface. O_b represents the bridging oxygens, O the in-plane oxygens, Sn₅ the fivefold-coordinated tins, and Sn₆ the sixfold-coordinated tins. (b) Relaxed surface. Note that Sn₅ moves into the plane and Sn₆ outwards.

tion per cation is six. The ideal (110) surface is terminated with an outermost plane of oxygen atoms which appear as rows in the [001] direction and occupy bridging positions between the second-layer sixfold-coordinated tin atoms. Oxygen atoms in the second layer may also be seen in Fig. 3 in the same plane as the observable tin atoms. A third plane of oxygen atoms is found below the tin layer.

In order to confirm the convergence of the total energy and charge distribution with respect to slab thickness, we calculated the surface formation energy (E_{surf}) at the bulk terminated geometry and Mulliken charge distributions for the three different models. E_{surf} is defined as follows:

$$E_{\text{surf}} = -\frac{E(\text{slab}) - 2nE(\text{bulk})}{2A},$$

where $E(\text{bulk})$ is the total energy of bulk SnO₂ per unit formula, $E(\text{slab})$ is the energy of the slab (three, six or nine layers) containing $2n$ SnO₂ units; A is the area of the unit cell, and the factor 2 comes from the fact that each slab has two surfaces. The results are presented in Table 3.

An analysis of the results shows that the surface energy is converged to better than 0.01 J m^{-2} for a slab model containing six or nine atomic layers. These values are of the same order as those obtained by Goniakowski et al. [21], 3.32 J m^{-2} (LDA procedure) and 2.26 J m^{-2} (PW-GGA method), and slightly smaller than those reported by Gillan et al. [20], 3.36 J m^{-2} and 3.92 J m^{-2} (depending on the model). In both HF and DFT methodologies, we found a convergence of less than $0.01e$ for the Mulliken charge on the tin and oxygen equivalent atoms at the second and third (central) atomic layers for the six- and nine-layer slab models. The rapid convergence of both the surface energy and the charge distribution indicates that a slab model consisting of six layers can be the most appropriate system to study the relaxation of and adsorption on this surface.

The shorter surface unit-cell vector is along the bulk [001] direction and the longer one along the bulk $[\bar{1}10]$ direction. The equatorial planes of the octahedra of oxygen atoms around the Sn₆ atoms are perpendicular to the surface. This gives rise to chains of twofold-coordinated oxygen atoms, parallel to the bulk [001] direction, raised above the plane of the surface tin atoms by about 1.287 \AA (HF) and 1.381 \AA (DFT) for the unrelaxed structure. These oxygen atoms are called ‘bridging’ (O_b) atoms. The distance between two adjacent chains is 6.631 \AA and 6.717 \AA for HF and DFT calculations, respectively. Rows of threefold-coordinated O atoms lie in the plane of the tin atoms connecting the chains of sixfold- and fivefold-

Table 3
Surface formation energy (J m^{-2}) for the slab models with three, six and nine atomic layers

Method	Slab3	Slab6	Slab9
HF	3.30	2.98	2.99
PW-GGA	2.38	2.17	2.16

Table 4
Calculated values for the displacements of the ions from their perfect lattice positions for the relaxation process in the slab model with six layers. Positive values imply an outward displacement and negative values an inward displacement

	HF	PW-GGA	Theoretical [23]
O _b	–	–	+0.02
Sn ₅	–0.14	–0.10	–0.15
Sn ₆	+0.12	+0.10	+0.15
O	–	–	+0.07

coordinated tin atoms. The surface structure has been determined by relaxing all atoms of the first and second layers until the most stable arrangement was reached.

Relaxed positions of the atoms on the (110) surface are searched perpendicular to this plane. An analysis of the results, reported in Table 4, shows displacements of the Sn₅ surface atoms of 0.14 Å (HF) and 0.10 Å (DFT) into the surface, while the Sn₆ surface atoms move out of the surface by 0.12 Å (HF) and 0.10 Å (DFT). In order to ensure that the six-layer slab model is a good choice to carry out the calculation, we have also studied the nine-layer slab model and similar values for the relaxed distances have been found. This result coincides with previous works reported by Gillan et al. [19,21] on SnO₂ and TiO₂. It is important to note that preliminary calculations carried out by us revealed that the relaxation process does not affect the positions of both the in-plane oxygens, O, and the bridging oxygens, O_b; and for this reason we do not consider them. This result coincides with the work of Gillan et al. [23] when a large model of 12 layers is used (see Table 4).

Table 5
Comparison of calculated and experimental bond lengths (Å), bond angle (°) and heterolytic O–H and C–O bond dissociation energies (kJ mol^{–1}). The percentage deviation from the experimental value is given in parentheses

	HF	PW-GGA	Experimental [46]
<i>r</i> (O–H)	0.977 (2.2)	1.007 (5.4)	0.956
<i>r</i> (C–O)	1.445 (1.3)	1.472 (3.2)	1.427
<i>r</i> (C–H)	1.083 (–1.2)	1.076 (–1.8)	1.096
α(COH)	111.0 (1.9)	105.6 (–3.0)	108.9
<i>E</i> _{het} (O–H)	1755 (9.9)	1713 (7.3)	1596
<i>E</i> _{het} (C–O)	1364 (17.6)	1425 (22.8)	1160

Relaxation of the six-layer slab model causes the surface energy to decrease from 2.98 to 2.76 J m^{–2} (8% reduction) with the HF calculation and from 2.16 to 2.06 J m^{–2} (5% reduction) with the DFT calculation. There are no experimental values for the surface energy of SnO₂; however, it is interesting to note that Goniakowski et al. [21] reported the values of 3.32 J m^{–2} (LDA values) and 2.26 J m^{–2} (PW-GGA values), Gillan et al. [20] obtained the value of 3.00 J m^{–2} (LDA method), and Mulheran and Harding [45] found 2.76 J m^{–2} based on an empirical interaction model for the SnO₂(110) surface.

3.3. Adsorption of methanol on the SnO₂(110) surface

Table 5 reports the optimized geometry and energetic properties of the methanol molecule. Good agreement appears between experimental and calculated values for the geometrical parameters, a percentage deviation in the range 1.6–4.6% is found. However, the values of dissociation energies are overestimated by the HF and DFT approximations.

3.3.1. Full-coverage adsorption ($\theta=1$)

We present the results of the calculations performed with one methanol molecule per surface unit cell of dimensions $\sqrt{2}a \times c$, corresponding to full surface-coverage adsorption ($\theta=1$). This correspondence between the size of a methanol molecule and the size of the smallest surface unit cell reduces the number of possible conformations of methanol on the surface, following the models proposed by Bates et al. in their paper about the

adsorption of CH_3OH on $\text{TiO}_2(110)$ [25]. The adsorption may be molecular or dissociative. Three model systems: D1, D2 and M, depicted in Fig. 4, have been selected taking into account favourable electrostatic interaction between adsorbate molecule and relaxed surface. The dissociated conformations are labelled D1 and D2. Model D1 involves cleavage of the methanol $\text{O}-\text{H}$ bond and the resulting fragments, H^+ and CH_3O^- , bind to the bridging oxygen, O_b , and Sn_5 atoms, respectively; while the D2 conformation involves a $\text{C}-\text{O}$ bond-breaking process, with the OH^- and CH_3^+ fragments bound to the Sn_5 and O_b , respectively. Conformation M presents a methanol binding molecularly to the surface.

The calculation of the analytical second derivatives is not implemented in our computer package. Therefore, a numerical exploration of the energy is done and some approximations are required to simplify the theoretical treatment. The optimization procedure is carried out in two steps. In the first, the distance between the oxygen atom of the methanol molecule or methoxy fragment and Sn_5 of the relaxed surface (model M and D1, respectively), O_m-Sn_5 , is optimized, maintaining the axis defined by the $\text{C}-\text{O}_m$ bond of the methanol molecule perpendicular to the surface; while in model D2, the axis defined by the carbon atom of the methyl fragment and the bridged oxygen atom of the surface, O_b , is maintained normal to the

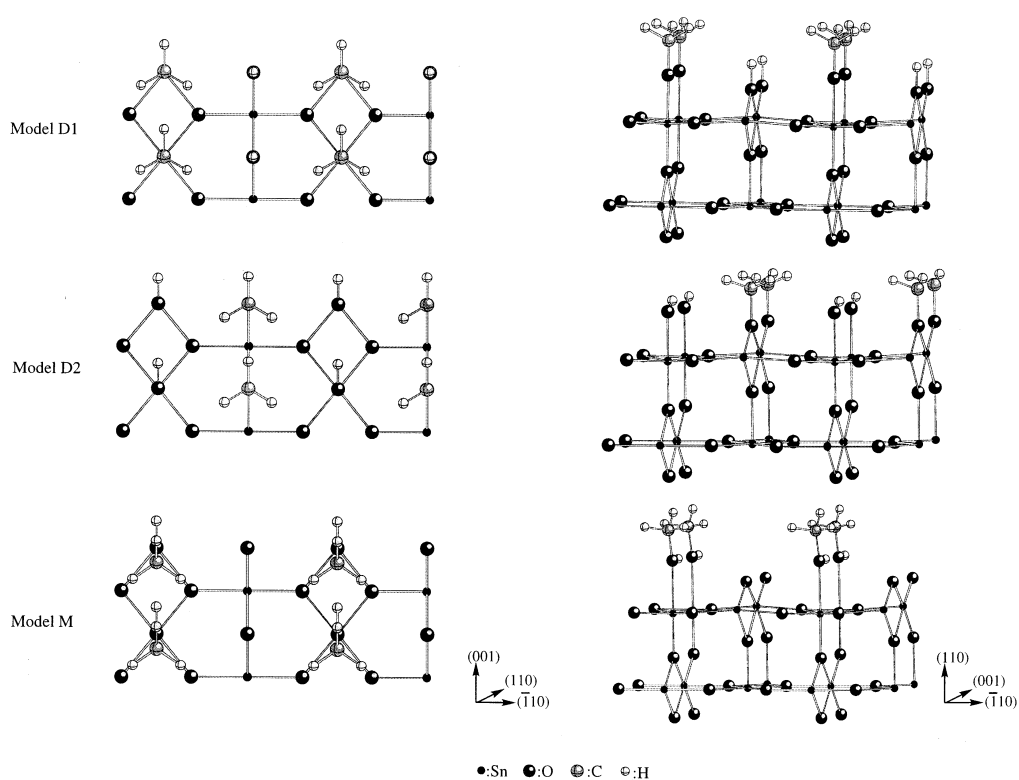


Fig. 4. Models selected for the adsorption of methanol on the SnO_2 surface at $\theta=1$. Model D1 involves cleavage of the methanol $\text{O}-\text{H}$ bond, model D2 cleavage of the $\text{C}-\text{O}$ bond, and M adsorption of the methanol molecule onto the surface of SnO_2 .

surface, the distance C–O_m being optimized. In the second step, the most stable orientation of the corresponding fragments with respect the surface is reached; calculations of two tipping trajectories were done by tilting the O_m–Sn₅ or C–O_b bond axis relative to the plane of the surface, from 0° (normal) to 90°. The two tipping trajectories correspond with the O_m of the methanol molecule and methoxy fragment in the [001] and $\bar{1}$ 10] directions for the M and D1 model systems; while in the D2 model, the carbon atom of the methyl fragment follows both directions. During the tipping, the oxygen or the carbon atom itself was not moved, and all bond angles (except that of the O_m–Sn₅ or C–O_b bond to the surface) and bond lengths were unchanged. A similar procedure is used for the hydrogen and hydroxyl fragments along the D1 and D2 models. Methanol is found to be more stable when tilted in the [001] direction by 22° and 12° for HF and DFT, respectively, at full coverage, and by 50° and 45° for HF and DFT, respectively, at half coverage (half coverage is studied below). Model D1 was optimized by tipping the H–O_b bond in the $\bar{1}$ 10] direction by 4° at half coverage in both HF and DFT methodologies. For the D2 model, the energy reached a minimum when the O_m–H fragment was tilted in the [001] direction by 68° and 72° for HF and DFT approximations, respectively, at $\theta=1$, and by 59° and 68° for HF and DFT methodologies, respectively, at $\theta=0.5$.

Adsorption energies were calculated with the formula: $E_{\text{ads}} = E_{\text{model}} - (E_{\text{bare}} + E_{\text{met}})$, where E_{model} is the energy of the adsorption model, E_{bare} the energy of the bare surface and E_{met} the energy of gas-phase methanol. The corresponding values of the optimized bond lengths and optimized bond angles, and adsorption energies are given in Tables 6 and 7, respectively.

The values of the adsorption energies for D1 and D2 models are associated with dissociative chemisorption processes; in the M model, on the other hand, the methanol molecule is molecularly adsorbed on the surface and this is reflected in the relatively small perturbation of Sn–O bond lengths between the surface atoms and neighbouring methanol molecules that are close to one another, resulting in repulsive interactions between methyl hydrogens of adjacent molecules, which

Table 6

Optimized bond lengths in Å for the molecular adsorption, M, and dissociation channels, D1 and D2, of methanol on SnO₂ (110) at full coverage

		HF	PW-GGA
D1	C–O _m	1.359	1.404
	O _m –Sn ₅	1.921	1.920
	H–O _b	0.959	0.980
D2	C–O _b	1.443	1.450
	O _m –H	1.034	0.980
	O _m –Sn ₅	1.926	1.980
M	C–O _m	1.445	1.472
	O _m –H	0.977	1.007
	O _m –Sn ₅	2.300	2.300

Table 7

Adsorption energies in kJ mol⁻¹ for the different models, computing method and coverages, $\theta=1$ and $\theta=1/2$

	HF		PW-GGA	
	$\theta=1$	$\theta=1/2$	$\theta=1$	$\theta=1/2$
D1	107.5	186.3	114.5	191.7
D2	177.4	250.0	189.5	228.3
M	125.6	182.9	110.4	232.6

can approach as close as 1.8 Å. In both HF and DFT level calculations, the more stable conformation is D2. Two factors are responsible for this theoretical result: first, the C–O bond is weaker than the O–H bond (heterolytic dissociation energies are 1160 and 1596 kJ mol⁻¹ in the gas phase, respectively [46]); and second, the presence of intermolecular hydrogen bonds between neighbouring OH fragments. The hydrogen atom of one OH fragment is only 2.257–2.280 Å away from the adjacent oxygen atom for HF and DFT methods, respectively, forming a chain of O–H fragments parallel to the [001] direction.

3.3.2. Half-coverage adsorption ($\theta=1/2$)

The conformations described previously are subject to a significant amount of intermolecular repulsion due to the close proximity of neighbouring methanol fragments (D1 and D2) or molecules (M). We have performed calculations with half coverage (cell dimensions of $\sqrt{2}a \times 2c$) and one methanol molecule per unit cell for the three

conformations described above. The half-coverage adsorption energies are larger than those at full coverage; the reason for this is that unfavourable intermolecular repulsion present at full coverage has been removed. An estimation of the lateral interactions was carried out and a decrease of repulsion energy is obtained when passing from full to half coverage for both methodologies. In this case, HF calculations render the D2 model the most stable conformation and the difference in energy between this arrangement and the molecular conformation M increases to nearly 63 kJ mol^{-1} . However, for DFT calculations, M is the most stable conformation but only by 4.3 kJ mol^{-1} over the next conformation in stability, D2.

In spite of the fact that the structures of adsorbates and surface are frozen along the relaxation process, an analysis of Mulliken populations can be performed in order to determine the nature of the binding for each model system. HF and DFT show similar values of charge-transfer process between adsorbate molecules and surface at both full- and half-surface coverages. Examination of the M model shows that a small amount of negative charge ($0.17e$) is transferred from the methanol molecule to the surface. However, the methoxy fragment supports a negative charge of $0.67e$ in model D1 while the methyl fragment has a positive charge of $0.42e$ in model D2. However, the extent of relaxation can be essential for the adsorption process, as shown recently by Rantala et al. [47].

4. Conclusions

We have performed HF and DFT static calculations to investigate the adsorption process of methanol on the stoichiometric surface of $\text{SnO}_2(110)$. The Durand–Barthelat pseudopotential method has been selected for each calculation level to represent the surface. The conclusions can be summarized as follows.

- On the surface: 1. The relaxation of surface geometry has an effect on the position of fivefold-coordinated and sixfold-coordinated tin atoms, while the location of the in-plane and bridging oxygen atoms remains the same.

2. An analysis of the results shows that a six-layer slab model for the stoichiometric $\text{SnO}_2(110)$ surface is a good choice to carry out the theoretical study.
- On the adsorption: 1. Three different adsorption conformations have been selected — both dissociative, D1 ($\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}^- + \text{H}^+$) and D2 ($\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{OH}^-$), and molecular, M, associated with a chemisorption process — that are within a narrow energy window for both surface coverages of $\theta=1$ and $\theta=1/2$. At $\theta=1$ coverage, both HF and DFT calculations show that the dissociative adsorption D2 is slightly favoured over model M. At $\theta=1/2$ coverage, we find the same result for HF calculations; however, the molecular adsorption, M, is the most stable conformation in DFT calculations but in this case the dissociative D2 model is only 4 kJ mol^{-1} higher in energy.
2. In spite of large differences between the gas-phase heterolytic dissociation energies for C–O and O–H bond-breaking processes, the dissociation process via C–O bond cleavage, model D2, is slightly more favourable on energetic grounds than O–H bond cleavage via the D1 model.

Acknowledgements

The authors wish to thank to Dr A. Markovits for comments and discussions. Computer facilities of the Servei d'Informàtica (Universitat Jaume I) are also acknowledged. This work was supported by DGICYT (proyecto PB96-0795-C02-02). M.C. is grateful to the Conselleria de Cultura, Educació i Ciència (Generalitat Valenciana) for a doctoral fellowship.

References

- [1] J.F. McAleer, P.T. Moseley, J.O.W. Norris, D.E. Williams, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 83 (1987) 1323.
- [2] J.F. McAleer, P.T. Moseley, J.O.W. Norris, D.E. Williams, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 84 (1988) 441.
- [3] W. Gopel, T.A. Jones, J.N. Zemel, T. Seiyama, T.A. Gopel, M. Kleitz, J. Lundstrom (Eds.), *Sensors: A Comprehensive Survey*, Vol. 2, VCH, Weinheim, 1991, p. 29.
- [4] T. Oyabu, *J. Appl. Phys.* 38 (1982) 2785.

- [5] D. Kohl, *Sens. Actuators* 18 (1989) 71.
- [6] T. Amamoto, K. Takahata, S. Matsuura, T. Seyama, *Sens. Actuators B* 1 (1990) 226.
- [7] D.F. Cox, T.G. Fryberg, S. Semancik, *Phys. Rev. B* 38 (1988) 2027.
- [8] G. Charlton, P.B. Howes, P. Steadman, J.S.G. Taylor, C.A. Muryn, S.P. Harte, J. Mercer, R. McGrath, D. Norman, T.S. Turner, G. Thornton, *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 495.
- [9] J.M. Themlin, R. Sporcken, J. Darville, R. Caudano, J.M. Gilles, R.L. Johnson, *Phys. Rev. B* 42 (1990) 11914.
- [10] E.W. Thornton, P.G. Harrison, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 71 (1975) 461.
- [11] M. Bowker, R.J. Madix, *Surf. Sci.* 116 (1982) 549.
- [12] D.F. Cox, V.A. Gercher, J.M. Themlin, *Surf. Sci.* 306 (1994) 279.
- [13] Y.A. Dobrovol'skii, T.S. Zyibina, B.V. Krupnov, *Russ. J. Inorg. Chem.* 40 (1995) 1553.
- [14] M.J. Gillan, L.N. Kantorovich, *Current Opinion Solid State Mater. Sci.* 1 (1996) 820.
- [15] M.J. Gillan, J. Goniakowski, *Surf. Sci.* 350 (1996) 145.
- [16] C. Minot, A. Fahmi, J. Ahdoudj, *Surf. Sci.* 352–354 (1996) 529.
- [17] A. Markovits, J. Ahdoudj, C. Minot, *Mol. Eng.* 7 (1997) 245.
- [18] M. Ramamoorthy, D. Vanderbilt, R.D. King-Smith, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 16721.
- [19] I. Manassidis, M.J. Gillan, *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (1994) 335.
- [20] M.J. Gillan, I. Manassidis, J. Goniakowski, L.N. Kantorovich, *Surf. Sci.* 339 (1995) 258.
- [21] J. Goniakowski, J.M. Holender, L.N. Kantorovich, M.J. Gillan, J.A. White, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 957.
- [22] P.J.D. Lindan, N.M. Harrison, J.A. White, *Phys. Rev. B* 55 (1997) 15919.
- [23] M.J. Gillan, P.J.D. Lindan, J. Muscat, S. Bates, N.H. Harrison, *J. Chem. Soc., Faraday Trans* 106 (1997) 135.
- [24] P.J.D. Lindan, J. Goniakowski, *J. Chem. Phys. Lett.* 261 (1996) 246.
- [25] S.P. Bates, G. Kresse, M.J. Gillan, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 2017.
- [26] C. Pisani, R. Dovesi, C. Roetti, *Hartree-Fock Ab Initio Treatment of Crystalline Systems*, Springer-Verlag, Berlin, 1988.
- [27] R. Dovesi, V.R. Saunders, C. Roetti, M. Causà, N.M. Harrison, R. Orlando, E. Aprà, *CRYSTAL95 User's Manual*, University of Torino, Torino, 1996.
- [28] C. Pisani (Ed.), *Quantum-Mechanical Ab-Initio Calculation of the Properties of Crystalline Materials*, Springer-Verlag, Heidelberg, 1996.
- [29] J.P. Perdew, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 8822.
- [30] J.P. Perdew, *Phys. Chem. B* 34 (1986) 7406.
- [31] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 8800.
- [32] J.Y. Kempf, B. Silvi, A. Dietrich, C.R.A. Catlow, B. Maignet, *Chem. Mater.* 5 (1993) 641.
- [33] S.E. Hill, C.R.A. Catlow, *J. Phys. Chem. Solids* 54 (1993) 411.
- [34] W.C. Mackrodt, N.M. Harrison, V.R. Saunders, N.L. Allan, M.D. Towler, E. Aprà, R. Dovesi, *Philos. Mag. A* 68 (1993) 653.
- [35] B. Silvi, P. D'Arco, M. Causà, *J. Chem. Phys.* 93 (1990) 7225.
- [36] F. Corà, M.G. Stachiotti, C.R.A. Catlow, C.O. Rodriguez, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 3945.
- [37] K. Burke, J. Perdew, M. Levy, *Semilocal density functionals for exchange and correlation: theory and applications*, in: J.M. Seminario, P. Politzer (Eds.), *Modern Density Functional Theory*, Elsevier, Amsterdam, 1995.
- [38] P. Durand, J.C. Barthelat, *Theoret. Chim. Acta* 38 (1975) 283.
- [39] R. Wyckoff, *Crystal Structures*, 2nd ed., Wiley Interscience, New York, 1964.
- [40] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [41] F. Birch, *J. Geophys. Res.* 83 (1978) 1257.
- [42] F. Birch, *J. Geophys. Res.* 57 (1955) 227.
- [43] T.J. Godin, J.P. LaFemina, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 6518.
- [44] P.W. Tasker, *J. Phys. C* 12 (1979) 4977.
- [45] P.A. Mulheran, J.H. Harding, *Mol. Sim. Mater. Sci. Eng.* 1 (1992) 39.
- [46] R.C. Weast, M.J. Astle, W.H. Beyer, *Handbook of Chemistry and Physics*, 64th ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 1983.
- [47] T.T. Rantala, T.S. Rantala, V. Lantto, *Surf. Sci.* 420 (1999) 103.
- [48] V.T. Agekyan, *Phys. Stat. Sol. (a)* 43 (1975) 11.
- [49] J. Haines, J.M. Léger, *Phys. Rev. B* 55 (1997) 11144.

Apèndix F

Periodic study on the structural and electronic properties of bulk, stoichiometric and reduced SnO₂ (110) surfaces and their interaction with O₂ [54]

**Periodic Study on the Structural and Electronic Properties of Bulk,
Oxidized and Reduced SnO₂ (110) Surfaces and their Interaction with O₂.**

Fabício R. Sensato* and Elson Longo

Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos,
C.P. 676, 13565-905, São Carlos, SP, Brazil.

*e-mail: fabricio@dq.ufscar.br

Mònica Calatayud, Armando Beltrán and Juan Andrés

Departament de Ciències Experimentals, Universitat Jaume I,
Apartat 224, 12080 Castelló, Spain

Júlio R. Sambrano

Departamento de Matemática, Universidade Estadual Paulista,
C.P. 473, 17030 360, Bauru, SP, Brazil.

Abstract

The structural and electronic properties of oxidized and reduced SnO₂ (110) surfaces as well as the adsorption process of O₂ molecule have been investigated by periodic DFT calculations at B3LYP level. The lattice parameters, charge distribution, density of states and band structure are reported for the bulk. Surface relaxation effects have been explicitly taken into account by optimizing slab models of nine and seven atomic layers representing the oxidized and reduced surfaces, respectively. Surface energy and charge distribution are obtained. Three types of adsorption approaches of O₂ on the reduced SnO₂ (110) surface have been considered: perpendicular (end-on) and two parallel (side-on-x and side-on-y) being the latter the most favorable interaction type. The adsorption energy of O₂ on four-fold tin at the reduced SnO₂ (110) surface is exothermic by 38 kcal/mol. An analysis of the equilibrium geometry as well as the electronic density of the absorbed molecule indicates the formation of the O₂²⁻ species, which has been experimentally characterized to be present on SnO₂ surfaces.

1 Introduction

SnO₂ has been widely used as a ultimate component in microelectronic devices e.g. gas sensor [1-8], varistors [9-11]) and catalysts [3,6,7,12,13] used in selective oxidation of hydrocarbons. The performance of either SnO₂-based devices [1,2,9,11] or catalysts [6,12-14] is governed by their interaction with gaseous molecules, especially molecular oxygen. It is known that the adsorption of oxygen molecule on the SnO₂ surface produces an electron-depleted space-charge layer in the inner surface region of the particle and some anionic oxygen species on the surface (e.g. O⁻, O₂⁻, O₂²⁻) [3,13,15-18]. As a result, a potential barrier between adjacent grains is created. The concentration and the nature of the anionic oxygen species are believed to control the main features (height, width) of the potential barrier which determine the electrical features of the material (conductivity and nonhomoc behavior). For instance, when exposed to an inflammable gas environment, the concentration of surface oxygen decreases due to the surface reaction, modifying the charge distribution at the interface of the particle and altering the shape of the potential barrier. Conductivity is therefore changed so that the interagent molecule can be detected.

In addition to the electronic structure of well-known materials, a wide variety of theoretical and computational techniques have become available for the prediction of physical and chemical properties of materials even before experiments. The reliability and predictive capability for a great deal of computing methods have been revised elsewhere [19-32]. We have employed the first-principles calculations in order to shed light into the electronic and structural properties of both rutile bulk and surfaces (SnO₂ and TiO₂) in their pure [33] [34-37] or doped [35,37] form. We have been also interested in their interaction with H⁺ and Li⁺ ions [38] and gaseous molecules such as CH₃-CH₂OH [39], H₂ [33] and CH₃OH [36]. As far as the substrate-adsorbate interaction is concerned, we have very recently revised the interaction of water,

gases, and other complexes with metal oxide surfaces, focusing on MgO, SnO₂, TiO₂ and ZnO which have been investigated by our group [40].

To the best of our knowledge, four theoretical studies have recently addressed the interplay between oxygen species and SnO₂ (110) surface. Yamaguchi *et al.* have investigated the role played by oxygen species O⁻ and O₂⁻ in the abstraction of the hydrogen atom from methane [41] and subsequent oxidation to methanol and formaldehyde on the reduced SnO₂ surface [42] by using a point-charge model jointly with DFT (B3LYP) and MP2 calculations, respectively. Their results reveal that O⁻ species present on the surface are the main active centers for the dissociation of a C-H bond of methane. Later, Yamaguchi *et al.* [43] have also investigated the adsorption of O₂ on reduced SnO₂ (110) surface by means of the DFT calculation with the B-LYP non-local functional within the cluster models approach. Regarding the calculated bond length and vibrational frequency values for the adsorbed specie on the four-fold tin at the exposed surface it has been proposed that the side-on type adsorption (-25.7 kcal/mol) is related to a peroxo (O₂²⁻) species, whereas the end-on one (-16.5 kcal/mol) was assigned to a superoxo (O₂⁻) species. However, such assignments conflict with a previous photoemission study by some authors who have inferred that O⁻ and O₂²⁻ species were adsorbed on the Sn²⁺ site (four-fold tin), whereas O²⁻ ions were on the Sn⁴⁺ site (five-fold tin) [18]. Catlow *et al.* [44] have compared three conceivable routes for dissociation of O₂ on reduced (110) SnO₂ surface. They have predicted by means of plane-waves LDA calculations that molecular oxygen dissociates exothermically (-0.59 eV) at bridging oxygen vacancies, filling the vacancy and producing an oxygen adatom. This result is said to be in line with TPD (temperature programmed desorption) measurements for TiO₂ which is isostructural with the SnO₂ surface. Despite the relevant results, it is worth noting that the authors have employed the LDA approach along the calculations, even though the inclusion of gradient correction is known

to be mandatory in order to determine adequately the energetic features of rutile surfaces [45]. In addition, although SnO_2 is isostructural with TiO_2 , their surfaces present electronic features quite different with respect to each other, which result in a weaker bonding of O ions to the surface. As a result, the comparison between theoretical results for SnO_2 and experimental ones for TiO_2 does not warrant the reliability of the results [3].

The nature of the molecular mechanism by which the interplay between O_2 and SnO_2 (110) surfaces occurs is still very poorly understood. Periodic quantum mechanic treatment of crystalline systems has been employed successfully to describe physical and, more recently, chemical aspects of condensed matter. In particular, periodic models have been used to rationalize the electronic [36,45-56] and chemical properties of SnO_2 surfaces [36,44,57,58].

In this work, we have carried out periodic DFT (B3LYP) calculations in order to shed light into the ultimate electronic and structural features related to the adsorption of O_2 on SnO_2 (110) surface.

This paper is organized as it follows: Section 2 summarizes the model systems and computing methods, Section 3 presents our results and discussion, and Section 4 closes this paper with a brief list of our conclusions.

2 Model Systems and Computing Method

2.1 Bulk and surfaces models

The 6-atom tetragonal rutile unit cell of SnO_2 is characterized by the two lattice parameters a and c and the internal parameter u [59,60]. In this study, the bulk equilibrium structure has been determined by relaxation with respect to all of them.

In order to simulate properly the interplay between gaseous molecules and oxide surfaces special attention has to be paid to their composition and the atomic structure. In particular, the SnO₂ (110) surface is the most stable of the low-index faces [3,55,61] and hence, the dominant crystallite arrangement of SnO₂. However, due to the variable valence of Sn, the material readily loses surface oxygen, which allows the SnO₂ (110) surface to be obtained in different oxidation degrees, depending on the experimental conditions employed: oxidized (stoichiometric), partly reduced, defective and reduced. However in the present study we have concentrated our attention on oxidized and reduced surfaces only. Detailed description of these surfaces can be found elsewhere [3,62-66]. Therefore, the SnO₂ (110) surfaces structures will be briefly commented, as they constitute a prerequisite background for understanding of following discussion. The oxidized SnO₂ (110) surface is shown in Fig. 1a. It is non-polar and exposes five-coordinate tin atoms (Sn_{5c}) in the second atomic layer. All second layer oxygen anions are fully (three) coordinated (O_{3c}). The outer atomic layer is composed of two-coordinate oxygen anions (O_{2c}) which occupy bridging positions between tin cations fully coordinated (Sn_{6c}) present in the second layer. The removal of the bridging oxygen layer from the oxidized surface results in what is called the reduced (110) surface Fig. 1b.

Our calculations on the oxidized and reduced surfaces have been done on slab models formed by nine (Fig. 1a) and seven (Fig. 1b) thick atomic layers, infinite and periodic in directions transverse to the surface plane, respectively. The thickness of the models were determined by convergence tests on surface energy values and charges distribution with respect to the number of atomic layers.

2.2 Computing method

The calculations were made within the framework of the density functional theory with the hybrid functional B3LYP [67-70]. Sn and O centers have been described in the scheme [DB]-31G and [DB]-21G, respectively, where [DB] stands for the Durand-Barthelat's large effective core potential (ecp) [71]. The definition of core and valence electrons is as follows: Sn = [Kr]5s²5p² and O = [He]2s²2p⁴. The corresponding exponents and coefficients for the valence basis set representing the Sn and O centers as well the pertinent optimization process has already been reported in our previous study [36].

All the calculations have been made with the crystalline orbital program CRYSTAL98 [72]. The threshold for integral truncation were set to values (6 6 6 6 12). All the optimizations have been made with the Powell algorithm [73] until a convergence in energy of 10⁻⁶ hartree is found. The XCrysDen program was used to build up the DOS diagrams [74]

We have assumed singlet state for the calculations involving molecular oxygen and SnO₂ because it is believed that distribution of spin density of O₂ molecule (fundamental triplet state) is not retained when it is absorbed. This assumption have also been invoked by Markovits and Minot in na *ab initio* periodic calculations of O₂ dissociation in perfect Si(100) surface based on the fact that the more stable systems when the adsorption is completed corresponds to a singlet state [75].

3 Results and Discussion

3.1 Bulk structural and electronic features of SnO₂

The optimized parameters are shown in Table 1. For comparison purpose, the experimental as well as the calculated geometric parameters which have been reported in the literature are presented. Our calculated parameters agree with the experimental values and are of similar accuracy or better than the best of reported theoretical DFT calculations. The large discrepancy is of 0.019 Å (0.4%) in parameter a .

The calculated band structure of bulk SnO₂ is illustrated in Fig 2 along the symmetry lines of the simple tetragonal Bravais. The most important feature of the calculated bulk band structure of SnO₂ reported here is that the maximum of the valence band and minimum of the conduction band are located at the Γ -point of BZ corresponding to a value of 3.3 eV (exp. 3.6 eV) for SnO₂ minimum band gap. This finding is consistent with the experiment since the lowest-energy optical transition is believed to correspond to a direct dipole-forbidden transition at the Γ -point. Except for changes in scale, the band structure of SnO₂ reported here is topologically similar to those calculated by Robertson (Tight Binding) [46], Godin and LaFemina (Tight-Binding) [49], Mishra et al (Augmented-spherical-wave supercell) [50] and some of us (DFT at PW-GGA level) [36]. The theoretical valence band width of approximately 9.0 eV is found to be in line with experimental results (exp. 9.0 eV).

Figure 3 depicts the total density-of-states (DOS) for the bulk SnO₂ and the most relevant l-projected DOS for Sn and O atoms. The traced line corresponds to the calculated Fermi level, which delineates the upper extreme of the valence band (VB) (different from the band structure shown in Fig. 2 in which the Fermi level is attributed to the value 0.0 eV). Projections over the 5s

and 5p orbitals of the tin atoms are exhibited in Figs 3a-b, respectively. It is observed that these states are located in the conduction band (CB) of the bulk SnO₂, although a smaller contribution is also found in the VB. 2p states of the oxygen atoms are concentrated in the VB (see Fig. 3d), whereas 2s states are observed in the most internal region, which is 8.5 eV far from the lower extreme of the VB (see Fig. 3c). As a result, the VB is mostly formed of oxygen atoms orbitals, whereas the CB mainly corresponds to tin atoms. The upper extreme of the VB is constituted of 2p states of the oxygen atoms, whereas the lower extreme of the CB is formed by 5s states of the tin atoms. The length of the VB is approximately 9.0 eV according to a previous experimental determination.

Covalent bonds result from the overlap between vicinal atoms orbitals. So that the overlap is effective the energies of the interagent electronic states should be similar. The large distance concerning energy between the valence states of the oxygen atoms (2p) and those of the tin (5s and 5p) reveal that the ionic character predominates in the bonds Sn-O exhibited by the oxide.

3.2 Structural and electronic features of the oxidized and reduced SnO₂ (110) surfaces

Having examined the bulk SnO₂ relaxation, we first built up the slab models for representing the oxidized and reduced SnO₂ (110) surfaces employing the crystallographic parameters derived from the theoretical equilibrium structure of the SnO₂ bulk (see Table 1). We have also calculated the surface energy for the unrelaxed oxidized surface. Surface energies are defined as the total energy per repeating cell of the slab minus the total energy of the same number of the perfect crystal, divided by the surface area per repeating cell of the two sides of the slab. The calculated surface energy for the slab model representing the non-relaxed oxidized surface is 2.4 J/m². However, there is no reason for the surface atoms to keep the geometry imposed by the bulk. The atoms contained in the first and second outermost layers of both faces

of the oxidized (110) surface were allowed to relax perpendicularly to this plane, whereas for the reduced surface only the atoms at the outermost layer of both faces were relaxed.

When allowed to relax, both the oxidized and reduced surfaces are somewhat distorted from their bulk positions. The corresponding displacements away from the bulk equilibrium position are given in Table 2 and compared with values obtained by the others theoretical schemes. The general pattern of the displacements is the same that has been reported in the literature, although the corresponding magnitudes are distinct. The five-fold tin atoms (Sn_{5c}) in the oxidized surface experience an inward displacement of 0.07 \AA whereas “in-plane” oxygen (O_{3c}) and bridging tin atoms (Sn_{6c}) exhibit an opposite movement by 0.11 and 0.12 \AA , respectively. Relaxation of the oxidized surface promotes a decrease in the surface energy of 0.3 J/m^2 . Manassidis *et al.* [51] reported an additional stability of 0.46 J/m^2 associated with the relaxation of the oxidized surface. Table 3 assembles calculated surface energy values obtained by distinct computing methods. The surface energy value of 2.10 J/m^2 obtained in the present study is similar to the values calculated by DFT methods at GGA level and is appreciably smaller than those foreseen by LDA schemes. The overestimation of surface energy values calculated through LDA methods, particularly for the (110) SnO_2 surface, has already been reported by Goniakowsky *et al.* [45]. The relaxation of the reduced surface is not very distinct from that exhibited by the oxidized surface, as it has also been observed on other theoretical treatments (see Table 2). It means that the formation of oxygen vacancies does not cause appreciable distortions in the surface structure. In particular, Oviedo and Gillan [56] have very recently investigated the dependence of oxygen vacancies concentration on the structure of the SnO_2 (110) surface and for all coverage ratio taken into account no distortion bigger than 0.1 \AA was found for ions situated around the corresponding vacancies.

The vacancy formation energy (E_{vac}) was also calculated as suggested by Oviedo and Gillan [56]:

$$E_{\text{vac}} = (E_{\text{red}} + \frac{1}{2} E_{\text{O}_2} - E_{\text{oxi}})/n \quad 3.1$$

where E_{red} and E_{oxi} are the energies of the relaxed reduced and oxidized surfaces, respectively, and E_{O_2} is the energy of the oxygen molecule. The equation assumes the vacancy formation when removing n oxygen atoms from oxidized surface, which recombine in the gaseous phase forming $\frac{1}{2}n$ molecules of O_2 . As a matter of fact, the original equation is more general and allows vacancies formation energy to be calculated for any concentration of removed oxygens, even for processes that involve the formation of surfaces that exhibit an intermediate oxidation degree between the two extreme cases expressed in the forms totally oxidized or reduced, enabling that cooperative effects between different kinds of vacancies may be evaluated. The repeating cell which describes the slab with nine atomic layers representing the oxidized surface has 18 atoms (Sn_6O_{12}), whereas the repeating unit corresponding to the slab model for the reduced surface contains 16 atoms (Sn_6O_{10}). It means that the n value in the equation 3.1 is 2, i.e. two atoms O_{2c} are removed from the repeating cell of the slab model of the oxidized surface to produce the repeating cell of the reduced surface model. The O_2 energy employed corresponds to the theoretical equilibrium geometry obtained by the same computing method in the triplet state. The vacancy formation energy calculated by the application of the equation 3.1 is 4.0 eV. This value is larger than one calculated by Oviedo and Gillan (2.29 eV) [56], but it practically reproduces the value of 3.9 eV reported in our previous study based on cluster models [37].

It is important to notice that the formation of the reduced surface occurs along with the reduction of the tin atoms near to the formed vacancy. The charge, within the Mulliken' scheme, over the atoms Sn_{4c} at the reduced surface

is approximately 50% larger than that of the corresponding atom Sn_{6c} at the oxidized surface, in agreement the classical model in which the formation of oxygen vacancies reduces the valence of the nearby tin atoms from IV to II [3].

DOS diagrams for the relaxed oxidized and reduced surfaces (110) were built for the analysis of the corresponding electronic structures. The meticulous knowledge of the topology of DOS diagrams of both surfaces is important since the differences between such diagrams provide subsidies so that spectroscopic techniques are employed in the distinction between SnO_2 and SnO [76,77]. In Fig. 4 is presented the DOS diagram for the oxidized surface along with the main orbital projections. Total DOS is presented in Fig. 4e. Figure 4a exhibits the contributions of the 2p orbitals of the oxygens O_{2c} (oxygen that characterizes the oxidized surface), whereas Fig. 4b exhibits the contributions of the 2p orbitals of all oxygens, either proceeding from O_{2c} or O_{3c} . The contributions of the 5s and 5p orbitals of the tin atoms are presented in Figs. 5c and 5d, respectively. It is observed that the width of the VB of the oxidized surface is 10.4 eV, reproducing exactly the experimental value (XPS) for the surface of SnO_2 previously oxidized [77]. It is verified that the upper extreme of the VB of the oxidized surface is mainly constituted of 2p orbitals of the atoms O_{2c} (see Figs. 4a and 4b), whereas the lower extreme of the CB is constituted of 5s orbitals of tin atoms. The region which extends for approximately 4 eV from the lower extreme of the VB towards higher values of energy (-18 and -14 eV) involves interactions between 2p orbitals of the oxygen and 5s orbitals of tin atoms (see Figs. 4b and 4c). In the region enclosed between -15 eV and -9,5 eV, interactions between the 2p orbitals of the oxygen atoms and 5p of the tin atoms are observed. These interactions are responsible for the modest covalent character of the material. In Fig. 5 it is presented the DOS diagram for the reduced surface together with the projections over the most relevant orbital contributions. Projection over the 2p orbitals of the oxygens O_{3c} (there is not O_{2c}

on this surface) is presented in Fig. 5a. The projections onto the 5s and 5p orbitals of the atoms Sn are illustrated in Figs. 5b and 5c, respectively. In Fig. 5d is presented the total DOS diagram. It is observed a great decrease in the band gap on the reduced surface, when it is compared to the one exhibited by the oxidized surface, and concomitant dislocation of the Fermi level (traced line in Figs. 4 and 5) towards high energy values. This means that electrons left on the surface (classical reduction from Sn(IV) to Sn(II)) as a result of the formation of oxygen vacancies are more easily promoted to the CB. It means that the reduced surface is less resistive than the oxidized as it has been experimentally verified [3]. The distance, in energy, between the bottom of the VB and the Fermi level in the DOS diagram of the reduced surface is approximately 12,7 eV, and it is bigger than that which is found for the oxidized surface (10,4 eV). Such a value resembles the value of 12 eV estimated by XPS technique [77]. The difference in the value of the corresponding distances has been explored in the distinction between the oxides SnO₂ and SnO by the XPS [77].

3.3 Adsorption of O₂ on the reduced SnO₂ (110) surface

The adsorption of O₂ was investigated on the previously relaxed reduced surface (110), although there are some indications that O₂ can be weakly adsorbed on the oxidized surface [3]. This surface exhibits two distinct sites subjected to the adsorption of O₂: Sn_{5c} and Sn_{4c}. Although there is some experimental evidence of a very weak interaction of O₂ with the sites of Sn_{5c} [17], in the present study only the adsorption over centers Sn_{4c} was taken into account, since these centers concentrate residual charge (formally Sn²⁺) resulting from the formation of oxygen vacancies. Three ways of approach were investigated: i) vertical approach of O₂ on the surface, ii) O₂ approaching parallelly to the surface and perpendicularly to the atomic column of Sn_{4c} and iii) O₂ approaching parallelly to the surface and to the column of Sn_{4c}. The approaching way iii allows the oxidized (110) surface to be reconstructed with

the adsorption of O₂ on the reduced surface. The adsorption is simultaneously modeled in both the faces of the slab model and just the full-coverage ($\theta = 1$) was considered. This assumption is based on the spectra of TPD (temperature programmed desorption) of O₂ on SnO₂ surface, obtained by Shen *et al.* [17], whose main characteristics are independent of coverage. BSSE (basis set superposition errors) corrections were also introduced on the adsorption calculations [78].

For each approach way, the internuclear distance between the oxygen atoms in O₂, as well as the distance between the Sn_{4c} site and the O₂ molecule were simultaneously optimized. Stationary points were characterized by systematic construction of the potential energy surface for each approach way.

Among the investigated approach ways, the way iii is the most energetically favorable. The calculated adsorption energy is -38.8 kcal/mol and corresponds to equilibrium geometry in which the molecules of O₂ are 1.900 Å far from the sites of Sn_{4c} and exhibit an internuclear distance of 1.450 Å. The adsorption of O₂ occurs with charge transfer ($0.72e^-$ in the Mulliken scheme) from the surface to the adsorbed species. Such a result supports, qualitatively, the operation model of electronic devices based on SnO₂, which asserts that the electronic behavior of the material is governed by the presence of oxygen anionic species formed on the surface of the oxide. The internuclear distance exhibited by the adsorbed species of 1.450 Å and the inherent charge transfer suggest that such a species corresponds to the peroxide ion O₂²⁻ (for H₂O₂ the bond distance O-O is of 1.45 Å), which has been experimentally identified on the surfaces of SnO₂.

Although the distance of the adsorbed molecule seems to reconstruct the oxidized surface, the main characteristics of the adsorbed oxygens are distinct from those O_{2c} present at the oxidized surface. In fact, Cox *et al.* [62] have

experimentally demonstrated that the reconstruction of the oxidized surface, at room temperature, is limited even under elevated pressures of O_2 . The DOS diagram corresponding to SnO_2+O_2 system is shown in Fig. 6. In Fig. 6a the projection DOS over the 2p orbitals of the adsorbed molecule of O_2 is exhibited. In Fig. 6b the projection onto the 2p orbitals of the oxygens atoms (O_{3c}) is presented, whereas Fig. 6c contains the projection onto the 2p orbitals of all oxygen atoms, either from the adsorbed molecule or from the surface. Projection onto the 5s and 5p orbitals of tin is exhibited in Fig. 6d, and in Fig. 6e the total DOS is presented. Fig. 6a reveals that the orbitals 2p of the adsorbed molecules of O_2 are distributed along the VB and CB and that they interact with the orbitals 5s of Sn in the region next to the Fermi level of the system (see Fig. 6a and 6d). It is worth noting that adsorbed molecules of O_2 originate large density of states in the band gap. These states, under the Fermi level, act as electron trapping and are responsible by the formation of a potential barrier at the interface between grains in the oxide, whose features control the electronic behavior of SnO_2 -based electronic devices.

4. Conclusions

The electronic and structural characteristics of the bulk, oxidized and reduced SnO_2 (110) surfaces as well as the adsorption process of O_2 on the reduced SnO_2 (110) surface were theoretically investigated by calculations DFT-periodic at B3LYP level. The main results are summarized below.

SnO_2 exhibits a lowest-energy direct transition in the Γ -point of the Brillouin zone of 3.3 eV. The great distance in energy between the valence states of the atoms of Sn and O renders a predominant ionic character for SnO_2 ;

Relaxation of the oxidized and reduced surfaces (110) is followed up by an ascendant movement of the atoms of Sn_{6c} (present on the oxidized surface), Sn_4 (present on the reduced surface) and O_{3c} (with both the surfaces), whereas

the atoms Sn_{5c} experience an opposite displacement. Relaxation of the oxidized surface provide a stability of 0.3 J/m^2 . The formation energy of oxygen vacancies is of 3.9 eV .

O_2 is exothermically adsorbed ($-38,8 \text{ kcal/mol}$) on Sn_{4c} sites at the reduced surface. The adsorption occurs with charge transfer from the surface to the adsorbed molecule and corroborates, qualitatively, the operational model of electronic devices based on SnO_2 , which repute that anionic oxygen species are formed on the surface of SnO_2 at the expense of a electron-depleted space-charge layer in the surface region of the material;

Adsorbed species on the centers of Sn_{4c} of the reduced surface are associated with species O_2^{2-} , which have already been experimentally characterized. Adsorption of O_2 on the reduced surface originate large density of states in the band gap and does not conduct to the reconstitution of the oxidized surface.

Acknowledgements

This work was supported by the Brazilian funding agencies: FAPESP/CEPID, CAPES, CNPQ/PRONEX and by the “Programa de Colaboración Científica con Iberoamérica” supported by the Ministerio de Educación y Cultura del Gobierno Español; Proyecto: 8i051. The authors also wish to thank the computer centers CENAPAD-NAR-UFSCar, CENAPAD-SP, CESUP-RG (Brazil) and Servei d'Informàtica de la Universitat Jaume I-Castellon-Spain for making their computational facilities available. M. C is grateful to Conselleria de Cultura, Educació i Ciència (Generalitat Valenciana) for a doctoral fellowship.

References

1. D. Kohl, *Sensor Actuat.* **18** (1989) 71.
2. N. Yamazoe, *Sensor Actuat. B-Chem.* **5** (1991) 7.
3. V. E. Henrich and P. A. Cox, *The Surface Science of Metal Oxides* (Cambridge University Press, Cambridge, ed. 1, 1994).
4. Y. Nagasawa, K. Tabata and H. Ohnishi, *Appl. Surf. Sci.* **121/122** (1997) 327.
5. M. Fleischer and H. Meixner, *Sensor Actuat. B-Chem.* **43** (1997) 1.
6. G.-J. Li, X.-H. Zhang and S. Kawi, *Sensor Actuat. B-Chem.* **60** (1999) 64.
7. B. P. J. L. Costello, R. J. Ewen, P. R. H. Jones, N. M. Ratcliffe and R. K. M. Wat, *Sensor Actuat. B-Chem.* **61** (1999) 199.
8. Q. Pan, J. Xu, X. Dong and J. Zhang, *Sensor Actuat. B-Chem.* **66** (2000) 237.
9. P. R. Bueno, S. A. Pianaro, E. C. Pereira, L. O. S. Bulhões, E. Longo and J. A. Varela, *J. Appl. Phys.* **48** (1998) 1.
10. E. R. Leite, A. M. Nascimento, P. R. Bueno, E. Longo and J. A. Varela, *J. Mater. Sci. Mater. El.* **10** (1999) 321.
11. P. R. Bueno, M. R. Cassia-Santos, E. R. Leite, E. Longo, J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte e F. Fabregat-Santiago, *J. Appl. Phys.* **88** (2000) 6545.
12. M. Căldăraru, D. Sprinceana, V. T. Popa and N. I. Ionescu, *Sensor Actuat. B-Chem.* **30** (1996) 35.
13. T. Kawabe, S. Shimomura, T. Karasuda, K. Tabata, E. Suzuki and Y. Yamaguchi, *Surf. Sci.* **448** (2000) 101.
14. P. J. Gellings and H. J. M. Bouwmeester, *Catal. Today* **58** (2000) 1.
15. S. Chang, *J. Vac. Sci. Technol.* **17** (1980) 366.
16. W. Göpel, K. Schierbaum and H. D. Wiemhöfer, *Solid State Ionics* **32/33** (1989) 440.
17. G. L. Shen, R. Casanova and G. Thornton, *Vacuum* **43** (1992) 1129.
18. Y. Nagasawa, T. Choso, T. Karasuda, S. Shimomura, F. Ouyang, K. Tabata and Y. Yamaguchi, *Surf. Sci.* **435** (1999) 226.

19. J. Sauer, *Chem. Rev.* **89** (1989) 199.
20. C. R. A. Catlow and G. D. Price, *Nature* **347** (1990) 243.
21. C. R. A. Catlow, J. D. Gale and R. W. Grimes, *J. Sol. State Chem.* **106** (1993) 13.
22. C. R. A. Catlow, R. G. Bell and J. D. Gale, *J. Mater. Chem.* **4** (1994) 781.
23. C. R. A. Catlow, L. Ackermann, R. G. Bell, D. H. Gay, S. Holt, D. W. Lewis, M. A. Nygren, G. Sastre, D. C. Sayle and P. E. Sinclair, *J. Mol. Catal. A:Chem.* **115** (1997) 431.
24. C. R. A. Catlow, V. L. Bulatov and R. W. Grimes, *Nucl. Instrum. Meth. B* **122** (1997) 301.
25. C. R. A. Catlow, L. Ackermann, R. G. Bell, F. Corà, D. H. Gay, M. A. Nygren, J. C. Pereira, G. Sastre, B. Slater and P. E. Sinclair, *Faraday Discuss.* **106** (1997) 1.
26. M. L. Cohen, *Int. J. Quantum. Chem.* **61** (1997) 603.
27. J. D. Gale, *Faraday Discuss.* **106** (1997) 219.
28. P. J. D. Lindan, J. Muscat, S. Bates, M. Harrison and M. Gillan, *Faraday Discuss.* **106** (1997) 135.
29. C. Pisani, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **463** (1999) 125.
30. R. A. van Santen, *J. Mol. Catal. A:Chem.* **115** (1997) 405.
31. J. W. Andzelm, A. E. Alvarado-Swaisgood, F. U. Axe, M. W. Doyle, G. Fitzgerald, C. M. Freeman, A. M. Gorman, J.-R. Hill, C. M. Kolmel, S. M. Levine, P. W. Saxe, K. Stark, L. Subramanian, M. A. van Daelen, E. Wimmer and J. M. Newsam, *Catal. Today* **50** (1999) 451.
32. Y. Kawazoe, *Mater. Design* **22** (2001) 61.
33. J. B. L. Martins, E. Longo, J. Andrés and C. A. Taft, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **335** (1995) 167.
34. A. C. Camargo, J. A. Igualada, A. Beltran, R. Llusar, E. Longo and J. Andres, *Chem. Phys.* **212** (1996) 381.
35. J. R. Sambrano, J. Andrés, A. Beltrán, F. R. Sensato, E. R. Leita, F. M. L. G. Stamato and E. Longo, *Int. J. Quantum Chem.* **65** (1997) 625.
36. M. Calatayud, J. Andrés and A. Beltrán, *Surf. Sci.* **430** (1999) 213.

37. F. R. Sensato, O. Treu Filho, E. Longo, J. R. Sambrano and J. Andrés, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **541** (2001) 69.
38. F. R. Sensato, E. Longo, L. O. S. Bulhões, J. D. Santos and J. B. L. Martins, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **394** (1997) 259.
39. S. R. M. Antunes, J. D. Santos, A. C. Antunes, E. Longo and J. A. Varela, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **357** (1995) 153.
40. C. A. Taft, E. Longo, F. R. Sensato, J. B. L. Martins, J. R. Sambrano, A. L. Almeida, W. A. Lester Jr., Interaction of water, gases and other complexes with metal oxide surfaces, in *Recent Research Developments in Quantum Chemistry*, S. G. Pandalai, Ed. (Transworld Research Network, Trivandrum, 2000), vol. 1.
41. Y. Yamaguchi, Y. Nagasawa, A. Murakami and K. Tabata, *Int. J. Quantum Chem.* **69** (1998) 669.
42. Y. Yamaguchi, Y. Nagasawa, S. Shimomura and K. Tabata, *Int. J. Quantum Chem.* **74** (1999) 423.
43. Y. Yamaguchi, Y. Nagasawa, S. Shimomura, K. Tabata and E. Suzuki, *Chem. Phys. Lett.* **316** (2000) 477.
44. B. Slater, C. R. A. Catlow, D. E. Williams and A. M. Stoneham, *Chem. Commun.* (2000) 1235.
45. J. Goniakowski, J. M. Holender, L. N. Kantorovich, M. J. Gillan and J. A. White, *Phys. Rev. B* **53** (1996) 957.
46. J. Robertson, *J. Phys. C:Solid State Phys.* **12** (1979) 4767.
47. S. Munnix and M. Schmeits, *Phys. Rev. B* **27** (1983) 7624.
48. S. Munnix and M. Schmeits, *Phys. Rev. B* **33** (1986) 4136.
49. T. J. Godin and J. P. LaFemina, *Phys. Rev. B* **47** (1993) 6518.
50. K. C. Mishra, K. H. Johnson and P. C. Schmidt, *Phys. Rev. B* **51** (1995) 13972.
51. I. Manassidis, J. Goniakowski, L. N. Kantorovich and M. J. Gillan, *Surf. Sci.* **339** (1995) 258.
52. Ph. Barbarat, S. F. Matar and G. Le Blevennec, *J. Mater. Chem.* **7** (1997) 2547.
53. Ph. Barbarat and S. F. Matar, *Comput. Mater. Sci.* **10** (1998) 368.

77. J. Themlin, M. Chtaïb, L. Henrard, P. Lambin, J. Darville and J. Gilles, *Phys. Rev. B* **46** (1992) 2460.
78. S. F. Boys and F. Bernardi, *Mol. Phys.* **19** (1970) 553.
79. D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45** (1980) 566.
80. J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **33** (1986) 8800.
81. J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **33** (1986) 8822.

Figure Captions

Figure 1. The nine and seven-layer periodic slab used to represent the oxidized (a) and reduced (b) SnO_2 (110) surfaces, respectively. Octant shading balls represent tin atoms.

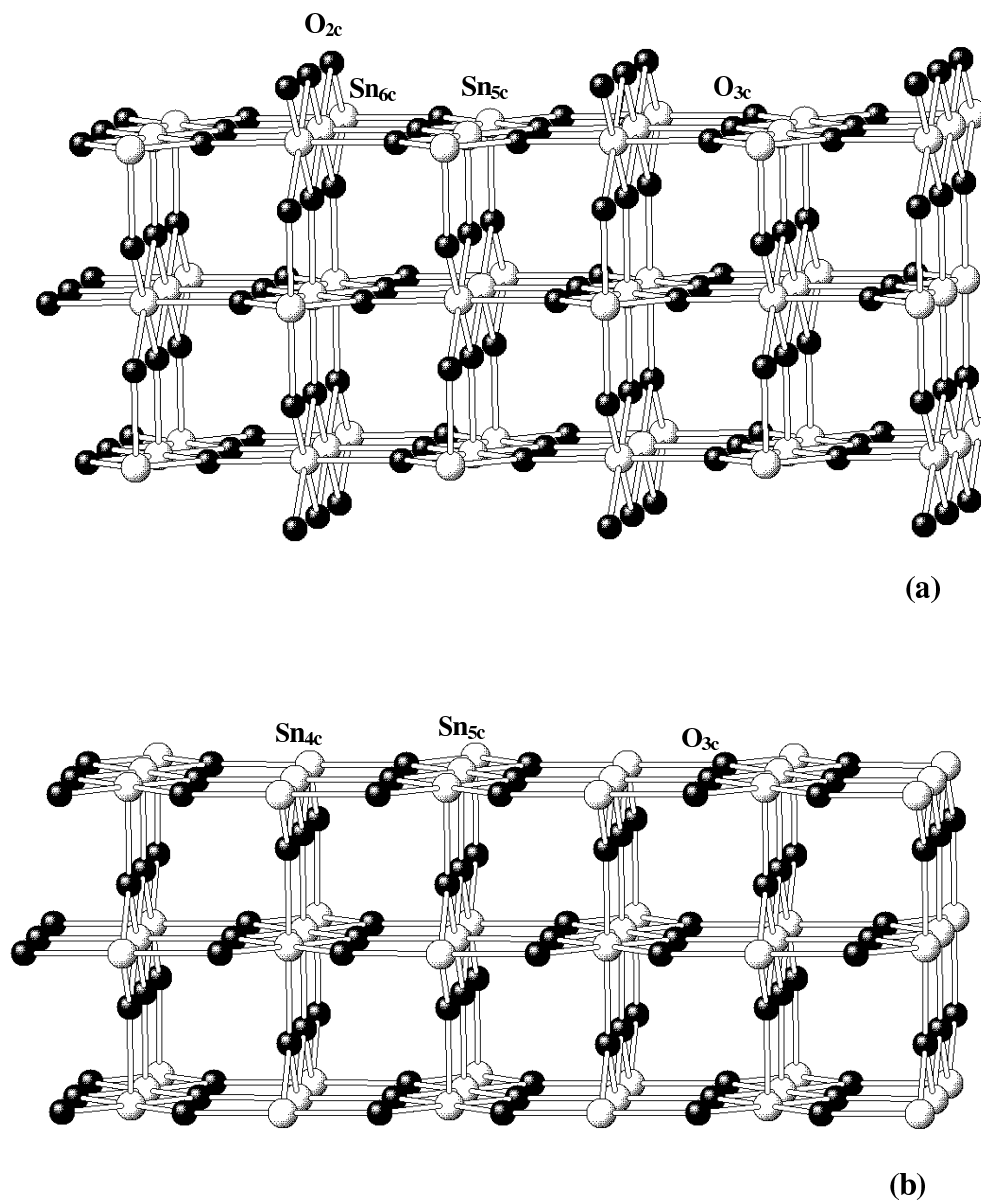
Figure 2. Bulk DFT (B3LYP) band structure of relaxed SnO_2 . The energy scale is set so that the Fermi level corresponds to 0.0 eV.

Figure 3. Total and **I**-projected density-of-states (DOS) of the relaxed SnO_2 bulk: (a) **5s**-projected DOS for Sn; (b) **5p**-projected DOS for Sn; (c) **2s**-projected DOS for O; (d) **2p**-projected DOS for O and (e) total DOS. Energy in eV.

Figure 4. Total and **I**-projected density-of-states (DOS) for the relaxed oxidized SnO_2 (110) surface: (a) **2p**-projected DOS for O_{2c} atom; (b) **2p**-projected DOS for O_{2c} and O_{3c} atoms; (c) **5s**-projected DOS for Sn_{5c} and Sn_{6c} atoms; (d) **5p**-projected DOS for Sn_{5c} and Sn_{6c} atoms; and (e) total DOS. Energy in eV.

Figure 5. Total and **I**-projected density-of-states (DOS) for the relaxed reduced SnO_2 (110) surface: (a) **2s**-projected DOS for O_{3c} atom; (b) **5s**-projected DOS for Sn_{5c} and Sn_{6c} atoms; (c) **5p**-projected DOS for Sn_{5c} and Sn_{6c} atoms; and (d) total DOS. Energy in eV.

Figure 6. Total and **I**-projected density-of-states (DOS) for the SnO_2+O_2 system: (a) **2s**-projected DOS for O_2 absorbed; (b) **2p**-projected DOS for O_{3c} atom; (c) **2p**-projected DOS for all oxygen atoms; (d) **5s**- and **5p**-projected DOS for Sn_{5c} and Sn_{6c} atoms and (e) total DOS. Energy in eV.

Figure 1. Sensato *et al.* (2001)

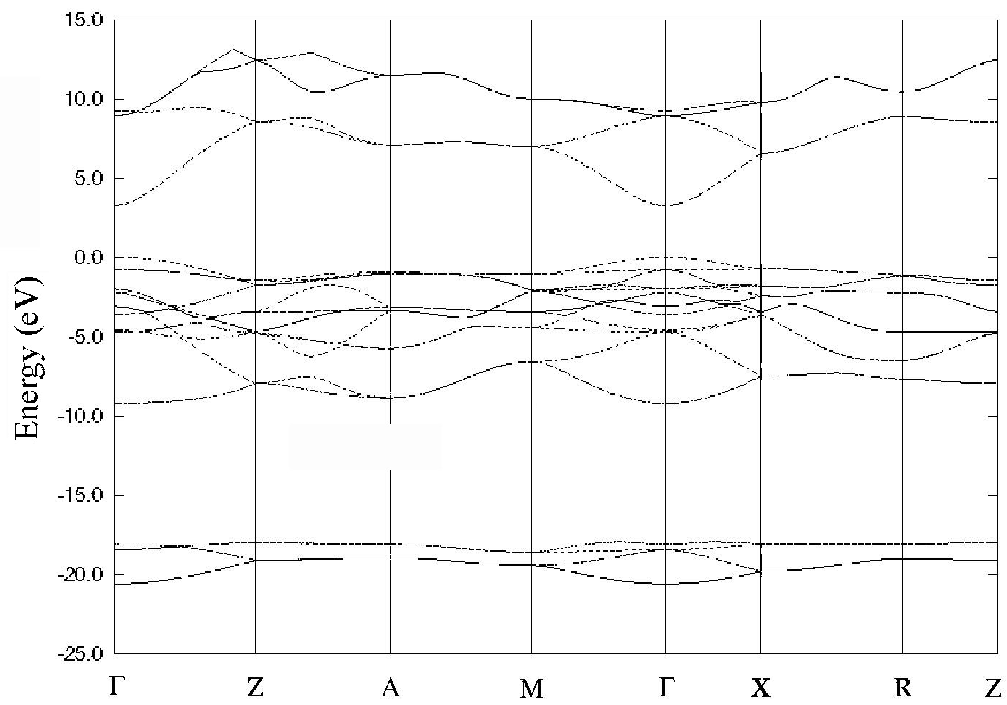
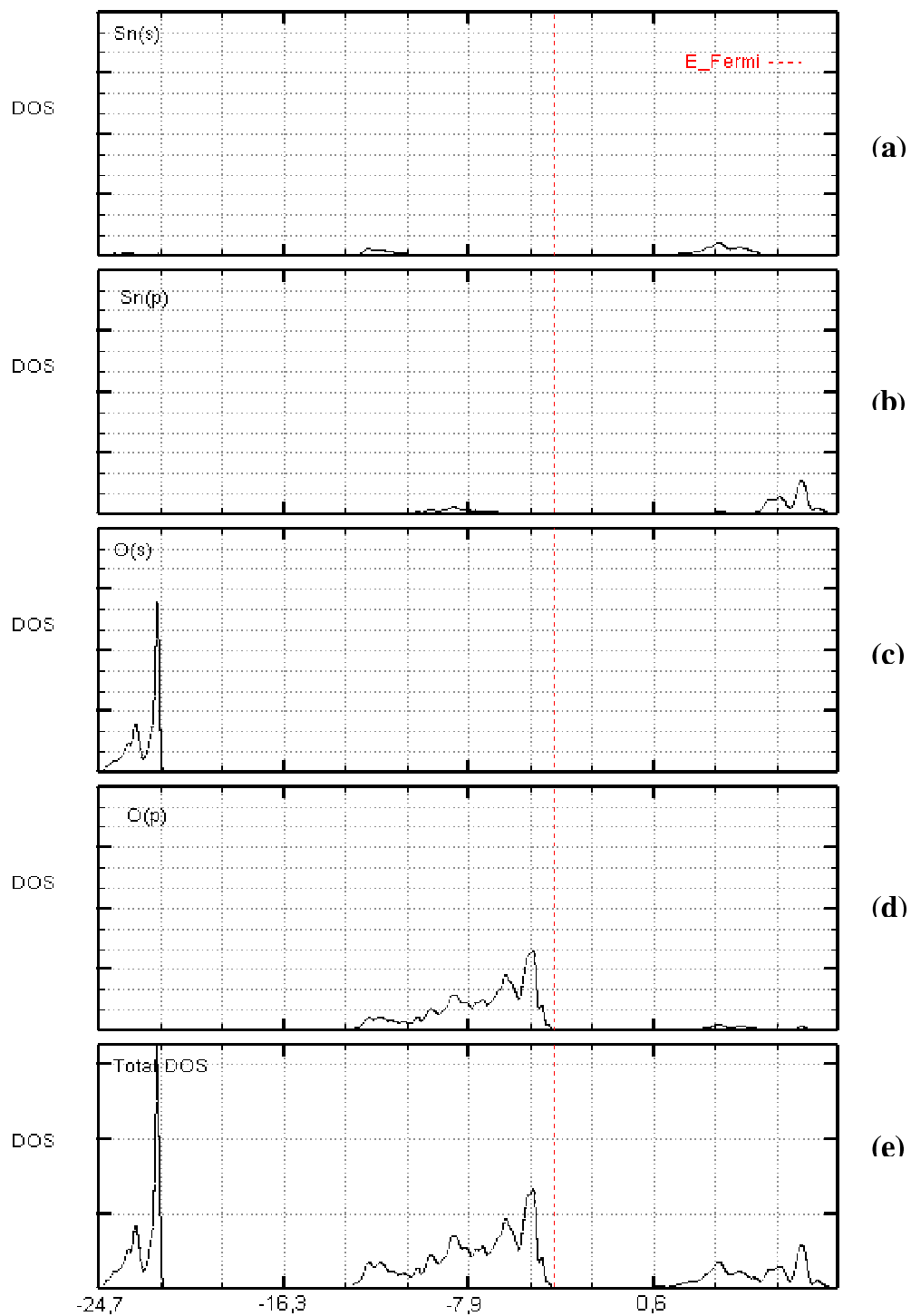
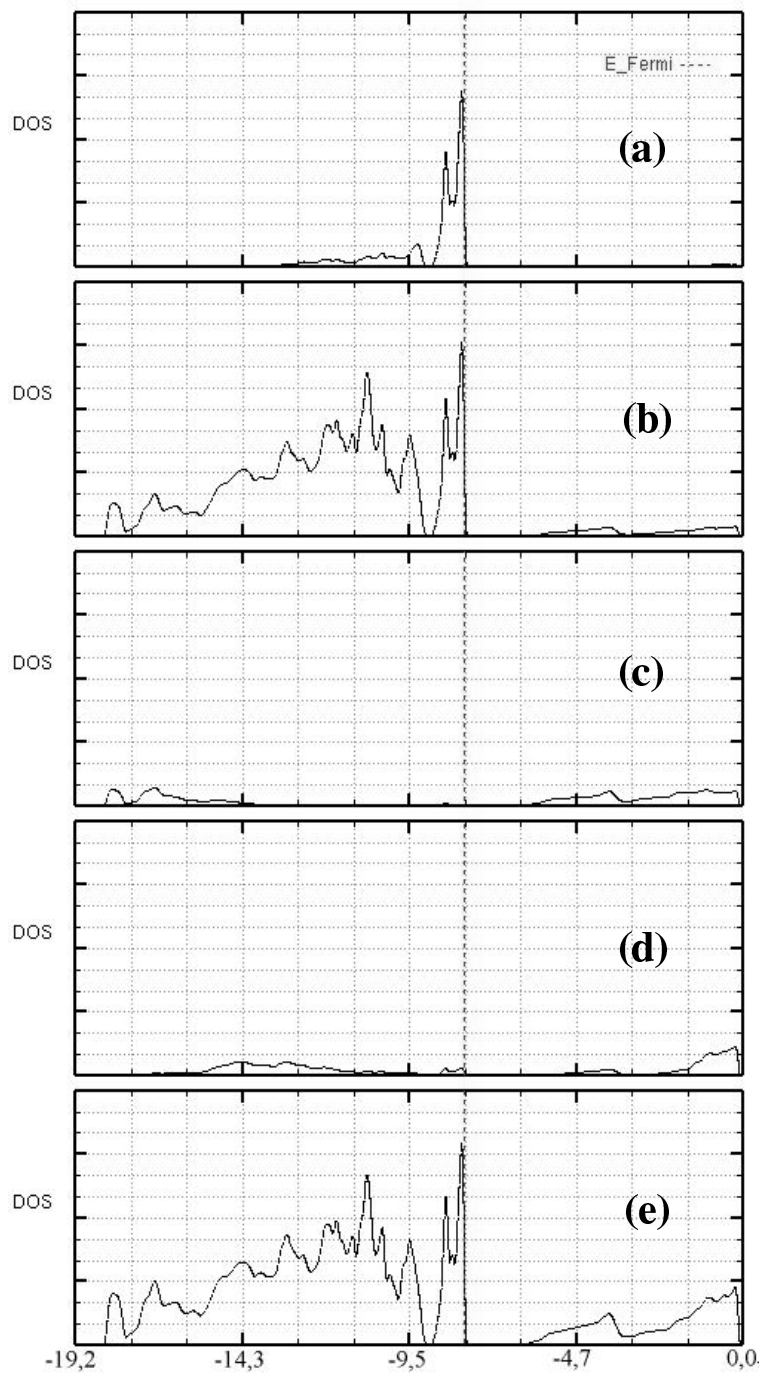
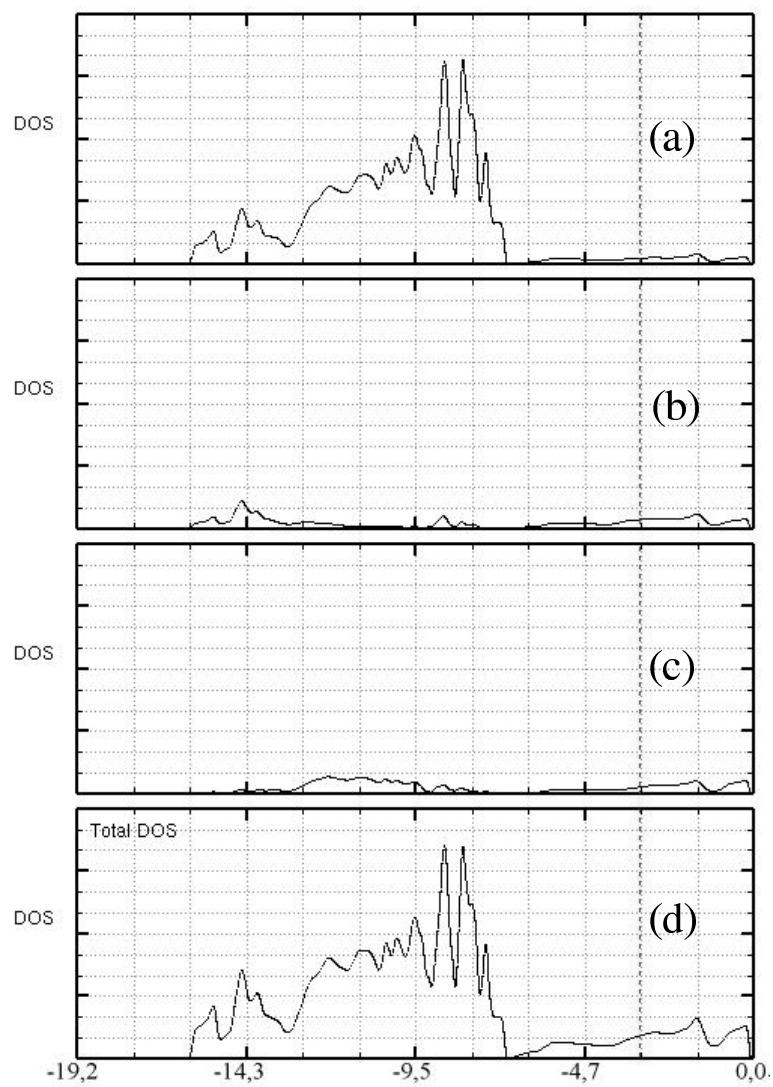


Figure 2. Sensato *et al.* (2001)

Figure 3. Sensato *et al.* (2001)





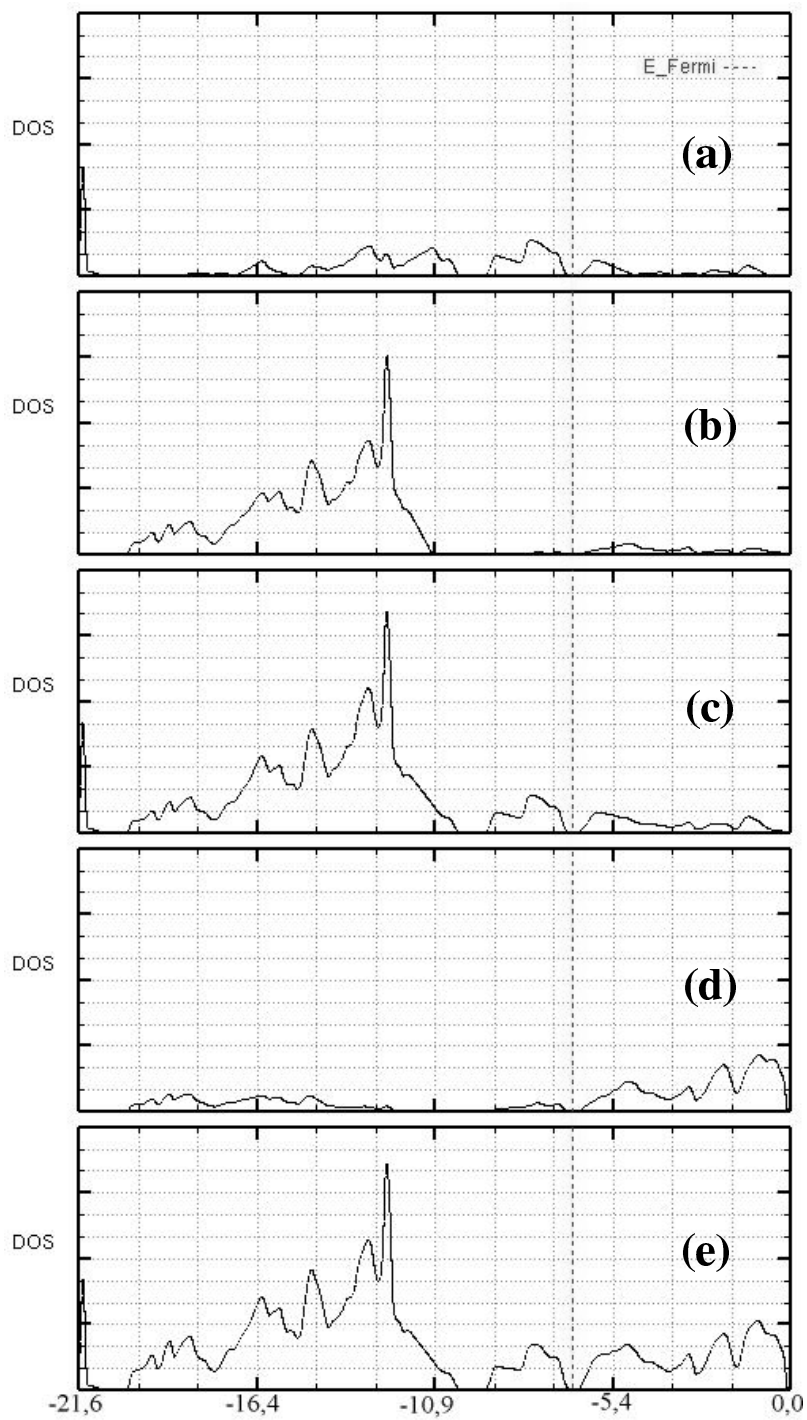


Table 1. Calculated equilibrium crystallographic parameters for tetragonal unit cell of bulk SnO₂. Results from others theoretical treatments and experimental values are also shown for comparison purposes. Values are given in Angstrom.

Computing methods	a	c	u
DFT (B3LYP) *	4.718	3.187	0.307
DFT (LDA - CA) [45]	4.645	3.060	0.307
DFT (GGA - PW) [45]	4.868	3.183	0.307
DFT (GGA.- BP) [45]	4.809	3.159	0.307
<i>Shell model</i> [61]	4.707	3.310	0.3055
HF [36]	4.689	3.154	0.306
DFT (GGA - PW) [36]	4.750	3.195	0.306
DFT (GGA - PW) [55,56]	4.778	3.232	0.306
DFT (GGA - PW) [57]	4.78	3.14	0.306
Experiment [59,60]	4.737	3.186	0.306

* This study

CA – Ceperley and Alder’s LDA scheme [79]

PW – Perdew and Wang’s GGA scheme [80,81]

BP – Becke and Perdew’s GGA scheme [68,81]

Table 2. Calculated values for the displacements of the ions away from the bulk equilibrium position. Positive values imply an outward displacement, whereas the negative ones an inward displacement. Values from others theoretical treatments are also shown for comparison purposes. Values are given in Angstrom.

Computing method	Oxidized surface				Reduced surface		
	Sn _{6c}	Sn _{5c}	O _{2c}	O _{3c}	Sn _{4c}	Sn _{5c}	O _{3c}
DFT (B3LYP) ^(*)	0.12	-0.07	0.0	0.11	0.08	-0.05	0.16
Tight-binding [49]	0.10	frozen	0.07	0.29	-0.05	frozen	0.28
DFT (LDA - CA) [51]	0.15	-0.15	0.02	0.07	0.23	-0.18	0.08
HF [36]	0.12	-0.14	frozen	frozen
DFT (GGA - PW) [36]	0.10	-0.10	frozen	frozen
DFT (GGA - PW) [55,56]	0.22	-0.11	0.09	0.18	0.28	-0.16	0.20
DFT (B3LYP) [58]	0.26	-0.12	0.02	0.14

* This study

Table 3. Surface energy for SnO₂ (110) surface calculated by distinct theoretical schemes (J/m²)

Computing methods	Surface energy
DFT (B3LYP) ^(*)	2,10
DFT (LDA - CA) [51]	3,00
DFT (LDA - CA) [45]	3,32
DFT (GGA - PW) [45]	2,26
DFT (GGA - BP) [45]	2,32
HF [36]	2,99
DFT (GGA - PW) [36]	2,16
<i>Shell model</i> [61]	2,80
DFT (GGA - PW) [55,56]	2,08

* This study

Apèndix G

Theoretical study of ZnO($10\bar{1}0$)
and Cu/ZnO ($10\bar{1}0$) surfaces [55]



27 April 2001

Chemical Physics Letters 338 (2001) 224–230

**CHEMICAL
PHYSICS
LETTERS**

www.elsevier.nl/locate/cplett

Theoretical study of ZnO (10 $\bar{1}$ 0) and Cu/ZnO (10 $\bar{1}$ 0) surfaces

A. Beltrán^{a,*}, J. Andrés^a, M. Calatayud^a, J.B.L. Martins^b

^a *Universitat Jaume I, Departament de Ciències Experimentals, Campus de Riu Sec, E12071 Castelló, Spain*

^b *Universidade de Brasília, Instituto de Química, CP 04478, Brasília, DF, CEP 70919-970, Brazil*

Received 21 September 2000; in final form 15 February 2001

Abstract

Periodic HF/6-31G and a hybrid density functional, B3LYP/6-31G, calculations have been carried out in order to determine the geometric and electronic structure of bulk ZnO. The lattice parameters, bulk modulus, charge distribution and band structure are reported. Surface energy and charge distribution of the ZnO (10 $\bar{1}$ 0) surface are obtained, while top site adsorption of Cu atoms on Zn or O atoms on the ZnO (10 $\bar{1}$ 0) surface are considered. Optimized distances, charge transfers, vibrational frequencies and binding energies associated with both types of adsorption processes are calculated. The theoretical results are compared with previous theoretical studies and available experimental data. © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Wide technological applications of ZnO surfaces justify the interest in understanding their physical and chemical properties [1]. ZnO and in particular the non-polar ZnO (10 $\bar{1}$ 0) surface constitute ideal systems, whose study can provide a better understanding of the heterogeneous catalytic processes on this surface. In addition, Cu/ZnO (10 $\bar{1}$ 0) based catalysts have received much attention due to interest in industrially important processes [2,3]. A preliminary condition for a more extensive understanding of catalytic reactions on this surface is to unravel the details at an atomic scale. From a theoretical point of view, slab models are a well-recognized tool to study surface structure and adsorbates on the surface [4–7].

Theoretical description of the ZnO (10 $\bar{1}$ 0) surface [8–10] and adsorption of different mole-

cules on this surface have been reported in the literature [6,11–16]. Following recent achievements in slab models, including surface relaxation for the understanding of some of the physical and chemical properties relevant to the catalytic process, we have carried out this theoretical work in order to investigate the following aspects: (i) determination of the electronic and structural properties of ZnO bulk and the ZnO (10 $\bar{1}$ 0) surface at HF/6-31G and B3LYP/6-31G calculational levels, (ii) exploration of different interaction modes of the Cu atom to simulate the Cu/ZnO (10 $\bar{1}$ 0) surface, and (iii) comparison between theoretical and available experimental results.

2. Computational details and model systems

Calculations were carried out using the CRYSTAL 98 program package [17]. Slab models are selected by using periodically repeating geometry; the method is described by Pisani et al. [18,19]. The

* Corresponding author. Fax: +34-64-345654.

E-mail address: beltran@exp.uji.es (A. Beltrán).

system wave functions have been computed at the HF level with an adapted 6-31G all electron basis set [20] and correlation effects have been introduced by performing DFT calculations using the Becke's three-parameter hybrid non-local exchange functional [21] combined with the Lee–Yang–Parr gradient corrected correlation functional [22], B3LYP/6-31G. We used an $8 \times 8 \times 8$ Monkhorst–Pack grid for reciprocal space integration.

The standard 6-31G basis set was selected for oxygen atoms. For the titanium and copper atoms, the 6-31G basis [20] set was modified by omitting the function of lowest exponent. The optimization of the exponents for the outermost sp and d shells was done in order to minimize the total energy while maintaining the SCF stability for the ZnO (wurtzite) and the Cu metal. The optimized external exponents are $\alpha_{sp}(O) = 0.2670$, $\alpha_{sp}(Zn) = 0.1433$, $\alpha_d(Zn) = 0.7513$, $\alpha_{sp}(Cu) = 0.1400$, $\alpha_d(Cu) = 0.6677$. In addition, to obtain reliable interaction energies, a complete basis set developed by Pople et al. [20] has been used for the Cu isolated atom.

Surface structure has been modeled by three unreconstructed (truncated bulk) slab models, having finite thickness (4, 6 or 8 layers) in the z -direction but periodic in x - and y -directions. A geometrical relaxation along the x - and z - directions is carried out with the larger 8-layer slab model. On this relaxed slab model, the adsorption process of Cu on the ZnO (10 $\bar{1}$ 0) surface has been simulated by two approach modes of the interaction: top site adsorption of Cu atom on Zn and O surface atoms, **1** and **2** model systems, respectively. All optimizations were achieved by means of the POWELL subroutine [23]. The energy criteria converged to 10^{-6} a.u. Basis set superposition error (BSSE) has been used to estimate the binding energy, using the standard counterpoise method of

Boys and Bernardi [24]. BSSE has been evaluated including the basis function of the first and second layers of the ZnO surface.

3. Results and discussion

3.1. Lattice parameters and bulk modulus

Zinc oxide crystallizes in the wurtzite structure with a hexagonal symmetry belonging to space group $P6_3mc$. This structure consists of Zn and O planes alternately stacked along the c -axis. The experimental lattice parameters [25] are $a = 3.250$ Å, $c = 5.207$ Å and internal parameter $u = 0.385$. In Table 1, the equilibrium values of these parameters, the bulk modulus, B , and its first pressure derivative, B' , at the HF and the B3LYP level, are given. B and B' have been evaluated from the energy of each optimized unit cell at different volumes, at a fixed value of the internal parameter u , and by fitting the energy–volume results to the third-order Birch–Murnaghan equation of state [26]. A comparison among the different values obtained at both calculation levels, previous theoretical results [27,28] and experimental data shows good agreement. The experimental B value presents an intermediate value between the lower HF and higher DFT data. The larger value of B obtained at B3LYP level can be associated with the frozen value of u used in the calculation procedure.

3.2. Band structure

Fig. 1 reports the bulk ZnO wurtzite band structure calculated at B3LYP level, at the equilibrium lattice parameters. The zero energy is chosen to be coincident with the Fermi level of the

Table 1
Comparison of theoretical and experimental values of lattice parameters a and c (in Å), the internal parameter u , cell volume V_0 (Å³) and bulk modulus B (GPa) and its pressure derivative, B' , of ZnO

	a	c	c/a	u	V_0	B	B'
HF [27]	3.290	5.241	1.593	0.3856	49.14	154.4	3.6
HF [28]	3.290	5.181	1.575				
HF	3.290	5.200	1.580	0.3858	47.78	130.6	3.9
B3LYP	3.253	5.207	1.601	0.3850	47.97	157.8	4.0
Expt. [25]	3.250	5.207	1.603	0.385	47.66	140	

solid. We also calculated the HF band structure and our results show that the two band structures are topologically similar but there is a difference in the width and gap value. HF calculation yields larger values for these properties than B3LYP results and the calculated direct band gaps at Γ are 12.00 and 3.20 eV, respectively. B3LYP results show good agreement with experimental data, 3.44 eV. It is interesting to point out that the B3LYP functional predicts band gap values very close to the experimental value in this structure [29] and other systems such a TiO₂ rutile and anatase polymorphs [30].

We perform a density of states analysis in this structure. In the B3LYP band structure the narrow bands around -4 eV derive largely from Zn 3d orbitals and are completely filled, while the broad bands between -4 and 0 eV are from the O 2p orbitals and are again completely filled. The Zn 4s band is broad and unoccupied, ranging between 3 and 11 eV at the B3LYP level. These results are similar to recent calculations by Hill and Waghmare [31] using density functional linear response within the local density approximation.

3.3. Surface models

In order to confirm the convergence of the total energy and charge distribution with respect to slab thickness, we calculate the Mulliken charge distributions and the surface formation energy, $E(\text{surf})$, at the bulk terminated geometry for the three different models. The choice of a Mulliken

partition is arbitrary, since there is no unique method of performing the partition of the charge density. However, the choice of a given scheme is still extremely useful in comparing the results of calculations performed using similar basis sets [18].

As usual, $E(\text{surf})$ is defined as the total energy per repeating cell of the slab minus the total energy of the same number of atoms of the perfect crystal, divided by the surface area per repeating cell of the two sides of the slab. The corresponding values of $E(\text{surf})$ are 1.85 (1.74 for B3LYP) J m⁻², 4.75 (4.20 for B3LYP) J m⁻² and 1.86 (1.76 for B3LYP) J m⁻² for the 4-, 6- and 8-layer slab models, respectively.

For the 4- and 8-layer slab models, the two-sided plane group belongs to the $P2_1ma$ space group with translations perpendicular to the plane of the slab deleted; the 6-layer slab model belongs to the $P2_1mn$ space group [10]. An analysis of the reported values of $E(\text{surf})$ shows a larger value for the 6-layer slab model and an oscillating behavior on going from 4, 6 and 8 layers. However, in both HF and DFT levels of calculation, we found a convergence of less than 0.02 J m⁻² between 4- and 8-layer models. In addition, Table 2 reports the charge population of the Zn and O atoms in different layers and in the bulk. The corresponding values show again an oscillating behavior but we found a convergence of less than 0.002 and 0.009 $|e|$ in the values of the net atomic charges at HF and B3LYP level, respectively, in equivalent atoms, between the 8-layer model and the bulk ZnO. Therefore, we can conclude that an 8-layer slab is sufficient to describe surface geometry and it is the appropriate system to study the relaxation and adsorption processes on this surface.

3.4. Relaxed ZnO (10 $\bar{1}$ 0) surface

The 8-layer slab, which we use hereafter, has distinct surface and interior atoms; since we are relaxing the positions of only the surface atoms, the interior layers (labeled 3, 2 and 1 in Fig. 2) maintain the bulk periodicity in directions parallel to the slab. A perspective view of the unrelaxed (10 $\bar{1}$ 0) surface is shown in Fig. 2, while the notation used to describe the distortion of the surface atoms can be seen in Fig. 3. Relaxed positions of the atoms on the (10 $\bar{1}$ 0) surface are searched only

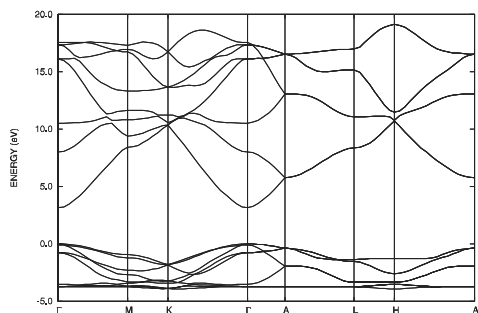


Fig. 1. B3LYP band structure for bulk wurtzite.

Table 2
Mulliken charge population of the ZnO (10 $\bar{1}$ 0) surface models obtained from HF and B3LYP (in brackets) calculations. Numbering of layers is referred to Fig. 2

Atom	Layer	Bulk	Slab 4	Slab 6	Slab 8
Zn	4				28.728 (29.053)
O	4				9.245 (8.914)
Zn	3			28.891 (29.211)	28.725 (29.062)
O	3			9.095 (8.790)	9.310 (8.983)
Zn	2		28.731 (29.058)	28.712 (29.038)	28.668 (28.995)
O	2		9.244 (8.910)	9.307 (8.975)	9.323 (8.995)
Zn	1	28.676 (28.997)	28.718 (29.052)	28.674 (29.000)	28.678 (29.004)
O	1	9.324 (9.003)	9.307 (8.980)	9.321 (8.987)	9.324 (8.994)

in the x - and z -directions, Δx_i and Δz_i being the difference between bulk-truncated and relaxed positions. Recently, Persson and Ojamäe [28] and Wander and Harrison [29] have published a thorough periodic Hartree–Fock and density functional investigation of ZnO (10 $\bar{1}$ 0). Table 3 shows our results, previous theoretical studies and experimental values. We find that only the variation along z -directions, Δz_1 and Δz_2 , is appreciable and the variation along the x -direction, Δx_1 and Δx_2 , is negligible. The values of the displacements of the Zn and O atoms into the surface are 0.147 (0.171 for B3LYP) Å and 0.103 (0.094 for B3LYP) Å, respectively. Relaxation of the superficial Zn and O atoms yields an inward movement, the displacement of the Zn atom being larger than O. The value obtained for the Zn–O distance is very close

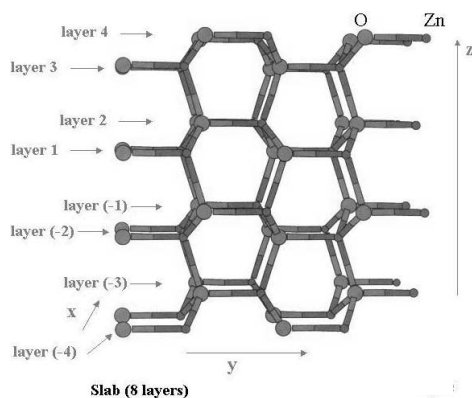


Fig. 2. Unrelaxed 8-layer slab model of the ZnO (10 $\bar{1}$ 0) surface.

to experimental data reported by Duke et al. [32]. There is a large discrepancy between the experimental values reported by Duke et al. using positron diffraction [32] and Jedrecy et al. performing X-ray structural investigation [33]. In particular, these authors report a negative value for angle θ due to the fact that in their calculations, relaxation of the O atom is more pronounced than that of Zn, in contrast with the experimental data of Duke et al. [32] and previous and present theoretical results.

3.5. Cu/ZnO

Two models of Cu/ZnO (10 $\bar{1}$ 0) surfaces, depicted in Fig. 4, have been considered at the HF/6-31G computational level. In **1** and **2** at full

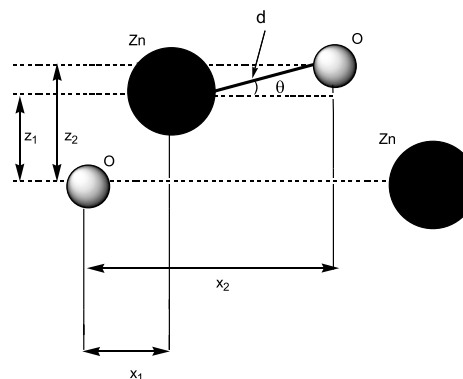


Fig. 3. Notation used to describe the relaxation of the surface atoms.

Table 3

Structural parameters of the ZnO (10 $\bar{1}$ 0) surface: displacements of the ions from their perfect lattice positions and distance $d(\text{Zn-O})$ (Å), and angle θ (degrees)

Structural parameter ^a	HF [10] ^b	HF [28]	B3LYP [29] ^c	Expt. [32] ^d	Expt. [33] ^d	This study	
						HF	B3LYP
Δx_1 (Zn)	0.099	-0.11	0.065	0.007	0.05 (0.02)	< 0.001	-
Δz_1 (Zn)	-0.246	-0.25	-0.312	-0.398	-0.06 (0.02)	-0.147	-0.171
Δx_2 (O)	-0.030	0.03	-0.003	-0.015	-0.04 (0.06)	< 0.001	-
Δz_2 (O)	-0.166	-0.17	-0.161	0.002	-0.12 (0.06)	-0.103	-0.094
$d(\text{Zn-O})$	1.839	1.87	1.905	2.010	1.90 (0.06)	2.007	2.006
θ	2.48	2.3	5.2	11.5 (5)	-1.8 (2.3)	1.52	2.74

^aSee Fig. 3 for definition.

^bUsing post-SCF density-functional corrections to the total energy.

^cThe 8-layer model has been selected.

^dIn parentheses, the value of absolute error.

coverage, Cu atoms are located on top of Zn and O atoms belonging to one of the two sides of the relaxed 8-layer slab model, respectively. In these processes, the ZnO surface remains unchanged at the previous relaxed geometry. This procedure has been employed by Persson and Ojamäe [28] and Minot et al. [4] and us [7] on related systems with acceptable results.

The optimized Cu–Zn distance is 2.326 Å in the system **1** while the distance Cu–O of the system **2** is 1.991 Å, **2** being energetically favorable, by 32.6 kJ mol⁻¹, with respect to **1**.

The use of the HF method without consideration of BSSE renders an overestimation of the BE value. Therefore, the binding energy, BE, has been estimated including BSSE by the following equation:

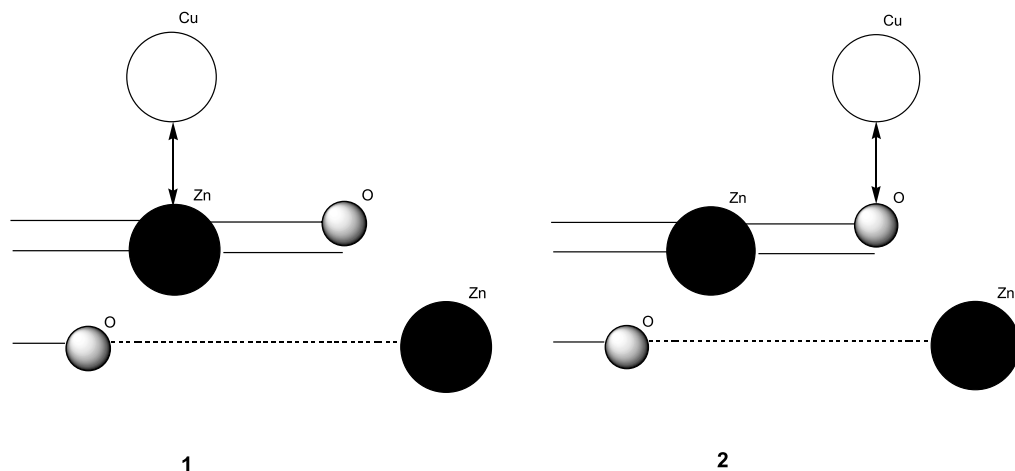


Fig. 4. Schematic view of the two models for simulating the adsorption of Cu on the ZnO surface. Model **1**, Cu on Zn center and model **2**, Cu on O atom of the ZnO (10 $\bar{1}$ 0) surface.

$$BE = -[E(\text{Cu/ZnO}) - (E(\text{slab}) + E(\text{Cu}))].$$

Both systems **1** and **2** render exothermic adsorption energies and the corresponding values are: -253.5 and -254.8 kJ mol $^{-1}$, respectively. Now the binding energies differ by only 1.3 kJ mol $^{-1}$. However, it is important to note that these values have been obtained at the HF level of theory without inclusion of correlation energy.

The analysis of Mulliken charge distributions shows a charge transfer from Cu to surface, with similar values of charge transfer for both types of interactions (-0.259 and -0.225 | e | for systems **1** and **2**, respectively). This excess of charge is mainly gathered by Zn atoms of the surface ($+0.253$ and $+0.183$ | e | for systems **1** and **2**, respectively). This result is consistent with the Mulliken analysis previously reported.

A simplified approach to calculate vibrational frequencies associated with the adsorption process is to fit the system energy to the energy profile involving the pathway of the adsorbate on the surface [34]. Jacobsen et al. [35] have proposed a procedure in slab calculations to obtain the vibrational frequency using the quadratic fitting formula:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2\Delta E}{M_{\text{eff}}\Delta r^2}}$$

where ΔE is the energy change when the Cu atom is displaced by a distance Δr from the minimum. Jacobsen et al. took M_{eff} to be the mass of the adatom and made the common approximation that the substrate has infinite mass. Calculated ν values are: 172.5 and 517.2 cm $^{-1}$ for systems **1** and **2**, respectively. Clearly, these values are overestimated due to a number of factors: (i) HF calculations tend to overestimate the vibrational frequency values, (ii) no inclusion of BSSE to obtain the vibrational frequencies from the potential energy curves, and (iii) no relaxation of the surface is allowed along the approach of Cu to the surface.

4. Conclusions

HF/6-31G and density functional, B3LYP/6-31G, calculations have been carried out to study

the ZnO (10 $\bar{1}$ 0) and Cu/ZnO (10 $\bar{1}$ 0) surfaces. The results of the present work can be summarized as follows: (i) the optimized geometry and bulk modulus for the ZnO structure are similar to those obtained by other theoretical studies and experimental data, (ii) the B3LYP/6-31G method predicts a band gap of 3.2 eV, in excellent agreement with the experimentally observed band gap of 3.4 eV, (iii) a slab model of 8 layers adequately represents the ZnO (10 $\bar{1}$ 0) surface and it is selected to carry out the relaxation process, (iv) relaxation of the surface produces an appreciable inward variation along the z -direction while the positions along the x -direction are maintained in agreement with previous theoretical results and experimental data, (v) full coverage of Cu atoms on O positions, system **2**, is slightly more energetically favorable than the full coverage over Zn atoms, system **1**, of the ZnO (10 $\bar{1}$ 0) surface, and (vi) the charge transfer process from Cu atoms to the ZnO (10 $\bar{1}$ 0) surface is centred on the Zn atoms.

Acknowledgements

This work was supported by Programa de Colaboración Científica con Iberoamérica (proyecto Proyecto (8i051). M.C. is grateful to Conselleria de Cultura, Educació i Ciència (Generalitat Valenciana) for a doctoral fellowship and J.B.L.M. thanks the Brazilian funding agencies: FAPESP, CNPq and CAPES. Computer facilities of the Servei d'Informàtica (Universitat Jaume I) are acknowledged.

References

- [1] N.M. Greenwood, A. Earnshaw, Chemistry of the Elements, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1994.
- [2] Y. Borodko, G.A. Somorjai, Appl. Catal. A: General 186 (1999) 355.
- [3] T. Fujitani, J. Nakamura, Appl. Catal. A: General 191 (2000) 111.
- [4] A. Markovits, J. Ahdoudj, C. Minot, Surf. Sci. 365 (1996) 649.
- [5] M.J. Gillan, P.J.D. Lindan, J. Muscat, S. Bates, N.H. Harrison, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 106 (1997) 135.
- [6] P. Zapol, J.B. Jaffe, A.C. Hess, Surf. Sci. 422 (1999) 1.

- [7] M. Calatayud, J. Andrés, A. Beltrán, *Surf. Sci.* 430 (1999) 213.
- [8] X. Lü, X. Xu, N. Wang, Q. Zhang, M. Ehara, H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.* 291 (1998) 445.
- [9] P. Schröer, P. Krüger, J. Pollmann, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 17092.
- [10] J.E. Jaffe, N.M. Harrison, A.C. Hess, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 11153.
- [11] J.B.L. Martins, J. Andrés, E. Longo, C.A. Taft, *J. Mol. Struct. (Theochem.)* 330 (1995) 301.
- [12] J.B.L. Martins, E. Longo, C.A. Taft, J. Andrés, *J. Mol. Struct. (Theochem.)* 397 (1997) 147.
- [13] J.B.L. Martins, C.A. Taft, E. Longo, J. Andrés, *J. Mol. Struct. (Theochem.)* 398-399 (1997) 457.
- [14] X. Lü, X. Xu, N. Wang, Q. Zhang, M. Ehara, H. Nakatsuji, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 1089.
- [15] M. Casarin, C. Maccato, A. Vittadini, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 5490.
- [16] M. Casarin, C. Maccato, A. Vittadini, *Appl. Surf. Sci.* 142 (1999) 192.
- [17] V.R. Saunders, R. Dovesi, C. Roetti, M. Causà, N.M. Harrison, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, *CRYSTAL98 User's Manual*, University of Torino, Torino, 1999.
- [18] C. Pisani, R. Dovesi, C. Roetti, *Hartree-Fock ab initio treatment of crystalline systems*, vol. 48, Springer, Berlin, 1988.
- [19] C. Pisani, *Quantum-mechanical ab initio calculation of the properties of crystalline materials*, vol. 67, Springer, Heidelberg, 1996.
- [20] V.A. Rasolov, J.A. Pople, M.A. Ratner, T.L. Windus, *J. Phys. Chem.* 109 (1998) 1223.
- [21] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.
- [22] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785.
- [23] M.J.D. Powell, *Numerical Methods for Non Linear Algebraic Equations*, Gordon and Breach, London, 1970.
- [24] S.F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* 19 (1970) 553.
- [25] B.G. Hyde, S. Andersson, *Inorganic Crystal Structures*, Wiley, New York, 1989.
- [26] F. Birch, *J. Geophys. Res.* 83 (1978) 1257.
- [27] J.E. Jaffe, A.C. Hess, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 7903.
- [28] P. Persson, L. Ojamäe, *Chem. Phys. Lett.* 321 (2000) 302.
- [29] A. Wander, N.M. Harrison, *Surf. Sci.* 457 (2000) L342.
- [30] M. Calatayud, J. Andrés, A. Beltrán, F. Sensato, J.R. Sambrano, *Surf. Sci.* (submitted).
- [31] N.A. Hill, U. Waghmare, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 8802.
- [32] C.B. Duke, D.L. Lessor, T.N. Horsky, G. Brandes, K.F. Canter, P.H. Lippel, A.P. Mills, A. Paton, J.R. Wang, *J. Vac. Sci. Technol. A* 7 (1989) 2030.
- [33] N. Jedrecy, S. Gallini, M. Sauvage-Simkin, R. Pinchaux, *Surf. Sci.* 460 (2000) 136.
- [34] J.D. Head, *Int. J. Quantum Chem.* 65 (1997) 827.
- [35] J. Jacobsen, B. Hammer, K.W. Jacobsen, J.K. Norskov, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 14954.

Apèndix H

Quantum-mechanical analysis of anatase TiO₂ equation of state

Quantum-mechanical analysis of anatase TiO₂ equation of state

M. Calatayud,¹ P. Mori-Sánchez,² A. Beltrán,¹ A. Martín Pendás,² E. Francisco,² J. Andrés,¹ and J. M. Recio^{1,2}

¹*Departament de Ciències Experimentals, Universitat Jaume I. E-12080 Castelló. Spain*

²*Departamento de Química Física y Analítica. Universidad de Oviedo. E-33006 Oviedo. Spain*

(May 18, 2001)

Abstract

Quantum-mechanical simulations are performed to investigate pressure effects on the crystal geometry, the chemical bonding, and the electronic structure of anatase TiO₂. Total energy calculations are carried out using the density functional formalism under the non-local B3LYP approximation. The optimized unit cell equilibrium parameters, and bulk and linear compressibilities are determined in good agreement with recent experimental data. The topology of the electronic density is examined by means of the Atoms in Molecules theory. Computed Bader charges and topological properties of the bond critical points reveal a semi-ionic behavior of the crystal that complement the description obtained from the band structure and atomic projected density of state analysis. A microscopic interpretation of the crystal response to hydrostatic pressure is given in terms of the elementary polyhedra and the quantum atomic volumes that fill the unit cell space.

Typeset using REVTeX

I. INTRODUCTION

The anatase phase of titanium dioxide arises a great interest in a wide range of scientific and industrial fields including the photochemistry of solar cells, ceramics, catalysis, pigments, and optoelectronics.¹⁻⁴ Many of these applications rely on the good performance of this material under variable conditions of temperature and hydrostatic pressure, exposure to electromagnetic radiation, and surface reactivity with a variety of chemical agents. The investigation of the fundamental properties of this polymorph appears to be crucial in order to understand such interesting behavior. Although comparatively to the rutile structure anatase was claimed to have received less attention, new experimental and theoretical results are now stimulating the study of the structural, elastic, electronic and optical properties of this polymorph.⁵⁻⁸

Recently, high-pressure measurements have characterized the rich polymorphism of TiO_2 using single-crystal and polycrystalline anatase as the starting material.⁶ The volume-pressure room-temperature data have yield values for anatase bulk modulus ($B_0 = 179 \pm 2 - 190 \pm 10$ GPa) in sharp contrast with the other two known experimental data ($B_0 = 59 \pm 5$ GPa, Ref. 9, and $B_0 = 360$ GPa, Ref. 10). Previous theoretical values of B_0 ranged from 194 GPa (Ref. 11) to 272 GPa (Ref. 12). The most recent quantum-mechanical calculations^{6,7} and atomistic simulations⁸ predict B_0 to be around 190 GPa, giving thus support to Arlt *et al.* experimental equation of state (EOS). The scattering in the reported data demands a comprehensive interpretation of the response of the crystalline structure to hydrostatic pressure beyond the evaluation of EOS parameters. A detailed decomposition of the crystal compressibility in terms of linear (lattice parameters and bond lengths) and volumetric (polyhedral and atomic) contributions becomes appropriate to assess the proposed EOS. Such an analysis has proven to be useful to explain the pressure behavior of alkali halides and several nitrogen and oxygen based spinels.¹³⁻¹⁵ Given its predictive capabilities, it is worthwhile to extend this type of analysis to the anatase structure.

Concerning the electronic structure of anatase TiO_2 , there are also some discrepan-

cies between the existing theoretical analysis. First-principles pseudopotential (PS),⁷ all electron (AE)⁵ and orthogonalized-linear-combination-of-atomic-orbitals (OLCAO)¹² calculations within the local density approximation (LDA) are qualitatively consistent one each other, but disagreement with the PS Hartree-Fock results of Fahmi *et al.*¹⁶ has been pointed out⁵ 'even in the valence bands'. Besides, the band gap is predicted to be indirect according to the PS- and OLCAO-LDA analysis, but direct when computed at the AE-LDA optimized equilibrium geometry. Asahi *et al.*⁵ concluded that the nature of the band gap is 'quite sensitive to the crystal configuration' since they obtained the same kind of indirect absorption edge as Mo and Ching¹² ($M \rightarrow \Gamma$) when the experimental lattice parameters were chosen. Mikami *et al.* found the minimum band gap between the conduction band at Γ and the valence band near X (and not M) because the high-symmetry directions of the Brillouin zone (BZ) should correspond to a body-centered tetragonal lattice, and not to a simple tetragonal one as in rutile. All these calculations estimated the band gap around 1.4 eV below the experimental value of 3.2 eV,¹⁷ due to the inherent shortcomings associated to the LDA. Assuming Mikami *et al.* BZ points, it is then desirable to evaluate valence and conduction band energies at different unit cell geometries and including non local exchange-correlation functionals in the calculations. The outcome of this exploration should contribute to clarify some of the questions posed in the previous works.

As a result of the analysis of the band structure, the density of state (DOS) has been discussed by Fahmi *et al.*,¹⁶ Mo and Ching,¹² and Ashami *et al.*⁵ Core and valence DOS were also investigated from the photoemission spectromicroscopy experiments of Sanjinés *et al.*,¹⁸ and implications related to chemical bonding in anatase were deduced. It is interesting to complement these results with the less common analysis driven by the exploration of the topology of the electron density in the light of the Atoms in Molecules (AIM) formalism.¹⁹ Within the AIM framework, it is possible to associate definite sizes and charges to the atomic components of the crystal, identify the bonding net of the crystal, and characterize the nature of the chemical bonds in terms of values of the charge density and Laplacian of the electron density.²⁰

In the present investigation, we perform first-principles density functional computations using the standard non local exchange-correlation functionals provided by the CRYSTAL²¹ package. The two main objectives of this work can be outlined as follows. First, we pretend to provide new theoretical accurate results concerning EOS parameters, band structure description and characteristics of the chemical bonding in the anatase phase of TiO₂. Second, we pursue to perform a critical analysis of the bulk compressibility by investigating the pressure-induced effects on the unit cell elementary polyhedra and atomic constituents of the crystal. The rest of the paper is divided in three more sections. Next, modeling and methodological aspects are introduced. Section III contains the results and the discussion including equilibrium cell geometry, band structure, Bader chemical graph, and pressure effects on these magnitudes. Finally, we summarize the main conclusions in section IV.

II. METHODOLOGICAL DETAILS AND COMPUTATIONAL STRATEGY

A. Structure description

Anatase lattice is tetragonal body-centered and corresponds to the $I4_1/amd$ space group. The unit cell (see Fig. 1(a)) contains four TiO₂ molecules and is described with the lattice parameters a and c , and an internal parameter u related to the position of the oxygen atom. Titanium atom is located at (0,0,0) and presents six-fold coordination, whereas the coordination for oxygen at (0,0, u) is three. Anatase structure can also be described as chains of vertex-linked distorted TiO₆ octahedra sharing alternated edges (see Fig. 1(b)). Titanium atoms are at the center of TiO₆ distorted octahedra and exhibit two different Ti-O distances: a long one involving oxygen atoms in the apical position, $d_{\text{Ti-O}}^{\text{ap}}$, and a shorter one in which the oxygen atoms are in the equatorial position, $d_{\text{Ti-O}}^{\text{eq}}$. The four oxygens in the equatorial position are not coplanars, so three different O-O distances are present: $d_{\text{O-O}}^{\text{eq}}$ between equatorial oxygens; $d_{\text{O-O}}^{\text{sh}}$ between an apical oxygen and an equatorial oxygen belonging to a shared edge; and $d_{\text{O-O}}^{\text{ush}}$ between an apical oxygen and an equatorial oxygen

of an unshared edge of the octahedra (see Fig. 1(c)). Oxygens are inside isosceles triangles of Ti atoms with two $d_{\text{Ti-O}}^{\text{eq}}$ and one $d_{\text{Ti-O}}^{\text{ap}}$ distances, the Ti-O-Ti angle between the two shortest bonds being 2θ (see Fig. 1(d)). The algebraic expressions of these parameters as functions of the lattice parameters a , c and u are as follows:

$$d_{\text{Ti-O}}^{\text{ap}} = cu, \quad d_{\text{Ti-O}}^{\text{eq}} = \sqrt{\frac{1}{4}a^2 + c^2(u - \frac{1}{4})^2}, \quad d_{\text{O-O}}^{\text{eq}} = \sqrt{\frac{1}{2}a^2 + c^2(2u - \frac{1}{2})^2}, \quad (1)$$

$$d_{\text{O-O}}^{\text{sh}} = \sqrt{\frac{1}{4}a^2 + c^2(2u - \frac{1}{4})^2}, \quad d_{\text{O-O}}^{\text{ush}} = \sqrt{\frac{1}{4}a^2 + \frac{1}{16}c^2}, \quad 2\theta = 2 \arcsin \frac{a}{2d_{\text{Ti-O}}^{\text{eq}}} \quad (2)$$

There are 4 occupied TiO_6 octahedra per unit cell. The rest of the space in the unit cell is filled with 4 empty O_6 octahedra and 16 empty O_4 tetrahedra, as shown in Fig. 2. They are centered at $(0,0,0)$, $(0,0,\frac{1}{2})$ and $(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{3}{8})$, respectively. Empty O_6 octahedra form analogous chains as the occupied ones. The four unshared edges involving the apical oxygen belong simultaneously to both types of octahedra, but none faces are shared. The free space between occupied and empty octahedra produces the vertex-linked tetrahedra array.

B. Total energy

Calculations were performed with the CRYSTAL98 program package,²¹ using a 6-31G basis set developed by Rassolov *et al.*²² for both titanium and oxygen atoms. Convergence in total energy (E_{CRYSTAL}) was set to 10^{-5} au. The Becke's three-parameter hybrid non-local exchange functional²³ combined with the Lee-Yang-Parr gradient corrected correlation functional,²⁴ B3LYP, has been used. Hybrid Density Functional methods have been extensively used for molecules and provide also an accurate description of crystalline structures regarding bond lengths, binding energies and band gap values.²⁵ The evaluation of the band structure was performed evaluating 59 k points along the appropriate high-symmetry paths of the BZ for a tetragonal body-centered system,²⁶ being 8 the shrinking factor for the reciprocal space (Monkhorst) net. The number of Legendre polynomials used to expand the projected DOS was 15.

In order to take into account the effect of pressure (p) on this system, calculations have been done at several volumes up to approximately 12% under and over the equilibrium volume. At each molecular volume (V), optimization of the lattice parameters a , c and u has been carried out, forcing the volume to be constant. Powell and simplex optimization routines were tested to yield similar results. We finally used the simplex procedure, involving less computational cost, until energy was converged to 10^{-5} au.

C. Bader analysis

The AIM theory is rapidly spreading over in the solid state as a general quantum theory of chemical bonding. It is the result of the great effort of quantum chemistry to incorporate and rigorously quantify most of elusive phenomenological concepts of bonding in such a way that the established chemical intuition is basically recovered. It is attained through an exhaustive partitioning of the system into proper quantum atoms. Only when these open subregions are surrounded by zero-flux surfaces (ZFS's) of the electron density gradient $|\vec{\nabla}\rho|$ vector field can it be guaranteed that all the open-system quantum mechanics (equations of motion and expected values of well-defined operators, etc.) is obtained from the generalized Schwinger's principle.¹⁹

An atom is thus defined as a zero-flux surrounded region that contains all the flux lines ending at a maximum critical point (CP) of the electron density located at the nucleus position. Bonded atoms share a region of their ZFS's, the interatomic surface, containing all the flux lines that finish at a particular (3,-1) saddle CP called the bond CP (bCP). The only two flux lines that start at the bCP end at the bonded nuclei defining the interatomic line of maximum density, *i.e.*, the bond path. Bonding between atoms is then unequivocally identified with a bCP and its bond path. The rest of the CP's of the crystal are also located on the atomic surfaces.²⁰ Rings of bond paths define (3,-1) saddle CP's (ring CP's), and minima of the electron density ((3,-3) CP's) occur inside cages of non-coplanar rings.

We have used the `critic`²⁸ code to perform a systematic search of CP's within the

unit cell thus providing the complete topological structure of the crystal. Rigorous atomic properties (charges, volumes, etc.) are also easily computed by means of integration of the adequate functionals over the atom volumes. These atomic contributions build up additively to yield the global macroscopic properties of the crystal.

D. EOS fittings and local compressibility decomposition

To derive the EOS parameters of anatase we have minimized the static Gibbs energy, $G(V) = E_{\text{CRYSTAL}}(V) + pV$, with respect to V at sixteen values of p up to 15 GPa. This strategy provides the (p, V) data. The zero-pressure bulk modulus (B_0) and its first derivative with respect to p (B'_0) are obtained by a fitting procedure using the universal Vinet *et al.*²⁹ EOS (VEOS):

$$3(1-x)^2 = B_0 e^{A(1-x)}, \quad x = \left(\frac{V}{V_0}\right)^{\frac{1}{3}}, \quad A = \frac{3}{2}(B'_0 - 1). \quad (3)$$

The local compressibilities $\kappa_i = \frac{1}{B_i(p)} = -\frac{1}{V_i} \left(\frac{\partial V_i}{\partial p}\right)$, have been also obtained by fitting the VEOS to the (p, V_i) data. Here, V_i stands for the atomic topological volume (V_{Ti} , V_{O}) or the polyhedral volume expanded by TiO_6 octahedra (V_{oct}), empty O_6 octahedra (V_{oct}°) and empty O_4 tetrahedra (V_{tet}°). Least-squares fittings to the simple quadratic function $V_i(p) = V_i(0)(1 - \kappa_i(0)p + \delta_i p^2)$ yield $\kappa_i(0) \equiv \kappa_i$ values differing from those derived from the VEOS by less than 0.0001 GPa^{-1} in all the cases.

Our interest to interpret the macroscopic compressibility in terms of local contributions demands to perform a complete partition of the unit cell volume into physically significant non-overlapping subregions. As we have recently shown, the Bader formalism allows for this objective in a straightforward manner using quantum atoms.^{13,15} Now, we extend this type of analysis considering also the elementary polyhedra generated by the anionic sublattice. We have found that the TiO_6 , O_6 , and O_4 polyhedra fill the space of the anatase structure, and the unit cell volume can be recovered from V_{oct} , V_{oct}° , and V_{tet}° :

$$V = 4V_{\text{oct}} + 4V_{\text{oct}}^{\circ} + 16V_{\text{tet}}^{\circ}, \quad V_{\text{oct}} = \frac{1}{3}a^2cu, \quad V_{\text{oct}}^{\circ} = \frac{1}{3}a^2c\left(\frac{1}{2} - u\right), \quad V_{\text{tet}}^{\circ} = \frac{1}{48}a^2c. \quad (4)$$

From the topological volumes V_{Ti} and V_{O} , the relevant expression is simply $V = 4V_{\text{Ti}} + 8V_{\text{O}}$.

As a consequence of this space-filling partition, the bulk compressibility of the crystal (κ) can be expressed in terms of the local compressibilities κ_i using the following equation:

$$\kappa = \frac{1}{B_0} = \sum_i f_i \kappa_i, \quad f_i = \frac{n_i V_i}{V}, \quad (5)$$

where i runs over the different regions in which the unit cell is divided and n_i is the number of regions of type i in the cell.

The linear compressibilities $\kappa_a = -\frac{1}{a} \left(\frac{\partial a}{\partial p} \right)$ and $\kappa_c = -\frac{1}{c} \left(\frac{\partial c}{\partial p} \right)$, as well as the fractional change of the internal parameter u with p , $\kappa_u = -\frac{1}{u} \left(\frac{\partial u}{\partial p} \right)$, have been obtained from a least-squares fit to the function $\eta(p) = \eta(0)(1 - \kappa_\eta p + \delta p^2)$ ($\eta = a, c, u$).

It is also relevant to point out that the final values of the compressibilities can be checked for consistency by comparing the data computed for κ and κ_u from the VEOS and parabolic fittings, respectively, with those obtained using the polyhedral contributions. The necessary relations are $\kappa = \frac{1}{2}(\kappa_{\text{oct}} + \kappa_{\text{oct}}^0)$ and $\kappa_u = \frac{1}{2}(\kappa_{\text{oct}} - \kappa_{\text{oct}}^0)$, that can be easily derived from $V = \frac{1}{4}a^2c$ and Eqs. 4.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Unit cell geometry

A good description of the static equilibrium geometry is a requirement to assess the interpretation of volume related bulk properties in terms of local magnitudes. Table I includes the structural parameters (a , c , u , θ , $d_{\text{Ti-O}}^{\text{ap}}$, $d_{\text{Ti-O}}^{\text{eq}}$, $d_{\text{O-O}}^{\text{eq}}$, $d_{\text{O-O}}^{\text{sh}}$, and $d_{\text{O-O}}^{\text{ush}}$) that describe anatase unit cell. Comparison with updated experimental data reveals that our computations are accurate enough, with deviations from the observed values never larger than 5%. Our calculated parameters agree also with the recent all electron (AE) and pseudopotential (PS) results collected in the table.

B. Band structure and density of states

Band structure and projected density of states at the equilibrium volume have been investigated and are presented in Figs. 3 and 4. The Fermi energy has been taken as the zero energy. Overall, the band structure features are in agreement with previous theoretical studies^{5,7,12,16} although some of them consider crystallographic directions of tetragonal primitive structures. The comparison with the scarce experimental studies^{18,27} dealing with the electronic structure of anatase is also satisfactory. Sanjinés *et al.*¹⁸ used photoemission spectroscopy to provide the main features of the core and valence bands and to describe the experimental density of states of anatase, whereas the oxygen 1s X-ray absorption spectra of de Groot *et al.*²⁷ was dedicated to the unoccupied states (up to 25 eV above the Fermi level) and was complemented with calculations using the localized spherical wave method.

The valence band (VB) presents two sets of bands, the lowest one centered at -17 eV, composed of 4 bands associated to O 2s orbitals, and the second one at -3 eV, composed of 12 bands mainly corresponding to O 2p orbitals with a small contribution from Ti 3d orbitals. The upper VB possesses a band width of 5.05 eV, as compared with theoretical values of 5.17 and 5.05 (see Refs. 12 and 5, respectively) and with the full width at half-maximum experimental value of 4.70 ± 0.05 eV reported by Sanjinés *et al.*¹⁸ The conduction band (CB) shows two regions: the one below 10 eV exhibits mainly Ti 3d character, and the one above 10 eV comes from Ti 4s and 4p orbitals. This is also in agreement with the analysis of de Groot *et al.*²⁷ The splitting between these two sets of bands is 1.31 eV at the optimized geometry. As Mikami *et al.* have pointed out⁷ the planarity of these bands reflects the ionic character of this compound.

Due to the contribution of both Ti and O atoms to the VB and CB, a partial covalent character of the Ti-O bond is also suggested. Analogously to the detailed DOS analysis of Asahi *et al.*⁵ we find the Ti-O mixing mainly at the bottom of the upper VB (the one associated with the O 2p orbitals) with a noticeable contribution from the Ti e_g ($3d_{x^2-y^2}$) orbitals, being the participation of Ti in the rest of the VB almost negligible. The lower CB

(the one associated with the Ti 3d orbitals) exhibits two differentiated peaks originated by the t_{2g} - e_g splitting: a narrow one t_{2g} -like below 6 eV and the e_g -like one centered at 8 eV. Along all this CB there is also a slight 2p oxygen character.

A minimal indirect band gap of 3.68 eV was found, less than 0.5 eV above the experimental value of 3.2 eV.¹⁷ The bottom of the conduction band is found to be at Γ , and the top of the valence band near X (at the point (0.0, 0.0, 0.44) in the BZ). Previous studies^{5,7,12,16} render a direct band gap of 2.0 eV and indirect band gap values ranging from 2.04 to 10.0 eV. According to our calculations, the direct band gaps at Γ and X points are 4.02 and 4.37 eV, respectively, more than 0.3 eV above the indirect one at the predicted equilibrium geometry.

We have checked the stability of the above results against the crystal deformation induced by the increase of hydrostatic pressure. The description of the DOS is not qualitatively affected up to 15 GPa, where the unit cell volume is 7% lower than that at 0 GPa. The band gap remains indirect with a computed value of 3.78 eV at 14.83 GPa. At this pressure, the direct gap at Γ and the VBW increases to 4.21 eV and 5.24 eV, respectively. It is worthwhile to remark that as pressure is applied the bottom of the conduction band approaches to the X point, being (0,0,0.48) its position at 14.83 GPa.

C. Bader analysis of the electronic density

Rigorous chemical bonding information can be directly extracted from the topological analysis of the electron density. Firstly, the total set of CP's of the crystal determines the chemical graph. At the equilibrium geometry, three types of non-equivalent bonds appear in the unit cell. Two of them are the expected octahedral Ti-O interactions corresponding to the apical and equatorial distances, $d_{\text{Ti-O}}^{\text{ap}}$ and $d_{\text{Ti-O}}^{\text{eq}}$ respectively. In addition, we have also found O-O bonds between oxides at the shared octahedral edges, whereas nothing appears between the oxygen couples associated to the longer $d_{\text{O-O}}^{\text{eq}}$ and $d_{\text{O-O}}^{\text{ush}}$ distances. Besides, four ring CP's, one of them at the center of the empty octahedra, and a type of minimum of the

electron density inside a cage of bonds complete a consistent set of 96 CP's in the unit cell that fulfill the Morse's rule.²⁰

The topological properties of the bCP's clearly reflect the bonding mechanism. Ti-O bonds are actually polar bonds that exhibit striking features of both ionic and covalent limit interactions. This is in concordance with our previous analysis based on the band structure and the DOS. On the one hand, the density values at the bCP's are rather high as occurs in strong shared-shell interactions. The Laplacian at the bCP's, that is a measurement of the local charge accumulation ($\nabla^2\rho < 0$) or charge deflection ($\nabla^2\rho > 0$), is however positive, as corresponds to closed-shell interactions with a density deflection from the interatomic surface towards the nuclei. In particular, Ti-O bonds involving equatorial oxygens exhibit both slightly higher densities (0.098 e/bohr³ *vs* 0.085 e/bohr³) and Laplacians (0.518 e/bohr⁵ *vs* 0.426 e/bohr⁵) than the ones involving apical oxygens. This is in correlation with the interatomic distances of Table I. On the other hand, O-O bonding is a typical closed-shell long distance interaction exhibiting low density and low positive Laplacian values ($\rho=0.039$ e/bohr³, $\nabla^2\rho=0.138$ e/bohr⁵) at the bCP.

These features firmly place TiO₂ in an intermediate camp of the chemical bonding: Not completely closed-shell Ti and O atoms interact through bonds with a high electrostatic contribution. Such topological image meet that found in other low-ionic oxides as ZrO₂ or ZnO, for instance. Accordingly, our calculated atomic properties separate from those purely ionic ones. Atoms in the crystal display polyhedral shapes. Ti is a rather compact distorted cube whereas O is much more bigger and irregular in order to completely fill the space left by cations (80% of the unit cell volume). The topological charges computed by integrating the electron density over these volumes, $Q_{\text{Ti}}=2.96e$ and $Q_{\text{O}}=-1.48e$ are smaller than the oxidation nominal states, the oxide charge clearly being below the topological values of prototype ionic oxides. Similar to the band structure and DOS results, hydrostatic pressure does not modify the above picture: electron density and Laplacian values at bCP's only suffer the expected changes induced by the bond length variations and the chemical bonding keep the covalent and ionic attributes described above. Quantitatively, the computed

Bader charge for Ti is reduced less than 1% at the highest pressure computed in this work.

D. Analysis of pressure effects on the crystal geometry

Our computed values for the zero pressure bulk modulus (B_0) and linear compressibilities (κ_a, κ_c) are compared with experiment and other theoretical results in Table II. The zero pressure atomic and polyhedral volumes, fractional volume occupancies (f_i), and compressibilities are given in Table III. We have displayed the pressure evolution of the topological ($V_{\text{Ti}}, V_{\text{O}}$) and polyhedral ($V_{\text{oct}}, V_{\text{oct}}^o, V_{\text{tet}}^o$) volumes in Fig. 5, the lattice parameters (a, c) and the Ti-O and O-O distances in Fig. 6, and the internal parameter u and the c/a ratio in Fig. 7. Our computed B_0 is ~ 5 -12 GPa greater than the experiment,⁶ the *ab initio* Perturbed Ion result,⁶ and the theoretical value reported by Mikami *et al.*⁷ Linear compressibilities κ_a and κ_c agree fairly well with the experimental values. The compressibility along the c axis is three times larger than the corresponding to the a axis ($\kappa_c \simeq 3\kappa_a$), which is clearly a consequence of the alignment of the empty O_6 octahedra along the c axis. This fact produces a larger density of atoms along the a and b axes than along the c axis.

In the ideal $u = \frac{1}{4}$ structure, the unit cell volume is equally shared by the occupied octahedra, the empty octahedra, and the empty tetrahedra (see Eq. 4). As u decreases from $\frac{1}{4}$, the splitting between f_{oct}^o and f_{oct} increases, whereas f_{tet^o} remains $\frac{1}{3}$. In the present calculation $u = 0.2028$, yielding significant deviations from the ideal values for f_{oct} and f_{oct}^o . The ratio $f_{\text{oct}}/f_{\text{oct}}^o$ predicted by our calculations is 0.68, *i.e.*, considerably smaller than 1.0. This behavior can be easily rationalized as follows. The Ti atom, having a highly positive topological charge, attracts considerably the six surrounding oxygen atoms, making V_{oct} considerably smaller than V_{oct}^o , where the strongly attractive Ti-O interactions are absent.

The existence of a Ti atom inside the occupied octahedron also makes this polyhedron much more difficult to compress than the empty one: Starting from the zero pressure geometry, the repulsive overlap Ti-O interactions prevents a further approach of the two atoms. This effect is again absent in the case of the empty O_6 octahedron. The final result is

that κ_{oct}^0 is almost twice the value of κ_{oct} . Considering that the magnitude of the splitting $\kappa_{\text{oct}}^0 - \kappa_{\text{oct}}$ is determined by the pressure derivative of u (remember $2\kappa_u = \kappa_{\text{oct}} - \kappa_{\text{oct}}^0$), the above discussion suggests that u should increase with p . This is the behavior observed in Fig. 7.

The increase (decrease) of u (c/a) with p can be also rationalized based on the natural trend of atoms to attain a closer packing upon crystal compression. This objective is achieved when the different polyhedra tend to be regular, and this, in turn, is achieved if u and c/a approach to $\frac{1}{4}$ and 2.0, respectively. In this way, since $u < \frac{1}{4}$ and $c/a > 2.0$ at $p = 0$, u and c/a must increase and decrease with p , respectively. The search for a closer packing of the atoms is also manifested in the progressive increase of the angle 2θ with p : We obtain $2\theta = 152.1^\circ$ at $p = 0$, whereas the predicted value at 22.6 GPa is $2\theta = 157.4^\circ$.

We observe in Table III that more than 80% of the total volume corresponds to O atoms. As a consequence, the bulk compressibility, κ , as previously observed in a set of four related oxide spinels,¹³ is mainly determined by the oxygen atom: We obtain $\kappa = 4.992$, which is reasonably close to the value derived from Eq. 5 (5.133) and to the topological compressibility of oxygen (5.449). This explains that normalized V_{O} and V run parallel as p increases (Fig. 5). One can also see in this figure that normalized V_{Ti} and V_{oct} are practically coincident up to $p = 10$ GPa. The experimental data for normalized V , a , c , and c/a versus p (shown in Figs. 5, 6, 6, and 7, respectively), despite their dispersions, are fairly well reproduced by our theoretical values.

The pressure evolution of the Ti-O and O-O distances (d_i) can be analyzed in terms of the magnitudes $\kappa(d_i) = -\frac{1}{d_i} \left(\frac{\partial d_i}{\partial p} \right)$, that can be obtained from the zero pressure values of a , c , u , and κ_η ($\eta = a, c, u$) by differentiating Eqs. (1) and (2) with respect to p . The computed values of $\kappa(d_i)$ are collected in Table II. Their relative values are completely in agreement with the corresponding slopes of the normalized linear parameters versus p curves (see Fig. 6). The increase of u with p tend to put the four equatorial O atoms of the TiO_6 octahedron coplanar with the Ti atom. This effect enlarges $d_{\text{O-O}}^{\text{h}}$ and shorten $d_{\text{O-O}}^{\text{sh}}$. The decrease of a and c produces a shortening of all d_i distances. Both combined effects yield a

significant decrease of $d_{\text{O-O}}^{\text{ush}}$ with p and have a negligible effect on $d_{\text{O-O}}^{\text{sh}}$. On the other hand, $\kappa(d_{\text{Ti-O}}^{\text{ap}})$ is given by $\kappa_c + \kappa_u$. The computed κ_c and κ_u values are 2.983 GPa and -1.845 GPa, respectively. The net effect is then an noticeable shortening of $d_{\text{Ti-O}}^{\text{ap}}$ as p increases. Finally, the Ti-O equatorial distance also shows a considerable decreasing with p that can be explained using the analytical expression of $\kappa(d_{\text{Ti-O}}^{\text{eq}})$ derived from Eq. 1:

$$\kappa(d_{\text{Ti-O}}^{\text{eq}}) = \frac{\frac{1}{4}a^2c\kappa_a + c^2\left(u - \frac{1}{4}\right)^2(\kappa_a + \kappa'_u)}{(d_{\text{Ti-O}}^{\text{eq}})^2}, \quad \kappa'_u = \frac{1}{\frac{1}{4} - u} \left[d \left(u - \frac{1}{4} \right) \right]. \quad (6)$$

All the magnitudes involved in Eq. 6 are positive, being $\kappa'_u = 7.923$ ($10^3 \times \text{GPa}^{-1}$) at zero pressure.

IV. CONCLUSIONS

We have used a standard quantum-mechanical methodology based on the density functional approximation to investigate the structural, chemical bonding, and electronic behavior of anatase TiO_2 at static and high-pressure conditions. In addition, the Bader formalism of the topology of the electron density and the idea of the decomposition of the unit cell volume into atomic and polyhedra regions have also been applied to complement and extend our study. Comparison with available experimental data and recent theoretical calculations shows that our computational strategy provides results that are accurate enough to contribute in a reliable manner to the understanding of the fundamental properties of anatase.

The exploration of the crystalline wavefunction shows that this compound exhibits both ionic and covalent features: flat bands but Ti-O mixing at the valence and conduction bands; high values of the electron density at the bond critical points but positive Laplacian values. The actual charge for Ti is computed to be +3 according to the Bader analysis, no so far from the completely ionic value of +4. The bonding net consists of two different Ti-O bonds plus one O-O bond located in the TiO_6 shared edges. Pressures as high as 15 GPa (TiO_2 is not found in the anatase form above 13 GPa, see Ref. 6) do not modify qualitatively these results. The same happens to the band structure. The band gap remains indirect

($\Gamma \rightarrow \sim X$) in all the pressure range studied, and increments of only 0.1 eV and 0.2 eV are found for the absorption edge and the VBW, respectively, from 0 to 15 GPa.

The macroscopic compression of anatase is mainly achieved through the deformation of the anions, whereas Ti atoms behave as compact spheres that only occupy 20% of the unit cell volume. This result allows to explain the similarity of the bulk moduli (around 200 GPa) in oxide compounds having an anionic cubic close packing. As pressure is applied the three elementary polyhedra of this structure reduce their volume at different rates: TiO_6 octahedra are the most difficult to compress because of the Ti-O bonds, O_6 octahedra are the most compressible because they are empty and bigger than the O_4 tetrahedra that follow exactly the bulk behavior. As a result, the sign of the slope of the *u vs P* curve is predicted in agreement with our computations. These trends are interesting to know because when transferred appropriately can be used to infer the response to hydrostatic pressure of more complex materials.

ACKNOWLEDGEMENTS

We are grateful to the Spanish DGICYT, Project No. BQU2000-0466, for financial support. P.M.S. and J.M.R. thank the Spanish MECED for graduate and visiting professor grants, respectively. M.C. is grateful to the Conselleria de Cultura, Educacio i Ciencia (Generalitat Valenciana) for a doctoral fellowship. Computer facilities of the Servei d'Informatica (Universitat Jaume I) are also acknowledged.

REFERENCES

- ¹A. Fujishima and K. Honda, *Nature (London)* **238**, 37 (1972).
- ²D. V. Ollis, E. Pelizzetti, and N. Serpone, in *Photocatalysis, Fundamentals and Applications*, edited by N. Serpone and E. Pelizzetti (Wiley, New York, 1989), p. 603.
- ³M. Grätzel, *Comments Inorg. Chem.* **31**, 567 (1992).
- ⁴H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinés, P. E. Schmid, and F. Lévy, *J. Appl. Phys.* **75**, 2042 (1994).
- ⁵R. Asahi, Y. Taga, W. Mannstadt, and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **61**, 7459 (2000).
- ⁶T. Arlt, M. Bermejo, M. A. Blanco, L. Gerward, J. Z. Jiang, J. Staun Olsen, and J. M. Recio, *Phys. Rev. B* **61**, 14414 (2000).
- ⁷M. Mikami, S. Nakamura, O. Kitao, H. Arakawa, and X. Gonze, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, L847 (2000).
- ⁸V. Swamy and J. D. Gale, *Phys. Rev. B* **62**, 5406 (2000).
- ⁹J. Haines and J. M. Léger, *Physica B* **192**, 233 (1993).
- ¹⁰K. Lagarec and S. Desgreniers, *Solid State Commun.* **94**, 519 (1995).
- ¹¹J. K. Dewhurst and J. E. Lowther, *Phys. Rev. B* **54**, R3673 (1996).
- ¹²S-D. Mo and W. Y. Ching, *Phys. Rev. B* **51**, 13023 (1995).
- ¹³A. Martín Pendás, A. Costales, M. A. Blanco, J. M. Recio, and V. Luaña, *Phys. Rev. B* **62**, 13970 (2000).
- ¹⁴J. M. Recio, R. Franco, A. Martín Pendás, M. A. Blanco, and L. Pueyo, *Phys. Rev. B* (in press).
- ¹⁵P. Mori-Sánchez, R. Franco, A. Martín Pendás, V. Luaña, and J. M. Recio, *Europhys. Letters* (in press).

- ¹⁶ A. Fahmi, C. Minot, B. Silvi, and M. Causá, *Phys. Rev. B* **47**, 11717 (1993).
- ¹⁷ H. Tang, H. Berger, P. E. Schmid, F. Lévy, and G. Burri, *Solid State Commun.* **23**, 161 (1977).
- ¹⁸ R. Sanjinés, H. Tang, H. Berger, F. Gozzo, G. Margaritondo and F. Lévy, *J. Appl. Phys.* **75** 2945 (1994).
- ¹⁹ R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules* (Oxford University Press, Oxford, 1990).
- ²⁰ A. Martín Pendás, A. Costales, and V. Luaña, *J. Phys. Chem. B* **102**, 6937 (1998).
- ²¹ V. R. Saunders, R. Dovesi, C. Roetti, M. Causá, N. M. Harrison, R. Orlando, and C. M. Zicovich-Wilson, *CRYSTAL98 User's Manual* (University of Torino, Torino, 1998).
- ²² V. A. Rassolov, J. A. Pople, M. A. Ratner, and T. L. Windus, *J. Phys. Chem.* **109**, 1223 (1998).
- ²³ A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **89** 5648 (1993).
- ²⁴ C. Lee, R. G. Yang, and R. G. Parr, *Phys Rev. B* **37** 785 (1988).
- ²⁵ C-H. Hu, and D. P. Chong, Density functional applications, in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, edited by P. von Ragué Schleyer (Wiley, Chichester, 1998).
- ²⁶ C. J. Bradley, A. P. Crácknell, in *The mathematical theory of symmetry in solids*, (Oxford, Clarendon Press, 1972).
- ²⁷ F. M. F. de Groot, J. Faber, J. J. M. Michiels, M. T. Czyzyk, M. Abbate, and J. C. Fuggle, *Phys. Rev. B* **48**, 2074 (1993).
- ²⁸ A. Martín Pendás and V. Luaña, *The critic program*, University of Oviedo (1995).
- ²⁹ P. Vinet, J. H. Rose, J. Ferrante, and J. R. Smith, *J. Phys.: Condens. Matter* **1**, 1941 (1989).
- ³⁰ C. J. Howard, T. M. Sabine, and F. Dickson, *Acta Cryst. B* **47**, 462 (1991).

FIGURES

FIG. 1. Crystal structure of anatase TiO_2 . (a) Unit cell. (b) Cation polyhedra. (c) Local environment of Ti. (d) Local environment of O.

FIG. 2. Volume decomposition in polyhedral arrays. (a) TiO_6 occupied octahedra. (b) O_6 empty octahedra. (c) O_4 empty tetrahedra.

FIG. 3. Calculated band structure of anatase at the optimized equilibrium unit cell configuration.

FIG. 4. Projected valence DOS of anatase from the band structure obtained at the optimized equilibrium unit cell configuration.

FIG. 5. Effect of hydrostatic pressure on crystal, polyhedral, and atomic normalized volumes according to our calculations (lines) and available experimental data (symbols). o-oct and e-oct stand for occupied octahedra and empty octahedra, respectively.

FIG. 6. Effects of hydrostatic pressure on the unit cell parameters and bond lengths according to our calculations (lines) and available experimental data (symbols).

FIG. 7. Effects of hydrostatic pressure on the internal parameter u and $\frac{c}{a}$ ratio according to our calculations (lines) and available experimental data (symbols).

TABLES

TABLE I. Zero pressure structural data for anatase TiO_2 . Lengths in \AA and angle in degree.

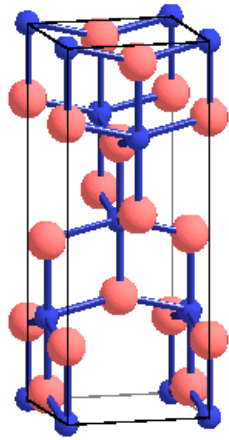
	Experimental		Calculated	
	Howard <i>et al.</i> ³⁰	this work(AE-GGA)	Fahmi <i>et al.</i> ¹⁶ (PS-HF)	Asahi <i>et al.</i> ⁵ (AE-LDA)
a	3.785	3.7723	3.763	3.692
c	9.514	9.9285	9.851	9.471
c/a	2.513	2.632	2.618	2.566
u	0.208	0.2028	0.202	0.206
$d_{\text{Ti-O}}^{\text{ap}}$	1.978	2.013	1.995	1.948
$d_{\text{Ti-O}}^{\text{eq}}$	1.934	1.943	1.939	1.893
$d_{\text{O-O}}^{\text{eq}}$	2.793	2.827	2.824	2.740
$d_{\text{O-O}}^{\text{sh}}$	2.465	2.438	2.417	2.400
$d_{\text{O-O}}^{\text{ush}}$	3.040	3.117	3.099	3.002
2θ	156.16	152.09	157.56	152.1

TABLE II. Zero pressure bulk modulus (GPa), linear compressibilities ($10^3 \times \text{GPa}^{-1}$), and bond length compressibilities (see text for definitions) ($10^3 \times \text{GPa}^{-1}$).

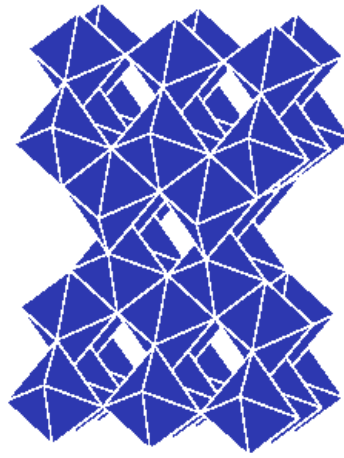
	Experimental		Calculated	
	Arlt <i>et al.</i> ⁶	this work	Mikami <i>et al.</i> ⁷	Arlt <i>et al.</i> ⁶
B_0	179(2)-190(2)	200.34	187-196	189.5
B'_0	4.5(10)-5.3(10)	2.538		3.42
κ_a	1.00(2)	0.939		1.62
κ_c	3.30(2)	2.983		1.85
$\kappa(d_{\text{Ti-O}}^{\text{ap}})$		1.138		
$\kappa(d_{\text{Ti-O}}^{\text{eq}})$		1.520		
$\kappa(d_{\text{O-O}}^{\text{eq}})$		2.036		
$\kappa(d_{\text{O-O}}^{\text{sh}})$		-0.172		
$\kappa(d_{\text{O-O}}^{\text{ush}})$		2.235		

TABLE III. Decomposition of the bulk compressibility into local (atomic and polyedral) contributions. Volumes in \AA^3 and κ_0 in $10^3 \times \text{GPa}^{-1}$. o-oct, e-oct, and e-tet stand for occupied TiO_6 octahedra, empty O_6 octaetra, and empty O_4 tetrahedra, respectively.

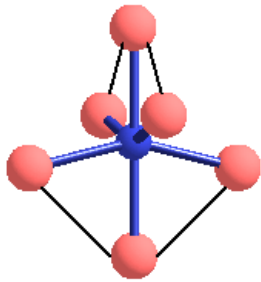
	V_0	f_i	κ_0
bulk	35.34	1.000	4.992
o-oct	9.55	0.270	3.026
e-oct	14.00	0.396	6.097
e-tet	2.94	0.333	4.870
Ti	6.62	0.187	2.961
O	14.35	0.813	5.204



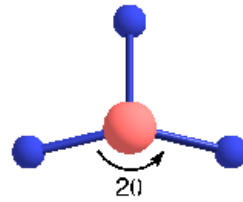
a)



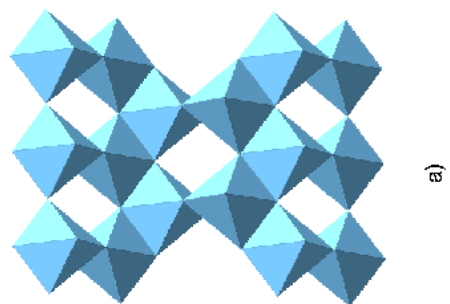
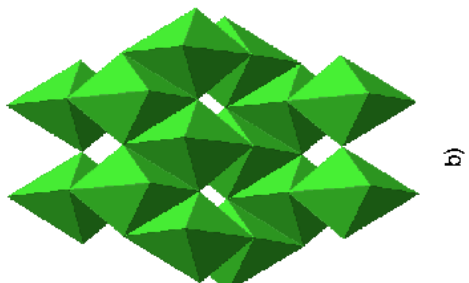
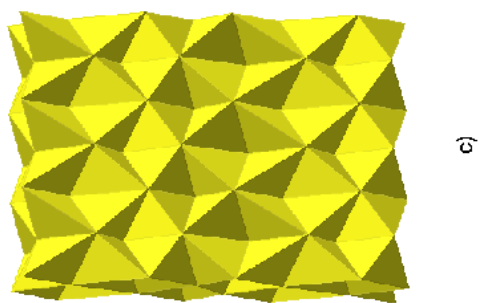
b)

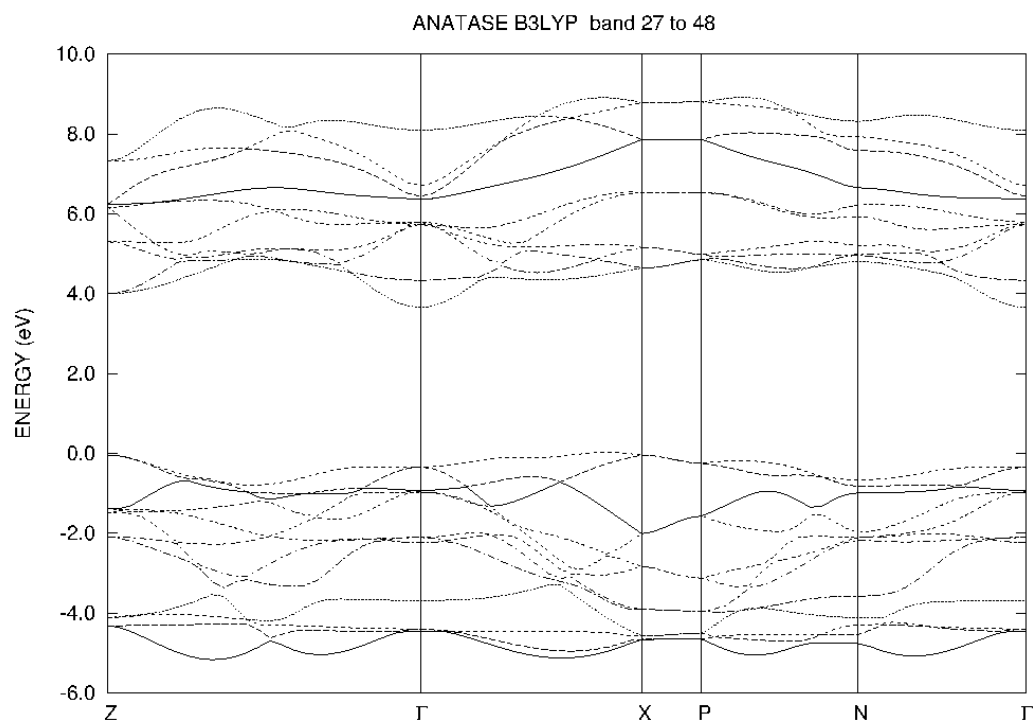


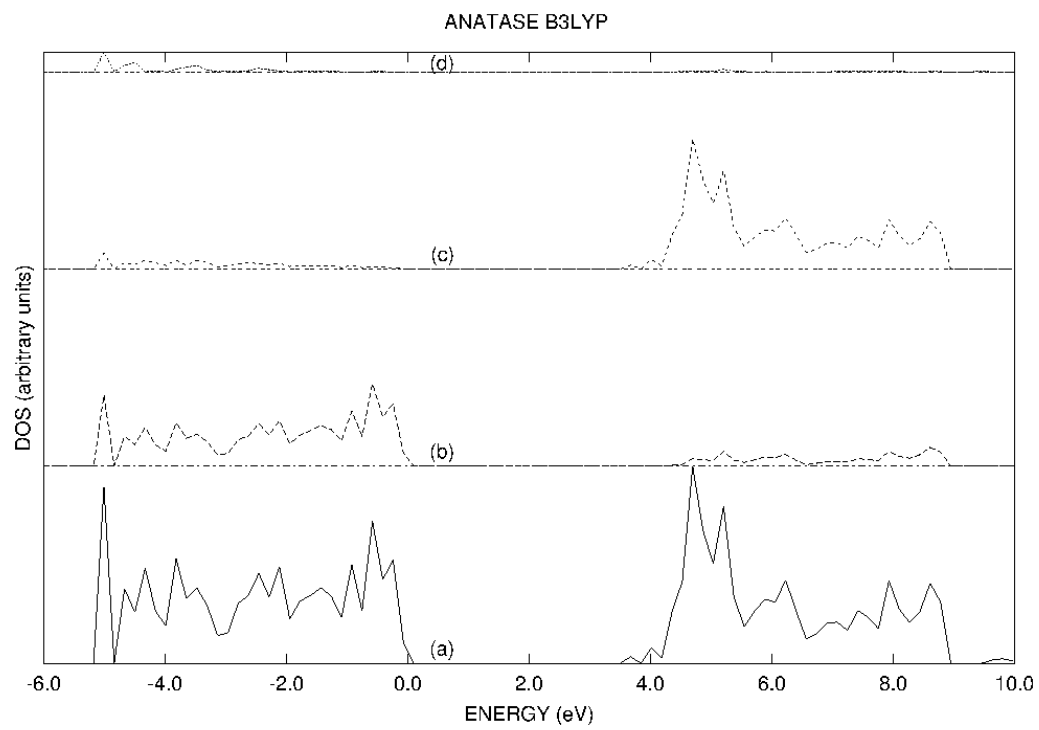
c)

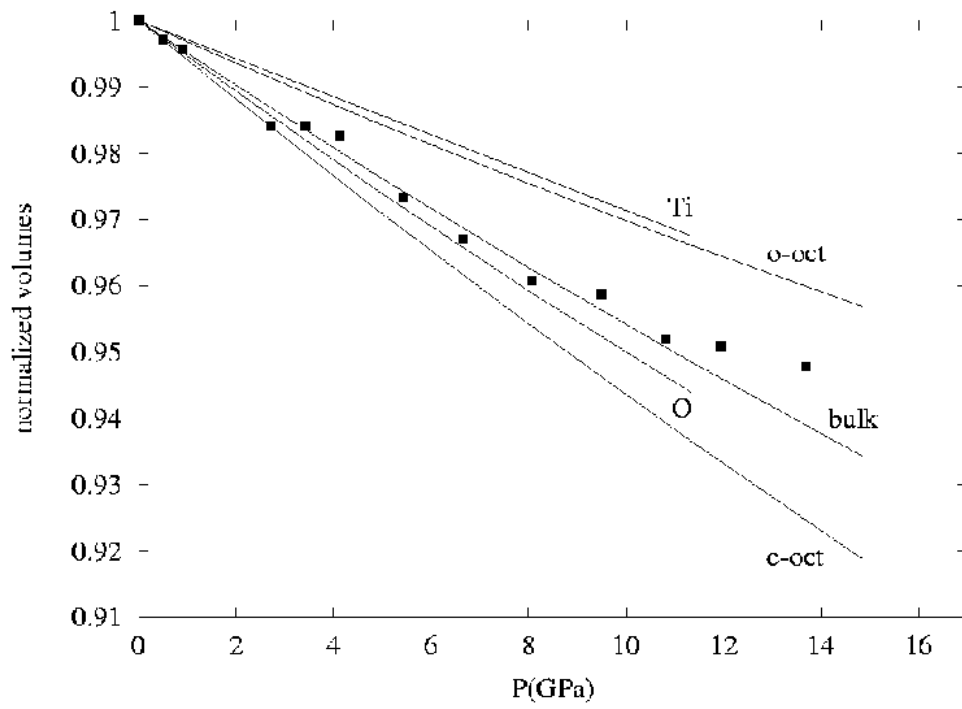


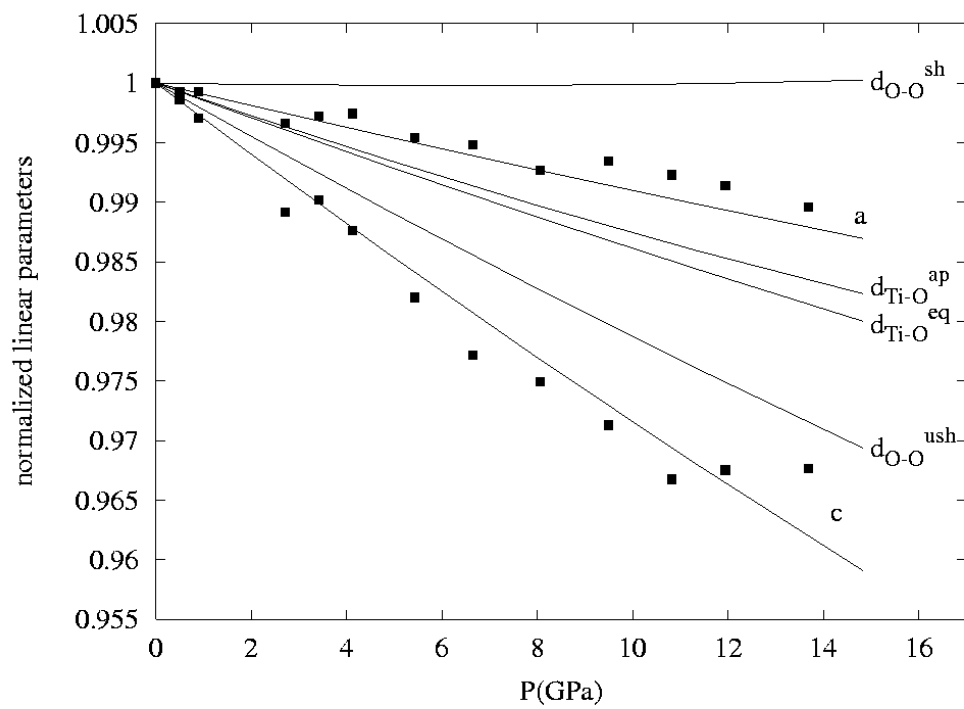
d)

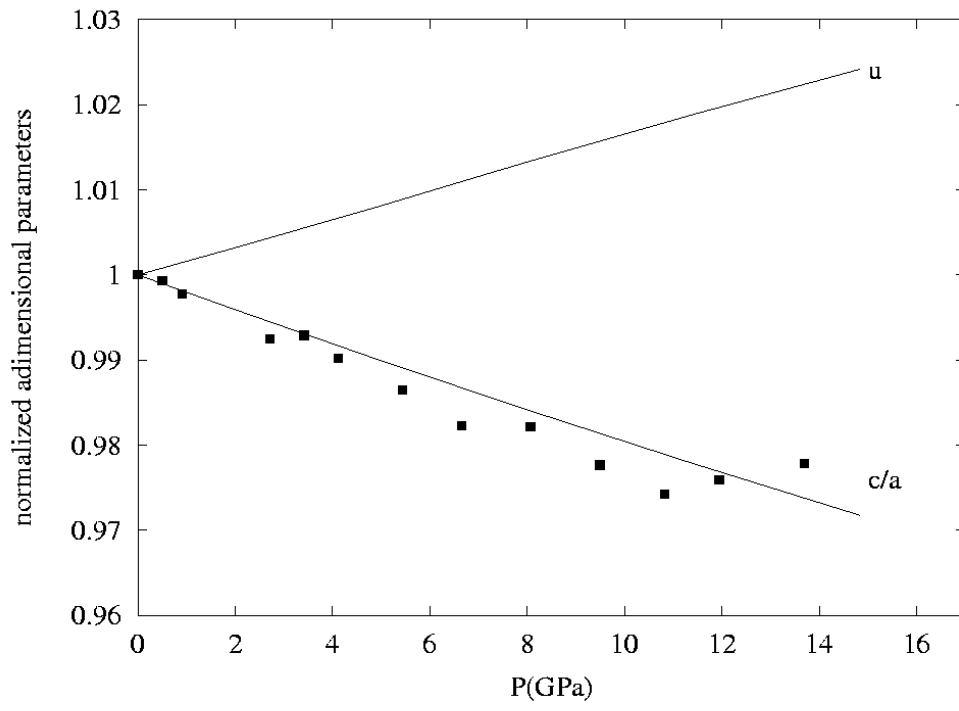












Apèndix I

Static simulation of bulk and
selected surfaces of anatase TiO_2
[56]

Static Simulation of Bulk and Selected Surfaces of Anatase TiO₂

A. Beltrán^{1#}, J. R. Sambrano², M. Calatayud¹, F. R. Sensato³ and J. Andrés¹

1. Universitat Jaume I, Departament de Ciències Experimentals, Campus de Riu Sec, Castelló E12071, Spain.
2. Universidade Estadual Paulista, Depto. de Matemática, C.P. 473, Bauru, SP, 17033-360, Brazil.
3. Universidade Federal de São Carlos, Depto. de Química, C.P. 676, São Carlos, SP, 13565-905, Brazil.

Abstract

A theoretical investigation has been carried out to characterize bulk and selected surfaces of anatase TiO₂. The calculations are performed using a B3LYP hybrid functional and 6-31G basis set within the periodic density-functional approximation. Optimization procedures have been employed to determine the equilibrium geometry of the crystal and slab surface models. The compressibility, band structure, and the bulk and surface charge distributions are reported. The surface relative energies are identified to follow the sequence: (001) < (101) < (100) << (110) <<< (111). Relaxation of (001) and (101) surfaces are moderate, with no displacements exceeding ca. 0.19 Å. The theoretical results are compared with previous theoretical studies and available experimental data.

Keywords: titanium oxide surface, anatase, catalysts, crystal, density functional calculations.

Corresponding author.

E-mail address: beltran@exp.uji.es (A. Beltrán)

1. Introduction

TiO₂ is a widely employed material due to important technological applications [1-4]. Three different structures are encountered in nature: anatase, rutile and brookite. Specifically, anatase is thermodynamically stable up to 800 °C, and crystallizes in a tetragonal lattice, being six and three the coordination numbers for titanium and oxygen, respectively. This structure can be described as chains of TiO₆ octahedra having four common edges [5].

The anatase surfaces have been studied by different experimental and theoretical methods [4,6-14]. In particular, Hengerer et al. [11] carried out an experimental study on the (101) and (001) surfaces by secondary-electron imaging and low-energy electron diffraction (LEED). These studies demonstrate the stability of the anatase surfaces and illustrate the feasibility of preparing and investigating clean surfaces of this important form of TiO₂. Herman et al. [12] have analyzed the electronic and structural properties of the anatase thin film by X-ray photoelectron spectroscopy, LEED and X-ray photoelectron diffraction (XPD). At the theoretical front is worth to mention some other interesting works. Thus, Selloni et al. [9] have studied the adsorption of small molecules on the anatase (101) surface by molecular dynamic simulations. Semi empirical SINDO1 method was used by Bredow [6] to investigate the water adsorption on anatase (001) with cluster models. Structural and energetic calculations of H₂O adsorbed on anatase (101) and (001) surfaces at various coverages were carried out by means of the density functional theory [10]. Computations using the full-potential linearized plane-wave method have been performed by Asahi et al. [4] to investigate electronic and optical properties of TiO₂ in the bulk material anatase. Although the above studies yield results in good agreement with the

experimental information, we believe that a first principles investigation covering simultaneously bulk and various interesting surfaces of anatase TiO_2 is still in need.

In this work, we report the results of a density functional theory (DFT) study of crystalline TiO_2 anatase and its (001), (101), (100), (110) and (111) surfaces. Periodic quantum-mechanical calculations are performed with the aim to determine the relative stability, the geometrical features and the atomic charge distributions of these surfaces. Computed lattice parameters, elastic properties and band structure for the bulk TiO_2 are also given. The article is organized as follows; the computing methods and model systems are described in section 2. The results are reported and discussed in section 3. A short section of conclusions closes the paper.

2. Methods and Model Systems

The periodic DFT calculations with the B3LYP hybrid functional was carried out by means of the CRYSTAL98 [15,16] program package. The standard 6-31G basis set was selected for oxygen atom. For the titanium atom the 6-31G basis set [17] was modified by omitting the function of lowest exponent of three describing the valence sp orbitals, and setting 1.0 as the s and p coefficients and $\alpha = 0.0840$ for the exponent of the outermost sp shell. We conserve all the functions describing the 3d orbitals. We have employed this strategy with acceptable results [18]. Slab models are selected by using periodically repeating cells as described by Pisani et al [15,19]. The surface structures have been modeled by unreconstructed (truncated bulk) slab models using the calculated equilibrium geometry.

Due to the fact that these surfaces have different number of atoms in each layer, the (001), (101) and (111) surfaces have been modeled with a thickness of 6 and 12 layers in the z- direction but periodic in x- and y- directions; the (100) surface is represented by 2, 4, and 6 layers while (110) surface is simulated by 2 and 4 layers. In addition, the relaxation of the (001) and (101) surfaces has been taken into account by optimizing the top two layers of the slab. The optimization process was performed using the Powell algorithm [20].

3. Results and Discussion

3.1. Bulk anatase structural and electronic properties

The conventional unit cell of TiO_2 in the anatase structure is shown in Fig. 1. The space group is $I4_1/amd$. The structure is defined by three crystallographic parameters a , c and the fractional coordinate u . We obtained the ground-state equilibrium geometry of anatase by minimizing the total energy with respect to a , c and u using the Powell subroutine [20] with a convergence factor in energy of 10^{-6} hartree. The optimized u value has been fixed in the computation of the total energy at selected volumes and considering the a/c ratio as a free parameter. The energy-volume curve has been described by a third order Birch-Murnaghan [21,22] equation of state. The corresponding bulk modulus and its pressure derivative, evaluated at zero pressure (B_0 and B_0' , respectively) are collected in Table 1 along with the structural data and previous theoretical and experimental data. Overall, we found a good agreement between our computed and the most recent experimental data reported by Arlt et al. [23]. Discrepancies are less than 3% for the

structural parameters. Note that we overestimate B_0 due to the u fixed value used in the calculation of energy-volume curve. Our values agree also with the recent theoretical values reported by Mikami et al. [24] using the ABINIT code based on *ab initio* pseudopotentials and a plane-wave basis set. For the bulk modulus of anatase they obtain 196 and 187 GPa with the Troullier- Martins and Teter pseudopotentials, respectively.

The band structure along the high-symmetry lines of the Brillouin zone is presented in Fig. 2. The zero energy is chosen to be coincident with the Fermi level of the solid. The band structure is similar to that of the rutile and is very flat as expected for a mostly ionic compound [24], being the experimental band gap of the anatase 3.2 eV [25], 0.2 eV larger than that for rutile. Our calculation yields in the anatase an indirect transition of 3.7 eV from the valence band near X to the conduction band at Γ . In fact, the direct band gap at Γ increases up to 4.0 eV. Previous theoretical values reported in the literature range from 10 eV using HF periodic calculation [5] to 2 eV [4,24] at LDA calculation level.

The total and projected density of states (DOS) for the anatase are presented in Fig. 3. The lower bands located below -17.5 eV (not presented in Fig. 2 and 3) are composed predominantly of O $2s$ character. The top states of valence band (VB), between -5.15 and 0 eV, correspond mainly to the O $2p$ orbitals and have a contribution of Ti $3d$ orbitals. The conduction bands (CB), between 3.7 and 8.5 eV, consist mainly of Ti $3d$ states with a contribution of O $2p$ states. Therefore, the analysis of the DOS suggests that there is a substantial degree of hybridation between O $2p$ and Ti $3d$ in both CB and VB regions indicating strong interactions between Ti and O atoms in anatase.

3.2 Unrelaxed surface models

The mainly exposed planes on the anatase are the isostructural (100) \equiv (010), (101) \equiv (011) and (001), (110) and (111) surfaces [6,12,13,26-28]. In Fig. 4, a schematic representation of these five low-index surfaces is depicted; truncation of the octahedra gives rise to different coordination combinations for the outermost titanium cations. The main features of each surface are described; in particular the (101) and (001) surfaces.

It has been found that the (101) surface is the dominant surface exposed on nanosized crystallites, although (001) surfaces are also exposed [13,29]. Depending on where the anatase surface is sliced, the (001) and (101) surfaces can be either oxygen or titanium terminated. For the oxygen-terminated (001) surface the top layer oxygen ions are twofold coordinated (O_{2c}) and the second layer titanium ions are fivefold coordinated (Ti_{5c}). This termination results in an autocompensated surface similar to the rutile (110), with the anion dangling bonds filled and the cation dangling bonds empty. For the titanium terminated (001) surface, the top layer presents threefold coordinated titanium ions whereas in the second layer the oxygen is fully threefold coordinated. This termination is not self-compensated and would likely be unstable [12]. For this reason, we consider only the oxygen-ending surface in our study. The (101) anatase ideal surface has a sawtooth profile, and it is characterized by the presence of pairs of coordinative unsaturated ions, i.e. fivefold coordinated Ti (Ti_{5c}) and twofold coordinated oxygen (O_{2c}), both atoms have only one bond cleaved. In Fig. 4 we see that some fully coordinated ions are also present at this surface (Ti_{6c}) and (O_{3c}). At the (001) surface only Ti_{5c} are present, each of which is bonded to two raised twofold and two lowered threefold oxygens in the [100] and [010] directions, respectively.

The (100)≡(010) surface presents only penta-coordinated titanium ions (Ti_{5c}) while there are two different types of oxygen ions, the twofold-coordinated (O_{2c}) and the full coordinated (O_{3c}) in the same plane. The (110) surface is less corrugated than the other surfaces and presents only fourfold-coordinated Ti ions (Ti_{4c}) and twofold-coordinated oxygen ions (O_{2c}), these atoms have two and one bond broken, respectively. The description of the (111) surface is more difficult, and as in the case of (001) and (101) surfaces, depending on where the surface is sliced, the surface can be oxygen or titanium terminated. In Fig. 4 one oxygen terminated (111) surface is depicted and fourfold-coordinated Ti (Ti_{4c}), with two bonds cleaved, as well as oxygen O_{3c} , O_{2c} and O_{1c} appear, with full coordination, one bond and two bonds cleaved, respectively. The latter type of oxygen atoms can be considered as an artifact of the model, the location of O_{1c} is unstable.

The minimum number of TiO_2 units for all the surface models is four; therefore we take the slab energy value for 4 unit formulas as criterion of stability. The stability of anatase surfaces: (001), (101), (100), (110) and (111) (see Fig. 4) follows the sequence: (001) < (101) << (100) < (110) <<< (111). The energetic difference between (001) and (101) surfaces is $130.99 \text{ kJ mol}^{-1}$, while the relative energies of (100), (110) and (111) surfaces with respect (001) surface are: 505.47 , 566.32 and $2193.87 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectively. These results can be related with a previous theoretical study [30], where (001) face was found as the most stable surface.

In order to confirm the convergence of the total energy with respect to slab thickness of the different surface models, we calculate the surface energy, $E(\text{surf})$, for the five different surfaces. As usual, $E(\text{surf})$ is defined as the total energy per repeating cell of the slab minus the total energy of the same number of atoms of the perfect crystal, divided by the surface area per repeating cell of the two sides of the slab, i.e.:

$$E(\text{surf}) = \frac{E(\text{slab}) - nE(\text{bulk})}{2A}$$

where $E(\text{slab})$ is the energy of the slab containing $4n$ TiO_2 units, $E(\text{bulk})$ is the unit cell bulk energy, and A is the area of the surface unit cell. The dependence of surface energies on slab thickness is presented in Fig. 5. An analysis of the results shows that the values of the surface energies for the (001), (101), (100) and (110) surfaces are converged in a range of 0.02, 0.07, 0.05, 0.01 J m^{-2} for a slab thickness of 3.4, 3.0, 3.8, 4.0 Å, respectively. Due to high instability of (111) surface, we have not been able to make a model with a thickness larger than 2.2 Å. The surface energy is the excess energy of surface relative to the bulk and the minimal value corresponds to the most stable surface. It is evident from Fig. 5 that the two most stable surfaces are the (001) and the (101) followed by the (100) and (110) ones, and the larger value corresponds as commented above to the (111) surface.

Another index to analyze the quality of the surface models is to carry out a charge distribution analysis. In Table 2 we present the Mulliken charge distributions for the bulk anatase and the most stable surface models: (001) and (101). An analysis of the values renders that a convergence of less than 0.01 and 0.06 e^- in the values of the net atomic charges for O_{2c} and Ti_{5c} atoms on going from 6 to 12 layer is found. In addition, the difference between bulk and internal layer charges is less than 0.01 e^- for the oxygen atoms and 0.07 e^- for titanium atoms, for (001) and (101) surface models. The (001) surface shows larger values of atomic Mulliken charges than the (101) one, therefore a more ionic character is present in this surface.

3.3 Relaxed surface models

The effect of relaxation was analyzed on the most stable (001) and (101) surfaces. The slab models have six layers containing two TiO_2 units per unit cell and their thickness is of 3.4 and 3.0 Å, respectively. Calculations have shown that the relaxation of the first layer of oxygens along the x direction is less than 0.0012 Å, (x corresponds to the [100] and [010] directions for the (001) and (101) surfaces, respectively). The first and second layers are relaxed and the titanium and oxygen atoms are free to move along the y and z directions (y corresponds to the [010] and $[\bar{1}0\bar{1}]$ directions, while z corresponds to the [001] and [101] ones, for the (001) and (101) surfaces, respectively). Optimized geometrical parameters for (001) and (101) surfaces are summarized in Table 3. Relaxation of (001) and (101) surfaces is moderate, with displacements not exceeding 0.19 Å. The largest changes are found along the z direction for (001), -0.19 Å, and -0.17 Å along the y direction for (101). The gain in energy due to the optimization process is only 9.12 kJ mol⁻¹ for the (001), while for the (101) surface this gain is 64.47 kJ mol⁻¹. As a result, relaxation process yields a difference between both surfaces of 20.49 kJ mol⁻¹ in energy per 4 unit formulas, being (001) surface the most stable.

4. Conclusions

We have used B3LYP/6-31G periodic calculations to highlight the nature of the five TiO₂ anatase surfaces (100), (001), (101), (110) and (111). The main findings of the work can be summarized as follows.

- i) Crystal equilibrium geometry and equation of state parameters are obtained in good agreement with recent experimental values.
- ii) The analysis of the band structure and the density of states of the bulk structure shows that anatase can be described as a mostly ionic insulating compound with an indirect band gap of 3.7 eV (3.2 eV experimental value) and a partial *3d* Ti – *2p* O covalent bonding character.
- iii) The surface relative energies are identified to follow the sequence: (001) < (101) < (100) << (110) <<< (111).
- iv) (001) and (101) surfaces present similar stability when they are relaxed. The relaxation process of the (001) surface does not modify appreciable the surface energy, while the larger modifications for the (001) and (101) surfaces are displacements of 0.19 Å and 0.17 Å for oxygen and titanium atoms along the *y* direction ([010] and $[\bar{1}0\bar{1}]$), respectively.

Acknowledgements:

This work was supported by Brazilian funding agency: FAPESP: Proj. 99/03097-6, UNESP/FUNDUNESP, CNPq and the “Programa de colaboración científica con Iberoamérica” supported by the Ministerio de Educación y Cultura del Gobierno Español; Proyecto: 8i051. M C is grateful to Conselleria de Cultura, Educació i Ciència (Generalitat Valenciana) for a doctoral fellowship. The authors wish to thank J. M. Recio for the helpful comments. All calculations were carried out at the Centre d’Informàtica of the Universitat Jaume I, Castelló, Spain.

Table 1. Theoretical and experimental values for the equilibrium zero pressure of lattice parameters a and c (in Å), the ratio c/a , the internal parameter u , and the bulk modulus B_0 (GPa) and its pressure derivative, B_0' , of TiO₂ anatase. Uncertainty in the last digit of experimental reported values are shown in parentheses.

	$a = b$ (Å)	c (Å)	c/a	u	B_0 (GPa)	B_0'
This work	3.7923	9.8240	2.590	0.2033	199.8	5.3
Theor. [5]	3.763	9.851	2.618	0.202		
Theor. [31]					272	-
Theor. [32]					194	-
Theor. [23]	3.78	10.05	2.659	0.2066 [*]	189.5	3.4
Theor. ^(a) [24]	3.744 (3.747)	9.497 (9.334)	2.659 (2.491)	0.2071 (0.2100)	196 (187)	- (-)
Exp. [33]	3.7845	9.5143	2.514	0.20806(5) ^(b)		
Exp. [34]					59(5) ^(c)	5 [*]
Exp. [23]	3.7857(12)	9.511(5)	2.512	0.2066	190(10) ^(c) 179(2) ^(d)	5.3(10) ^(c) 4.5(10) ^(d)

* {fixed}

^(a) Values in parentheses were performed with Teter type pseudopotentials and the others with Troullier- Martins non conserving pseudopotentials

^(b) Neutron powder diffraction

^(c) Powder X-ray diffraction

^(d) Single-crystal X-ray diffraction

Table 2. Mulliken charge population, in $1e$, of the anatase (001) and (101) surface models. The values of Ti and O atoms in the bulk are 20.29 and 8.85 $1e$, respectively. Numbering of layers indicate the depth from the surface.

Atom	Layer	(001) surface		(101) surface	
		6 layers	12 layers	6 layers	12 layers
O _{2c}	1	8.75	8.75	8.63	8.64
Ti _{5c}	2	20.42	20.46	20.50	20.44
O _{3c}	3	8.83	8.84	8.86	8.85
O	4		8.84		8.85
Ti	5		20.26		20.36
O	6		8.84		8.84

Table 3. Structural parameters of the TiO₂ (001) and (101): displacements in the indicated directions of the ions, O_{2c} and Ti_{5c}, from their perfect lattice positions (Å) and relative energy, ΔE (kJ mol⁻¹).

Structural Parameter	(001) surface	Structural Parameter	(101) surface
Δy [010] (O _{2c})	-0.189	Δy [$\bar{1}0\bar{1}$] (O _{2c})	-0.056
Δz [001] (O _{2c})	0.091	Δz [101] (O _{2c})	0.010
Δy [010] (Ti _{5c})	0.049	Δy [$\bar{1}0\bar{1}$] (Ti _{5c})	-0.168
Δz [001] (Ti _{5c})	-0.035	Δz [101] (Ti _{5c})	-0.031
ΔE	9.12	ΔE	64.47

Figure captions

Figure 1. Ball and sticks view of the TiO_2 conventional unit cell in the anatase structure. Dark gray and white balls correspond to titanium and oxygen atoms, respectively.

Figure 2. Band structure along the high-symmetry lines of the Brillouin zone of anatase.

Figure 3. Total and projected density of states for the anatase: (a) total, (b) projection over the O $2p$ orbitals, (c) projection over the Ti $3d$ orbitals and (d) projection over the Ti $4s$ orbitals * 50.

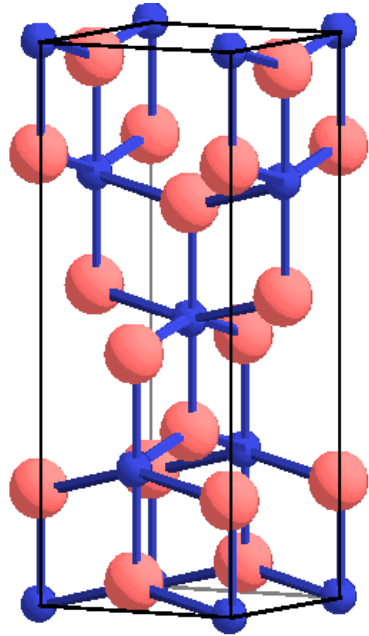
Figure 4. Schematic view of the five low-index surfaces studied.

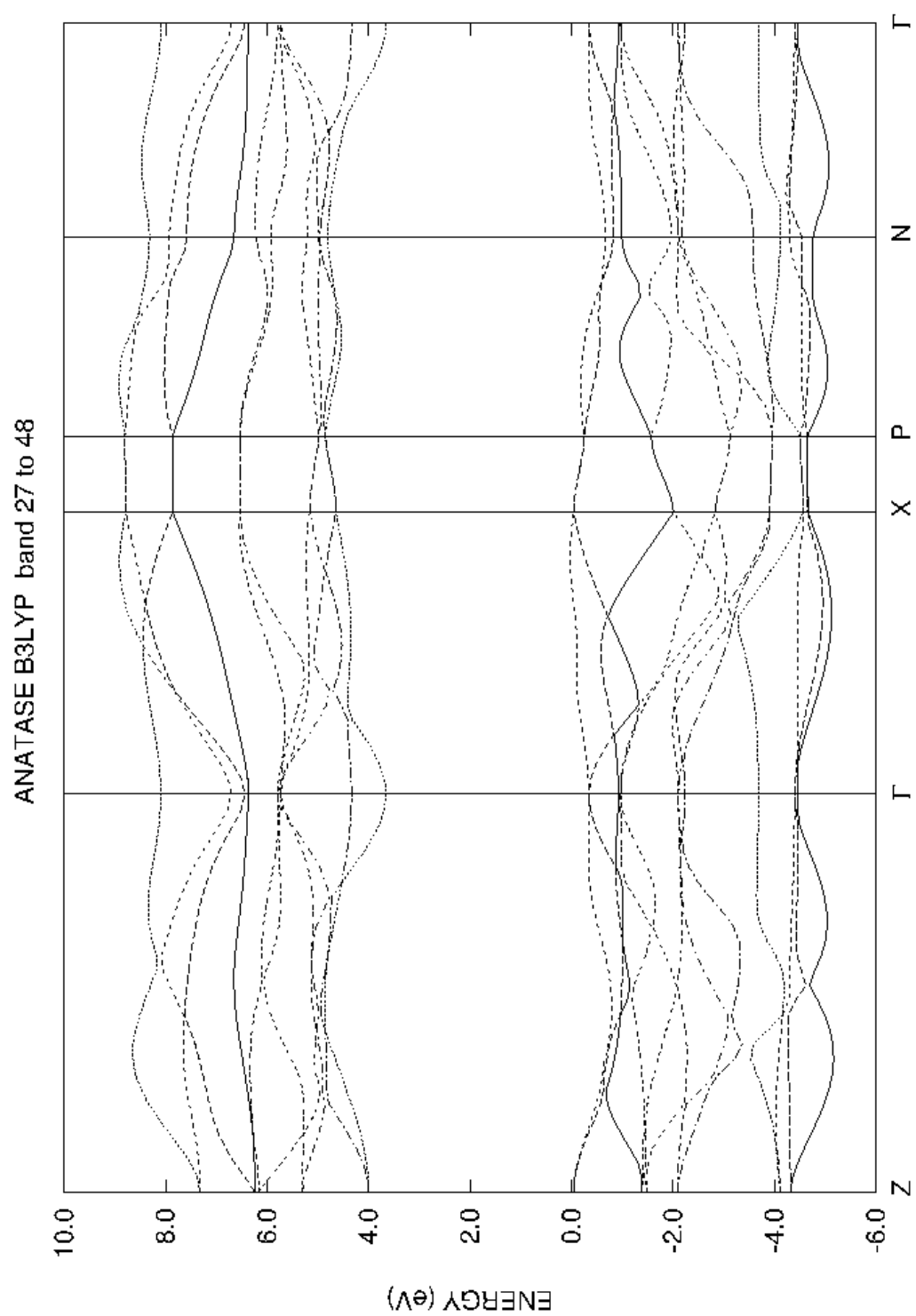
Figure 5. Dependence of surface energies on slab thickness for the five surfaces studied.

References

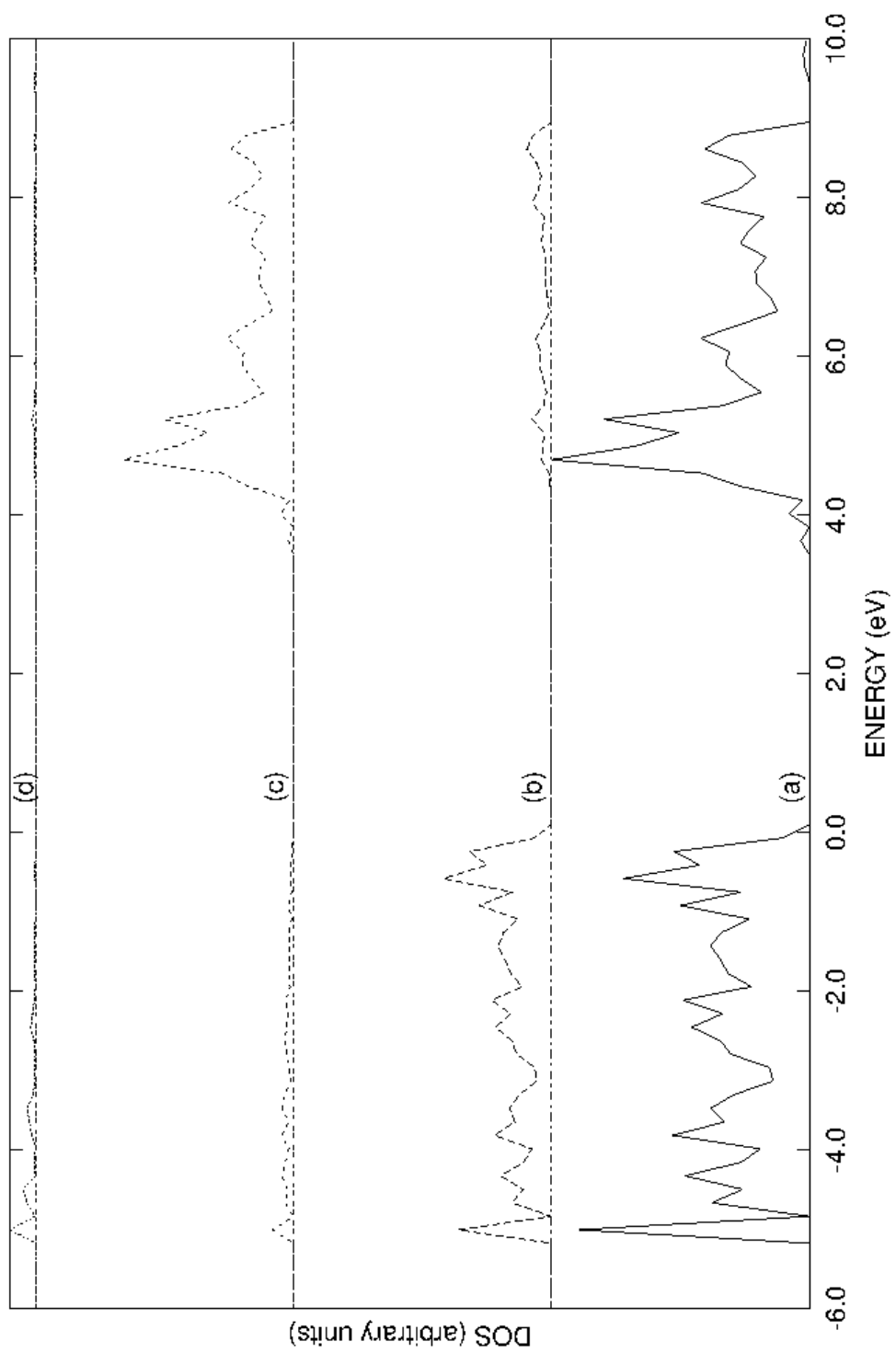
- [1] P. R. Bueno, E. Camargo, E. Longo, E. Leite, S. A. Pianaro and J. A. Varela, *J. Mater. Sci. Lett.* 15 (1996) 2048.
- [2] L. B. Kong, F. C. Li, L. Y. Zhang and X. Yao, *J. Mater. Sci. Lett.* 17 (1988) 769.
- [3] G. Sanon, R. Rup and A. Mansingh, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 5681.
- [4] R. Asahi, Y. Taga, W. Mannstadt and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 7459.
- [5] A. Fahmi, C. Minot, B. Silvi and M. Causa, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 11717.
- [6] T. Bredow and K. Jug, *Surf. Sci.* 327 (1995) 398.
- [7] A. Stashans, S. Lunell, R. Bergstrom, A. Hagfeldt and S. E. Lindquist, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 159.
- [8] A. Stashans, S. Lunell and R. W. Grimes, *J. Phys. Chem. Solids* 57 (1996) 1293.
- [9] A. Selloni, A. Vittadini and M. Gratzel, *Surf. Sci.* 404 (1998) 219.
- [10] A. Vittadini, A. Selloni, F. P. Rotzinger and M. Gratzel, *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998) 2954.
- [11] R. Hengerer, B. Bolliger, M. Erbudak and M. Gratzel, *Surf. Sci.* 460 (2000) 162.
- [12] G. S. Herman, Y. Gao, T. T. Tran and J. Osterwalder, *Surf. Sci.* 447 (2000) 201.
- [13] G. S. Herman, M. R. Sievers and Y. Gao, *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000) 3354.
- [14] A. Vittadini, A. Selloni, F. P. Rotzinger and M. Gratzel, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 1300.
- [15] C. Pisani, R. Dovesi and C. Roetti, *Hartree-Fock ab initio treatment of crystalline systems*, Springer-Verlag: Berlin, 1988.
- [16] R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti, M. Causà, N. M. Harrison, R. Orlando and E. Aprà, *CRYSTAL95 User's Manual*, University of Torino, Torino, 1996.
- [17] V. A. Rassolov, J. A. Pople, M. A. Ratner and T. L. Windus, *J. Chem. Phys.* 109 (1998) 1223.
- [18] A. Beltrán, J. Andrés, M. Calatayud, J. B. L. Martins, *Chem. Phys. Lett.* (in press)
- [19] C. Pisani (Ed.), *Quantum-mechanical ab-initio calculation of the properties of crystalline materials*, Springer-Verlag, Heidelberg, 1996.
- [20] M. J. D. Powell, *Numerical Methods for Non Linear Algebraic Equations*, Gordon and Breach, London, 1970.

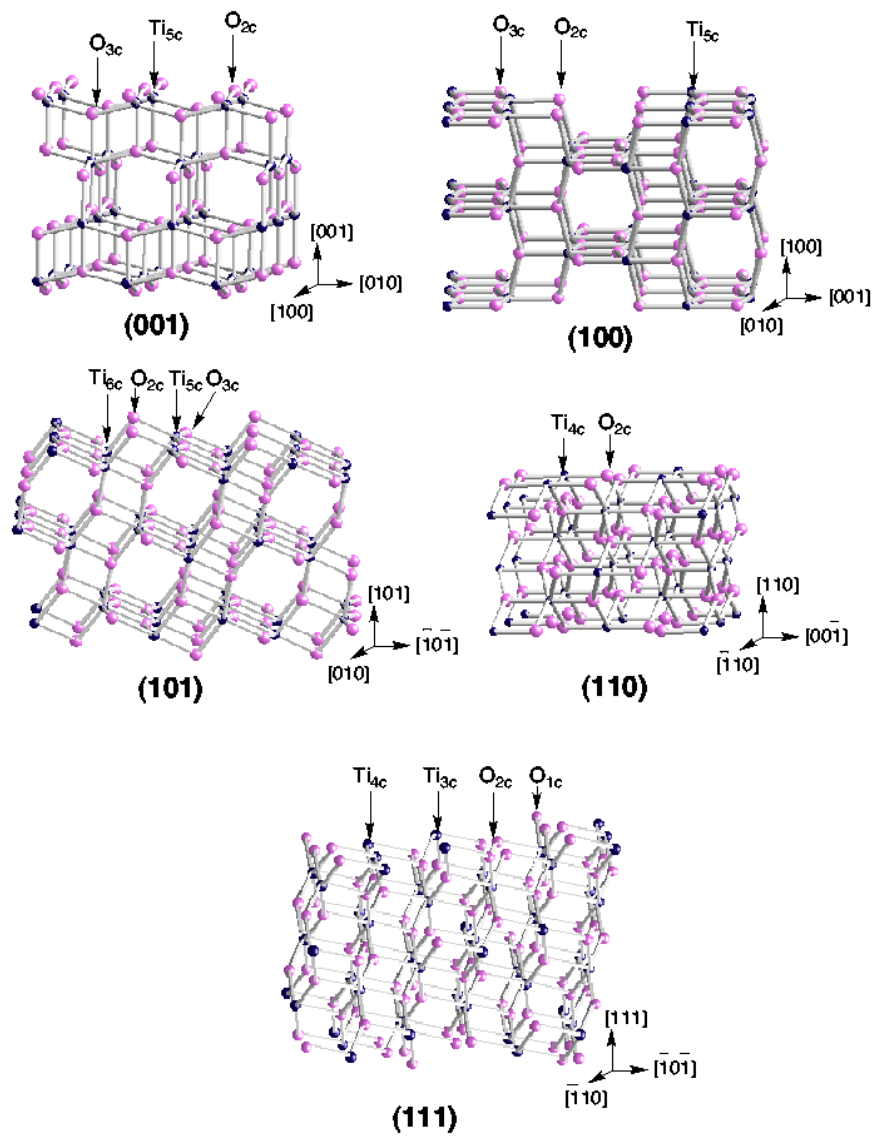
- [21] F. Birch, *J. Geophys. Res.* 57 (1955) 227.
- [22] F. Birch, *J. Geophys. Res.* 83 (1978) 1257.
- [23] T. Arlt, M. Bermejo, M. A. Blanco, L. Gerward, J. Z. Jiang, J. S. Olsen and J. M. Recio, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 14414.
- [24] M. Mikami, S. Nakamura, O. Kitao, H. Arakawa and X. Gonze, *Jpn. J. Appl. Phys.* 39 (2000) L847 .
- [25] H. Tang, H. Berger, P. E. Schmid, F. Lévy and G. Burri, *Solid State Commun.* 87 (1993) 847.
- [26] G. C. Bond, J. P. Zurita, S. Flamerz, P. J. Gellings, H. Bosch, J. G. Vanommen and B. J. Kip, *Appl. Catal.* 22 (1986) 361.
- [27] M. Che and C. O. Bennett, *Adv. Catal.* 36 (1989) 55.
- [28] K. Hadjiivanov and D. Klissurski, *Chem. Soc. Rev.* 25 (1996) 61.
- [29] J. H. A. Martens, R. Prins, H. Zandbergen and D. C. Koningsberger, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 1903.
- [30] P. Oliver and G. Watson, *J. Mater. Chem.* 73 (1997) 56.
- [31] S. D. Mo and W. Y. Ching, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 13023.
- [32] K. K. Dewhurst and J. E. Lowther, *Phys. Rev. B* 54 (1995) 519.
- [33] C. J. Howard, T. M. Sabine and F. Dickson, *Acta Crystallogr. B* 47 (1991) 462.
- [34] J. Haines and J. M. Leger, *Physica B* 192 (1993) 233.

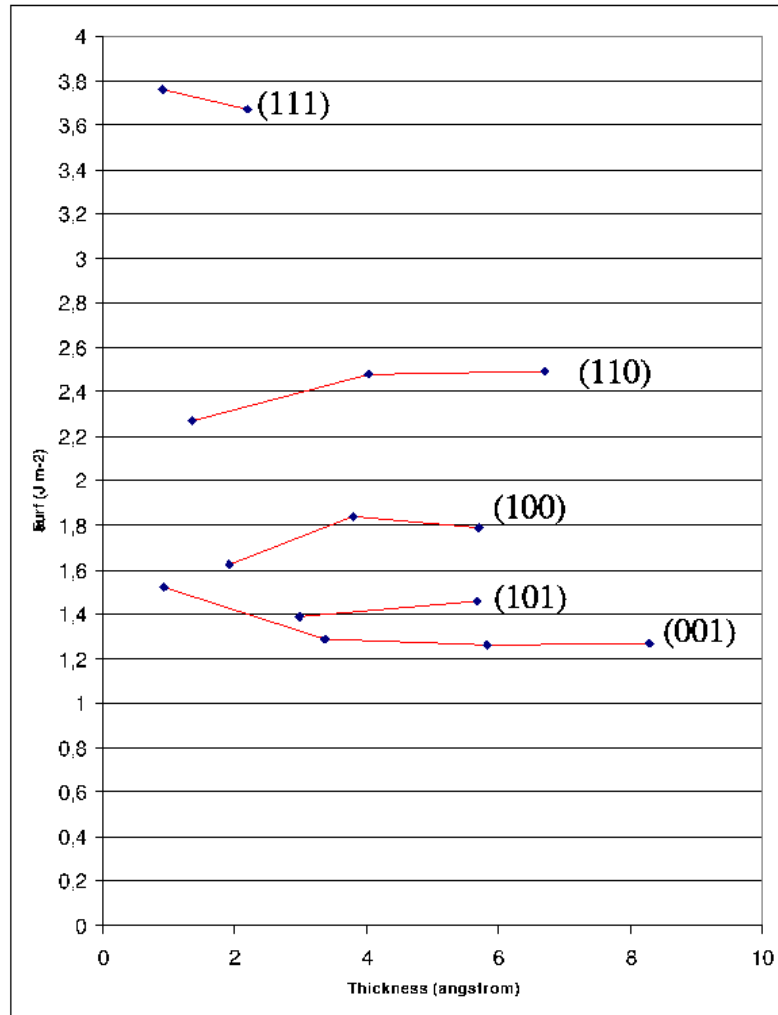




ANATASE B3LYP







Bibliografia

- [1] G. Whitesides. "What will chemistry do in the next twenty years?" *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **29**:1209–1218, 1990.
- [2] A. West. *Solid state chemistry and its applications*. John Wiley & Sons, Chichester, 1984.
- [3] N. Mizumo i M. Misono. "Heterogeneous catalysis." *Chem. Rev.*, **98**:199–217, 1998.
- [4] V. Ponec. "Forty years in CATALYSIS: what have we learned?" *J. Molec. Cat. A*, **133**:221–239, 1998.
- [5] R. Corriu. "Ceramics and nanostructures from molecular precursors." *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**:1376–1398, 2000.
- [6] P. Zhang, V. Crespi, E. Chang, S. Louie, i M. Cohen. "Computational design of direct-band gap semiconductors that lattice-match silicon." *Nature*, **409**:69–71, 2001.
- [7] R. Hoffman. "How chemistry and physics meet in the solid state." *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **26**:846–878, 1987.
- [8] J. Sauer. "Molecular models in ab initio studies of solids and surfaces: from ionic crystals and semiconductors to catalysts." *Chem. Rev.*, **89**:199–255, 1989.
- [9] C. Catlow i G. Price. "Computer modelling of solid-state inorganic materials." *Nature*, **347**:243–248, 1990.
- [10] J. Andzelm, A. Alvarado-Swaisgood, F. Axe, M. Doyle, G. Fitzgerald, C. Freeman, A. Gorman, J. Hill, C. Kolmel, S. Levine, P. Saxe, K. Stark, L. Subramanian, M. van Daelen, E. Wimmer, i J. Newsam. "Heterogeneous catalysis: looking forward with molecular simulation." *Catal. Today*, **50**:451, 1999.

- [11] "Computational transition metal chemistry." *Chem. Rev.*, **100**(2), 2000. volum complet.
- [12] R. Bader. *Atoms in molecules. A quantum theory*. Clarendon Press, Oxford, 1990.
- [13] A. Becke i K. Edgecombe. "A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems." *J. Chem. Phys.*, **92**:5397, 1990.
- [14] B. Silvi i A. Savin. "Classification of chemical bonds based on topological analysis of electron localization function." *Nature*, **371**:683, 1994.
- [15] S. Noury, F. Colonna, A. Savin, i B. Silvi. "Analysis of the delocalization in the topological theory of chemical bond." *Journal of Molecular Structure*, **450**:59 – 68, 1998.
- [16] V. Bonačič-Koutecký, P. Fantucci, i Koutecký. "Quantum chemistry of small clusters of elements of groups Ia, Ib and IIa: fundamental concepts, predictions and interpretation of experiments." *Chem. Rev.*, **91**:1035–1108, 1991.
- [17] E. Canadell i M. Whangbo. "Conceptual aspects of structure-property correlations and electronic instabilities, with applications to low-dimensional transition-metal oxides." *Chem. Rev.*, **91**:965–1034, 1991.
- [18] A. Castleman Jr. "Cluster reactions." *Ann. Rev. of Phys. Chem.*, **45**:685, 1994.
- [19] A. Aguado i J. López. "Structures and stabilities of CaO and MgO clusters and cluster ions: an alternative interpretation of the experimental mass spectra." *J. Phys. Chem. B*, **104**:8398–8405, 2000.
- [20] W. Mackrodt. "Atomistic simulation of the surfaces of oxides." *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **85**:541–554, 1989.
- [21] V. Henrich i P. Cox. *The surface science of metal oxides*. Cambridge University Press, Cambridge, 1994.
- [22] C. Bauschlicher i P. Maitre. "Theoretical study of the first transition row oxides and sulfides." *Theor. Chim. Acta*, **90**:189–203, 1995.
- [23] K. Dyrek i M. Che. "EPR as a tool to investigate the transition metal chemistry on oxide surfaces." *Chem. Rev.*, **97**:305–331, 1997.

- [24] H. Freund. "Adsorption of gases on complex solid surfaces." *Angewandte Chemie*, **36**:452–475, 1997.
- [25] D. Bonnell. "Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of oxide surfaces." *Progress In Surface Science*, **57**:187–252, 1998.
- [26] G. Brown Jr., V. Henrich, W. Casey, D. Clark, C. Eggleston, A. Felmy, D. Goodman, M. Grätzel, G. Maciel, M. McCarthy, K. Neelson, D. Sverjensky, M. Toney, i J. Zachara. "Metal oxide surfaces and their interactions with aqueous solutions and microbial organisms." *Chem. Rev.*, **99**:77–174, 1999.
- [27] R. Enjalbert i J. Galy. "A refinement of the structure of V_2O_5 ." *Acta Cryst.*, **C-42**:1467–1469, 1986.
- [28] J. Kempf, B. Silvi, A. Dietrich, C. Catlow, i B. Maignet. "Theoretical investigations of the electronic properties of vanadium oxides. 1. Pseudopotential periodic Hartree-Fock study of V_2O_5 crystal lattice." *Chem. Mater.*, **5**:641–647, 1993.
- [29] E. Rudnyi, E. Kaibicheva, i L. Sidorov. "Negative ions VO_2^- , VO_3^- , $V_2O_5^-$, $V_3O_8^-$, and $V_4O_{10}^-$ in the vapors of vanadium oxides. Determining enthalpies of formation from equilibrium constants." *J. Chem. Thermodynamics*, **25**:929–947, 1993.
- [30] D. Sayle, D. Gay, A. Rohl, R. Catlow, J. Harding, M. Perrin, i P. Norrier. "Computer modelling of V_2O_5 : surface structures, crystal morphology and ethene sorption." *J. Mater. Chem.*, **6(4)**:653–660, 1996.
- [31] R. Bell, K. Zemski, K. Kerns, H. Deng, i A. Castleman Jr. "Reactivities and collision-induced dissociation of vanadium oxide cluster cation." *J. Phys. Chem. A*, **102**:1733–1742, 1998.
- [32] R. Bell, K. Zemski, i A. Castleman Jr. "Gas-phase chemistry of vanadium oxide cluster cations. 1. reactions with C_2F_6 and CH_3CF_3 ." *J. Phys. Chem. A*, **102**:8293–8299, 1998.
- [33] R. Bell, K. Zemski, i A. Castleman Jr. "Gas-Phase Chemistry of Vanadium Oxide Cluster Cations. 2. Reactions with CH_2F_2 ." *J. Phys. Chem. A*, **103**:2292, 1999.
- [34] R. Bell, K. Zemski, i A. Castleman Jr. "Gas-phase chemistry of vanadium oxide cluster cations 3. Reactions with CCl_4 ." *J. Phys. Chem. A*, **103**:1585–1591, 1999.

- [35] A. Fujishima i K. Honda. "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode." *Nature*, **238**:37, 1972.
- [36] M. Grätzel. "Ultrafast colour displays." *Nature*, **409**:575–576, 2001.
- [37] D. Cahen, G. Hodes, M. Grätzel, J. Guillemoles, i I. Riess. "Nature of photovoltaic action in dye-sensitized solar cells." *J. Phys. Chem. B*, **104**:2053–2059, 2000.
- [38] M. Nazeeruddin, P. Péchi, T. Renouard, S. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Liska, L. Cevey, E. Costa, V. Shklover, L. Spiccia, G. Deacon, C. Bignozzi, i M. Grätzel. "Engineering of efficient panchromatic sensitizers for nanocrystalline TiO₂-based solar cells." *J. Am. Chem. Soc.*, **123**:1613–1624, 2001.
- [39] J. Haines i J. Léger. "X-ray diffraction study of TiO₂ up to 49 GPa." *Physica B*, **192**:233–237, 1993.
- [40] J. Dewhurst i J. Lowther. "High-pressure structural phases of titanium dioxide." *Phys. Rev. B*, **54**:R3673–R3675, 1996.
- [41] T. Arlt, M. Bermejo, M. Blanco, L. Gerward, J. Jiang, J. Olsen, i J. Recio. "High-pressure polymorphs of anatase TiO₂." *Phys. Rev. B*, **61**:14414–14419, 2000.
- [42] M. Amiridis, I. Wachs, G. Deo, J. Jehng, i D. Kim. "Reactivity of V₂O₅ catalysts for the selective catalytic reduction of NO by NH₃: influence of vanadia loading, H₂O, and SO₂." *J. Catal.*, **161**:247–253, 1996.
- [43] F. Gilardoni, J. Weber, i A. Baiker. "Density functional investigation of the mechanism of the selective catalytic reduction of NO by NH₃ over vanadium oxide model clusters." *Int. J. Quantum Chem.*, **61**:683–688, 1997.
- [44] G. Busca, L. Lietti, G. Ramis, i F. Berti. "Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over oxide catalysis: A review." *Appl. Catal. B: environmental*, **18**:1–36, 1998.
- [45] P. Viparelli, P. Ciambelli, L. Lisi, G. Ruoppolo, G. Russo, i J. Volta. "Oxidative dehydrogenation of propane over vanadium and niobium oxides supported catalysts." *Appl. Catal. A*, **184**:291–301, 1999.

- [46] J. Védrine. “General conclusions: main description of the V_2O_5 - WO_3/TiO_2 EUROCAT oxide SCR standard catalysts and of their support.” *Catal. Today*, **56**:455–460, 2000.
- [47] E. Solomon, P. Jones, i J. May. “Electronic structures of active sites on metal oxide surfaces: definition of the Cu/ZnO methanol synthesis catalyst by photoelectron spectroscopy.” *Chem. Rev.*, **93**:2623–2644, 1993.
- [48] K. Ihokura i J. Watson. *The stannic oxide gas sensor. Principles and applications*. CRC Press, Boca Ratón, 1994.
- [49] M. Calatayud, A. Beltran, J. Andrés, i B. Silvi. “A theoretical study on the structure, energetics and bonding of VO_x^+ and VO_x ($x=1-4$) systems.” *Chem. Phys. Lett.*, **333**:493–503, 2001.
- [50] M. Calatayud, J. Andrés, A. Beltrán, i B. Silvi. “The hierarchy of localization basins: a tool for the understanding of chemical bonding exemplified by the analysis of the VO_x and VO_x^+ ($x=1-4$) systems.” *Theor. Chem. Acc.*, **105**:299–308, 2001.
- [51] M. Calatayud, A. Beltrán, i J. Andrés. “A systematic density functional theory study of $V_xO_y^+$ and V_xO_y ($x=2-4, y=2-10$) systems.” *sotmés J. Phys. Chem A*.
- [52] M. Calatayud, S. Berski, A. Beltran, i J. Andrés. “An AIM and ELF study of the interaction between O_2 and $V_xO_y^+/V_xO_y$ ($x=1-2, y=1-7$) clusters.” *sotmés J. Comput. Chem*.
- [53] M. Calatayud, J. Andrés, i A. Beltran. “A theoretical analysis of adsorption and dissociation of CH_3OH on stoichiometric SnO_2 (110) surface.” *Surf. Sci.*, **430**:213–222, 1999.
- [54] F. Sensato, E. Longo, J. Sambrano, M. Calatayud, A. Beltran, i J. Andrés. “Periodic study on the structural and electronic properties of bulk, stoichiometric and reduced SnO_2 (110) surfaces and their interaction with O_2 .” *sotmés Surf. Sci*.
- [55] A. Beltran, J. Andrés, M. Calatayud, i J. Martins. “Theoretical study of $ZnO(10\bar{1}0)$ and $Cu/ZnO(10\bar{1}0)$ surfaces.” *Surf. Sci.*, **338**:224–230, 2001.
- [56] M. Calatayud, P. Mori-Sánchez, A. Beltrán, A. Martín-Pendás, E. Francisco, J. Andrés, i J. Recio. “Quantum-mechanical analysis of anatase TiO_2 equation of state.” *sotmés Phys. Rev. B*.

- [57] A. Beltran, J. Sambrano, M. Calatayud, F. Sensato, i J. Andrés. "Static simulation of bulk and selected surfaces of anatase TiO_2 ." *acceptat Surf. Sci.*
- [58] F. Cotton i G. Wilkinson. *Advanced Inorganic Chemistry*. John Wiley & Sons, New York etc., 1988.
- [59] D. Shriver, H. Kaesz, i R. Adams. *The chemistry of metal cluster complexes*. VCH, New York, 1990.
- [60] D. Shriver, P. Atkins, i C. Langford. *Inorganic chemistry*. Oxford University Press, Oxford, 1994.
- [61] P. Schleyer, editor. *Encyclopedia of computational chemistry*. Wiley, Chichester, 1998.
- [62] J. Miller, editor. *Laser ablation- Principles and Applications*, tomo 28 de *Springer Series in Material Science*. Springer, Berlin, 1994.
- [63] G. Dietrich, K. Dasgupta, S. Kuznetsov, K. Lützenkirchen, L. Schweikhard, i J. Ziegler. "Chemisorption of hydrogen on charged vanadium clusters." *Int. J. of Mass Spectrometry and Ion Processes*, **157/158**:319–328, 1996.
- [64] S. Bililign, C. Feigerle, i J. Miller. "Inverse laser ablation: formation and chemistry of nanoparticles from gaseous precursors." *Appl. Surf. Sci.*, **127-129**:344–349, 1998.
- [65] N. Saito, K. Koyama, i M. Tanimoto. "The stability of multiply charged vanadium, niobium and tantalum clusters." *Chem. Phys. Lett.*, **300**:262–268, 1999.
- [66] E. Fialko, A. Kikhtenko, V. Goncharov, i K. Zamaraev. "Molybdenum oxide cluster ions in the gas phase: structure and reactivity with small molecules." *J. Phys. Chem. A*, **101**:8607–8613, 1997.
- [67] J. Persson, M. Andersson, L. Holmgren, T. Aklint, i A. Rosén. "Ionization potentials of oxidized copper clusters." *Chem. Phys. Lett.*, **271**:61–66, 1997.
- [68] M. Zhou i L. Andrews. "Reactions of laser-ablated niobium and tantalum atoms with oxygen molecules: infrared spectra of niobium and tantalum oxides, anions and cations." *J. Phys. Chem. A*, **102**:8252–8260, 1998.

- [69] K. Kerns, B. Guo, H. Deng, i A. Jr. "Collision-induced dissociation of vanadium-carbon cluster cations." *J. Phys. Chem.*, **100**:16817–16821, 1996.
- [70] C. Ding, Y. Yu, R. Jensen, W. Balfour, i C. Qian. "Transition metal-chlorine anions and cations: monomers, clusters and periodic trends." *Chem. Phys. Lett.*, **331**:163–169, 2000.
- [71] P. Alvarado, J. Dorantes-Dávila, i H. Dreyssé. "Structural effects on the magnetism of small vanadium clusters." *Phys. Rev. B*, **50**:1039–1045, 1994.
- [72] P. Calaminici, A. Koster, N. Russo, i D. Salahub. "A density functional study of small copper clusters: Cu_n ($n \leq 5$)." *J. Chem. Phys.*, **105**:9546–9556, 1996.
- [73] H. von Schnering, M. Somer, M. Kaupp, W. Carrillo-Cabrera, M. Baitinger, A. Schmeding, i Y. Grin. "The cluster anion Si_9^{4-} ." *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**:2359–2361, 1998.
- [74] J. Sambrano, J. Andrés, A. Beltrán, F. Sensato, i E. Longo. "Theoretical study of the structure and stability of Nb_xO_y and Nb_xO_y^+ ($x = 1 - 3$); $y = 2 - 5, 7, 8$) clusters." *Chem. Phys. Lett.*, **287**:620–626, 1998.
- [75] S. Veliah, K. Xiang, R. Pandey, J. Recio, i J. Newsam. "Density functional study of chromium oxide clusters: structures, bonding, vibrations, and stability." *J. Phys. Chem. B*, **102**:1126–1135, 1998.
- [76] S. Nayak i P. Jena. "Equilibrium geometry, stability, and magnetic properties of small MnO clusters." *J. Am. Chem. Soc.*, **121**:644–652, 1999.
- [77] G. Gutsev, B. Rao, i P. Jena. "Systematic study of oxo, peroxy, and superoxy isomers of 3d-metal dioxides and their anions." *J. Phys. Chem. A*, **104**:11961–11971, 2000.
- [78] K. Kim, B. Lee, i s. Lee. "Structures and spectroscopic properties of SCnS ($n=2-6$): density functional theory study." *Chem. Phys. Lett.*, **297**:65–71, 1998.
- [79] R. Sumathi i M. Hendrickx. "Density functional study on the structures and energies of the Ti_2C_2 cluster." *J. Phys. Chem. A*, **103**:585–591, 1999.

- [80] C. Ashman, S. Khanna, i M. Pederson. "Reactivity of Al_nC clusters with oxygen: search for new magic clusters." *Chem. Phys. Lett.*, **324**:137–142, 2000.
- [81] C. Rao, editor. *New directions in solid state chemistry structure, synthesis, properties, reactivity and materials design*. Cambridge University Press, Cambridge, 1998.
- [82] C. Kittel. *Introduction to solid state physics*. John Wiley & Sons, New York, 1996.
- [83] S. Elliot. *The physics and chemistry of solids*. John Wiley & Sons, Chichester, 1998.
- [84] B. Hyde i S. Andersson. *Inorganic crystal structures*. John Wiley & Sons, New York, 1989.
- [85] A. Wold i K. Dwight. *Solid state chemistry. Synthesis, structure, and properties of selected oxides and sulfides*. Chapman & Hall, London, 1993.
- [86] D. Viterbo. *Quantum-mechanical ab initio calculation of the properties of crystalline materials*, capítol 1. Crystal lattices and crystal symmetry. Springer, Berlin, 1996.
- [87] P. Cox. *The electronic structure and chemistry of solids*. Oxford Science Publications, Oxford, 1987.
- [88] J. Burdett. *Chemical bonding in solids*. Oxford University Press, 1995.
- [89] D. Pettifor. *Bonding and structure of molecules and solids*. Oxford Science Publications, Oxford, 1995.
- [90] R. Lerner i G. Trigg, editors. *Encyclopedia of physics*. VCH, New York, 2^a edició, 1991.
- [91] R. Borg i G. Dienes. *The physical chemistry of solids*, capítol 2. Thermodynamic equations of state. Academic Press, San Diego, 1992.
- [92] P. Vinet, J. Rose, J. Ferrante, i J. Smith. "Universal features of the equation of state of solids." *J. Phys: Condens. Matt.*, **1**:1941, 1989.
- [93] F. Birch. *J. Geophys. Res.*, **83**:1257, 1978.
- [94] A. Martín Pendás, A. Costales, M. Blanco, J. Recio, i V. Luaña. "Local compressibilities in crystals." *Phys. Rev. B*, **62**:13970, 2000.

- [95] A. Adamson i A. Gast. *Physical Chemistry of Surfaces*. John Wiley & Sons, New York, 1997.
- [96] J. Vickerman, editor. *Surface Analysis. The principal techniques*. Clarendon Press, Oxford, 1997.
- [97] R. Masel. *Principles of adsorption and reaction on solid surfaces*. John Wiley & Sons, New York, 1996.
- [98] G. Somorjai. *Introduction to surface chemistry and catalysis*. John Wiley & Sons, New York, 1994.
- [99] G. Somorjai. *Introduction to surface chemistry and catalysis*, capítol 1.4 Definition of surface thermodynamic functions. John Wiley & Sons, New York, 1994.
- [100] V. Henrich i P. Cox. *The surface science of metal oxides*, capítol 7. Interfaces of metal oxides with metals and other oxides. Cambridge University Press, Cambridge, 1994.
- [101] C. Minot i A. Markovits. "Introduction to theoretical approaches to chemisorption." *J. Molec. Struct. (Theochem)*, **424**:119, 1998.
- [102] R. Evarestov i V. Veryazov. *Quantum mechanical cluster calculations in solid state studies*, capítol Use of the cyclic cluster in the description of local properties of composite crystalline oxides. World scientific, Singapore, 1992.
- [103] P. Bagus i F. Illas. *Encyclopedia of Computational Chemistry*, tomo 4, capítol Surface chemical bond, pàgs. 2870–2887. John Wiley & Sons, Chichester, 1998.
- [104] R. Grimes, C. Catlow, i A. Shluger, editors. *Quantum mechanical cluster calculations in solid state studies*. World Scientific, Singapore, 1992.
- [105] G. Pacchioni, P. Bagus, i F. Parmigiani, editors. *Cluster models for surface and bulk phenomena*. Plenum Press, New York, 1992.
- [106] X. Lü, X. Xu, N. Wang, Q. Zhang, M. Ehara, i H. Nakatsuji. "Cluster modeling of metal oxides: how to cut out a cluster?" *Chem. Phys. Lett.*, **291**:445–452, 1998.

- [107] Z. Barandiarán i L. Seijo. “The ab initio model potential representation of the crystalline environment-theoretical study of the local distortion on NaCl-Cu⁺.” *J. Chem. Phys.*, **89**:5739, 1988.
- [108] V. Luaña, M. Flórez, E. Francisco, A. Pendás, J. Recio, M. Bermejo, i L. Pueyo. *Cluster models for surface and bulk phenomena*, capítol Quantum-mechanical cluster calculations of solids: the ab initio perturbed ion method, pàgs. 605–618. NATO ASI. Plenum Press, New York, 1992.
- [109] V. Luaña i L. Pueyo. “Simulation of ionic crystals: the ab initio perturbed-ion method and application to alkali hydrides and halides.” *Phys. Rev. B*, **41**:3800–3814, 1990.
- [110] V. Luaña, J. Recio, i L. Pueyo. “Quantum-mechanical description of ions in crystals: electronic structure of magnesium oxide.” *Phys. Rev. B*, **42**:1791, 1990.
- [111] A. Beltran Flors. *Estudios teóricos de estructuras iónicas. Representación clásica y cuántica*. Tesi Doctoral, Universitat Jaume I, Castelló de La Plana, 1993.
- [112] C. Pisani, editor. *Quantum-mechanical ab-initio calculation of the properties of crystalline materials*, tomo 67. Springer-Verlag, Heidelberg, 1996.
- [113] C. Pisani, R. Dovesi, i C. Roetti. *Hartree-Fock ab initio treatment of crystalline systems*. Springer-Verlag, Berlin, 1988.
- [114] M. Cohen. “Density Functional Theory and pseudopotentials: a panacea for calculating properties of materials.” *Int. J. Quantum Chem.*, **61**:603–611, 1997.
- [115] C. Pisani. “Software for quantum-mechanical simulation of the properties of crystalline materials: state of the art and prospects.” *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **463**:125–137, 1999.
- [116] A. Hinchliffe. *Computational quantum chemistry*. John Wiley & Sons, Chichester, 1989.
- [117] A. Szabo i N. Ostlund. *Modern quantum chemistry*. Dover, New York, 1989.
- [118] J. Foresman i A. Frisch. *Exploring chemistry with electronic structure methods*. Gaussian, Inc., Pittsburg, 2^a edició, 1993.

- [119] J. André, D. Mosley, M. André, B. Champagne, E. Clementi, J. Fripiat, L. Leherte, L. Pisani, D. Vercauteren, i M. Vracko. *Exploring aspects of computational chemistry*. Sciences de la matière. Presses universitaires de Namur, Namur, 1997.
- [120] D. Cook. *Handbook of computational quantum chemistry*. Oxford Science Publications, Oxford, 1998.
- [121] F. Jensen. *An Introduction to computational chemistry*. John Wiley & Sons, New York, 1999.
- [122] D. Hartree. *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **24**:89, 1928.
- [123] V. Fock. *Z. Phys.*, **61**:126, 1930.
- [124] W. Hehre, R. Stewart, i J. Pople. "Self-consistent molecular-orbital methods. I. Use of gaussian expansions of Slater-type atomic orbitals." *J. Chem. Phys.*, **51**:2657, 1969.
- [125] V. Rassolov, J. Pople, M. Ratner, i T. Windus. "6-31G* basis set for atoms K through Zn." *J. Phys. Chem.*, **109**:1223–1229, 1998.
- [126] M. Frisch, G. Trucks, H. Schlegel, P. Gill, B. Johnson, M. Robb, J. Cheeseman, T. Keith, G. Peterson, J. Montgomery, K. Raghavachari, M. Al-Laham, V. Zakrzewski, J. Ortiz, J. Foresman, J. Cioslowski, B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Peng, P. Ayala, W. Chen, M. Wong, J. Andres, E. Replogle, R. Gomperts, R. Martin, D. Fox, J. Binkley, D. Defrees, J. Baker, J. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, i J. Pople. *GAUSSIAN94, Revision B1*. Gaussian, Inc., Pittsburg PA, 1995.
- [127] J. Labanowski. "Simplified introduction to ab initio basis sets. Terms and notation." Ohio Supercomputer Center.
- [128] J. Seminario i P. Politzer, editors. *Modern density functional theory*. Elsevier, Amsterdam, 1995.
- [129] J. Labanowski i J. Andzelm, editors. *Density functional methods in chemistry*. Springer-Verlag, New York, 1991.
- [130] R. Parr i W. Yang. *Density-functional theory of atoms and molecules*. Oxford University Press, New York, 1989.
- [131] P. Hohenberg i W. Kohn. "The inhomogeneous electron gas." *Phys. Rev. B*, **136**:864, 1964.

- [132] W. Kohn i L. Sham. "Self-consistent equations including exchange and correlation effects." *Phys. Rev. A*, **140**:1133, 1965.
- [133] J. Perdew, J. Chevary, S. Vosko, K. Jackson, M. Penderson, D. Singh, i C. Fiolhais. *Phys. Rev. B*, **46**:6671–6687, 1992.
- [134] S. Vosko, L. Wilk, i M. Nusair. "Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculation: a critical analysis." *Can. J. Phys.*, **58**:1200–1211, 1980.
- [135] A. Becke. "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior." *Phys. Rev. A*, **38**:3098–3100, 1988.
- [136] C. Lee, R. Yang, i R. Parr. "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density." *Phys. Rev. B*, **37**:785–789, 1988.
- [137] A. Becke. "Density Functional thermochemistry. III. The role of exact exchange." *J. Chem. Phys.*, **98**:5648–5652, 1993.
- [138] J. Gale. "Semi-empirical methods as a tool in solid state chemistry." *Faraday Discuss.*, **106**:219, 1997.
- [139] B. Dunlap. "Accurate density functional calculations on large systems." *Int. J. Quantum Chem.*, **58**:123–132, 1996.
- [140] C. Pisani, R. Dovesi, i C. Roetti. *Hartree-Fock ab initio treatment of crystalline systems*, capitol 1. Different approaches to the study of the electronic properties of periodic systems. Springer-Verlag, 1988.
- [141] C. Catlow, J. Gale, i R. Grimes. "Recent computational studies in solid state chemistry." *J. Solid State Chem.*, **106**:13–26, 1993.
- [142] C. Catlow, R. Bell, i J. Gale. "Computer modelling as a technique in materials chemistry." *J. Mater. Chem.*, **4**:781, 1994.
- [143] Y. Kawazoe. "How well can physical, chemical and mechanical properties of materials be predicted by ab initio techniques?" *Mater. Design*, **106**:61, 2001.
- [144] C. Kittel. *Quantum theory of solids*. John Wiley & Sons, 1987.
- [145] R. Borg i G. Dienes. *The physical chemistry of solids*. Academic Press, San Diego, 1992.

- [146] C. Bradley i A. Cracknell. *The mathematical theory of symmetry in solids*. Clarendon Press, Oxford, 1972.
- [147] J. Andrés i J. Beltran, editors. *Química teórica y computacional*. Publicacions de la Universitat Jaume I, Castelló de La Plana, 2000.
- [148] C. Pisani. *Quantum-mechanical ab initio calculation of the properties of crystalline materials*, capítol 2. Ab initio treatment of periodic systems. Springer, Berlin, 1996.
- [149] P. Fulde. *Electron correlations in molecules and solids*, tomo 100 de *Solid-State Sciences*. Springer, Berlin, 1993.
- [150] N. Bacalis, K. Blathras, P. Thomaides, i D. Papaconstantopoulos. "Various approximations made in augmented-plane wave calculations." *Phys. Rev. B*, **32**:4849–4856, 1985.
- [151] S. Huzinaga. *Gaussian basis sets for molecular calculations*. Elsevier, Amsterdam, 1984.
- [152] S. Boys i F. Bernardi. "Calculation of small molecular interactions by differences of separate total energies- some procedures with reduced errors." *Molec. Phys.*, **19**:553, 1970.
- [153] E. Davidson i E. Feller. "Basis set selection for molecular calculation." *Chem. Rev.*, **86**:681, 1986.
- [154] Y. Boutellier, C. Mijoule, M. Nizam, J. Barthelat, J. Daudey, M. Pellissier, i B. Silvi. "Extended gaussian-type valence basis sets for calculations involving non empirical core pseudopotentials." *Molec. Phys.*, **65**:295–312, 1988.
- [155] P. Hay i W. Wadt. "Ab initio core potentials for molecular calculations—potentials for the transition metal atoms Sc to Hg." *J. Chem. Phys.*, **82**:270, 1985.
- [156] P. Durand i J. Barthelat. "Theoretical method to determine atomic pseudopotential for electronic structure calculations of molecules and solids." *Theoret. Chim. Acta*, **38**:283, 1975.
- [157] G. Bachelet, D. Hamann, i M. Schlüter. "Pseudopotentials that work – from H to Pu." *Phys. Rev. B*, **26**:4199, 1982.
- [158] D. Vanderbilt. "Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism." *Phys. Rev. B*, **41**:7892, 1990.

- [159] H. Monkhorst i J. Pack. "Special points for Brillouin-zone integrations." *Phys. Rev. B*, **13**:5188, 1976.
- [160] G. Lewis. *Valence and the structure of atoms and molecules*. Dover, New York, 1966.
- [161] I. Mayer. "Towards a chemical Hamiltonian." *Int. J. Quantum Chem.*, **23**:341, 1983.
- [162] P. Löwdin. *Adv. Quantum Chem.*, **5**:185, 1970.
- [163] A. Reed, R. Weinstock, i F. Weinhold. "Natural population analysis." *J. Chem. Phys.*, **83**:735, 1975.
- [164] A. Reed, L. Curtiss, i F. Weinhold. "Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint." *Chem. Rev.*, **88**:899, 1988.
- [165] F. Fuster. *Caractérisation des sites réactifs à partir de l'analyse topologique de fonctions locales*. Tesi Doctoral, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 1999.
- [166] R. McWeeny. *Methods of molecular quantum mechanics*. Academic Press, London, 1992.
- [167] R. Abraham i J. Marsden. *Foundations of mechanics. A mathematical exposition of classical mechanics with an introduction to the qualitative theory of dynamical systems and applications to the three-body problem*. Reading, Mass.: Benjamin, Cummings, 2^a edició, 1978.
- [168] R. Abraham i C. Shaw. *Dynamics. The geometry of behavior*. Addison-Wesley, Redwood City, 2^a edició, 1992.
- [169] R. Bader. "A quantum theory of molecular structure and its applications." *Chem. Rev.*, **91**:893–928, 1991.
- [170] P. McDougall i R. Bader. "Atomic properties and the reactivity of carbenes." *Can. J. Chem.*, **64**:1496–1508, 1986.
- [171] X. Fradera, M. Austen, i F. Bader. "The Lewis model and beyond." *J. Phys. Chem. A*, **103**:304–314, 1999.
- [172] M. Costales Castro. *Topología de la densidad electrónica en cristales. Una teoría cuántica del enlace cristalino*. Tesi Doctoral, Universidad de Oviedo, Oviedo, 1998.

- [173] A. Martín Pendás, A. Costales, i V. Luaña. "Ions in crystals: the topology of the electron density in ionic materials. I. Fundamentals." *Phys. Rev. B*, **55**:4275–4284, 1997.
- [174] P. Zou i R. Bader. "A topological definition of a Wigner-Seitz cell and the atomic scattering factor." *Acta Cryst. A*, **50**:714–725, 1994.
- [175] C. von Weizsäcker. *Z. Phys.*, **96**:431, 1935.
- [176] X. Krokidis, S. Noury, i B. Silvi. "Characterization of elementary chemical processes by catastrophe theory." *J. Phys. Chem.*, **101**:7277–7282, 1997.
- [177] E. Pepke, J. Murray, J. Lyons, i T. Hwu. "SciAn." Supercomputer computations research institute, Florida (USA).
- [178] I. Fourré, B. Silvi, P. Chaquin, i A. Sevin. "An ELF comparative study of ground state, triplet state, radical anion and cation in model carbonyl and imine compounds." *J. Comp. Chem.*, **20**:897–910, 1999.
- [179] N. Werstiuk, H. Muchall, i S. Noury. "An electron localization function (ELF) study of the 2-norbornyl cation." *J. Phys. Chem. A*, **104**:11601–11605, 2000.
- [180] A. Savin, B. Silvi, i F. Colonna. "Topological analysis of the electron localization function applied to de-localized bonds." *Can. J. Chem.*, **74**:1088, 1996.
- [181] X. Krokidis, B. Silvi, i M. Alikhani. "Topological characterization of the isomerization mechanism in XNO (X=H, Cl)." *Chem. Phys. Lett.*, **292**:35–45, 1998.
- [182] S. Berski i Z. Latajka. "Periodic Hartree-Fock study of (HF) infinity chain." *J. Molec. Str.*, **389**:147, 1997.
- [183] M. Biczysko i Z. Latajka. "Influence of water molecules on the proton position in H₃-HX (X=F, Cl, Br) complexes." *Chem. Phys. Lett.*, **313**:366, 1999.
- [184] J. Dobado i J. Molina. "Adenine-hydrogen peroxide system: DFT and MP2 investigation." *J. Phys. Chem. A*, **103**:4755–4761, 1999.
- [185] D. Chesnut. "An electron localization function study of the lone pair." *J. Phys. Chem. A*, **104**:11644–11650, 2000.

- [186] F. Fuster, A. Sevin, i B. Silvi. "Topological analysis of the electron localization function (ELF) applied to the electrophilic aromatic substitution." *J. Phys. Chem. A*, **104**, 2000.
- [187] F. Fuster, A. Sevin, i B. Silvi. "Determination of substitutional sites in heterocycles from the topological analysis of the electron localization function (ELF)." *J. Comput. Chem.*, **21**:509–514, 2000.
- [188] E. Chamorro, J. Santos, B. Gómez, i R. Contreras. "Topological analysis of the electron localization function applied to the study of the [1, 3] sigmatropic shift of fluorine in 3-fluorpropene." *J. Chem. Phys.*, **114**:23–34, 2001.
- [189] A. Beltran, J. Andrés, S. Noury, i B. Silvi. "Structure and bonding of chlorine oxides and peroxides: ClO_x , ClO_x^- ($x=1-4$) and Cl_2O_x ($x=1-8$)." *J. Phys. Chem. A*, **103**:3078, 1999.
- [190] M. Alikhani, Y. Boutellier, i B. Silvi. "Bonding, electronic and vibrational analysis of the $\text{Al-C}_2\text{H}_4$ complex using density functional theory and topological method (ELF)." *J. Phys. Chem.*, **100**:16092–16097, 1996.
- [191] L. Jouber, G. Picard, B. Silvi, i F. Fuster. "Electron Localization Function view of bonding in selected Aluminium Fluoride molecules." *J. Molec. Struct. (Theochem)*, **463**:75–80, 1999.
- [192] S. Berski, B. Silvi, J. Lundell, S. Noury, i Z. Latajka. *New trends in quantum systems in chemistry and physics*, tomo 1, capítol The nature of binding in HRgY ($\text{Rg} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$; $\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}$) compounds based on the topological analysis of the electron localization function (ELF), pàgs. 259–279. Kluwer Academic Publishers, 2001.
- [193] S. Berski, Z. Latajka, i J. Lundell. "Electron localization function of the nature of binding in neutral rare-gas containing hydrides: HKrCN , HKrNC , HXeCN , HXeOH , and HXeSH ." *J. Chem. Phys.*, **114**:4349, 2001.
- [194] R. Llusar, A. Beltran, J. Andres, B. Silvi, i A. Savin. "Pseudopotential periodic Hartree-Fock study of K_8In_1 and Rb_8In_1 systems." *J. Phys. Chem.*, **99**:12483–12487, 1995.
- [195] J. Molina-Molina, J. Dobado, G. Heard, R. Bader, i M. Sundberg. "Recongnizing a triple bond between main group atoms." *Ther. Chem. Acc.*, **105**:365–373, 2001.

- [196] J. Dobado, J. Molina Molina, R. Uggla, i M. Sundberg. "Multiple bonding in four-coordinated titanium (IV) compounds." *Inorg. Chem.*, **39**:2831–2836, 2000.
- [197] J. Burdett i A. McCormick. "Electron localization in molecules and solids: the meaning of ELF." *J. Phys. Chem. A*, **102**:6366–6372, 1998.
- [198] B. Silvi i C. Gatti. "Direct space representation of the metallic bond." *J. Phys. Chem. A*, **104**:947, 2000.
- [199] M. Frisch, G. Trucks, H. Schlegel, G. Scuseria, M. Robb, J. Cheeseman, V. Zakrzewski, J. Montgomery, R. Stratmann, J. Burant, S. Dapprich, J. Millam, A. Daniels, K. Kudin, M. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. Petersson, P. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. Malick, A. Rabuck, K. Raghavachari, J. Foresman, J. Cioslowski, J. Ortiz, B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. Martin, D. Fox, T. Keith, M. Al-Laham, C. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. . Gill, B. Johnson, W. Chen, M. Wong, J. Andres, M. Head-Gordon, E. Replogle, i J. Pople. *Gaussian98 (Revision A.1)*. Gaussian, Inc., Pittsburg PA, 1998.
- [200] C. Roothan. "New developements in molecular orbital theory." *Rev. Mod. Phys.*, **23**:69, 1951.
- [201] J. Pople i R. Nesbet. "Self-consistent orbitals for radicals." *J. Chem. Phys.*, **22**:571–574, 1959.
- [202] R. Seeger i J. Pople. "Self-consistent molecular orbital methods. XVIII. Constraints and stability in Hartree-Fock theory." *J. Chem. Phys.*, **66**, 1977.
- [203] R. Bauernschmitt i R. Ahlich. "Stability analysis for solutions of the closed-shell Kohn-Sham equation." *J. Chem. Phys.*, **104**:9047, 1996.
- [204] C. Peng, P. Ayala, H. Schlegel, i M. Frisch. "Using redundant internal coordinates to optimize geometries and transition states." *J. Comp. Chem.*, **17**:49, 1996.
- [205] Y. Yamaguchi, M. Frish, J. Gaw, H. Schaefer III, i J. Binkley. "Analytic computation and basis set dependence of intensities of infrared spectra." *J. Chem. Phys.*, **84**:2262–2278, 1986.

- [206] R. Mulliken. "Electronic populations analysis on LCAO-MO molecular wave functions." *J. Chem. Phys.*, **23**:1833, 1955.
- [207] R. Dovesi, V. Saunders, C. Roetti, M. Causà, N. Harrison, R. Orlando, i E. Aprà. *CRYSTAL95 User's Manual*. University of Torino, Torino, 1996.
- [208] V. Saunders, R. Dovesi, C. Roetti, M. Causà, N. Harrison, R. Orlando, i C. Zicovich-Wilson. *CRYSTAL98 User's Manual*. University of Torino, Torino, 1998.
- [209] S. Noury, X. Krokidis, F. Fuster, i B. Silvi. "Topmod Package.", 1997.
- [210] S. Noury, X. Krokidis, F. Fuster, i B. Silvi. "Computational tools for the electron localization function topological analysis." *Computers & Chemistry*, **23**:597–604, 1999.
- [211] A. Martín Pendás i V. Luaña. "The critic program.", 1995. Universidad de Oviedo.
- [212] T. Kojalj i M. Causa. "XCrysDen-a new program for displaying crystalline structures and electron densities." *J. Mol. Graphics Modelling*, **17**:176–179, 1999.
- [213] "GaussView 1.0.", 1997. Gaussian, Inc.
- [214] "Xmol.", 1993. Minnesota Supercomputer Center, Inc.
- [215] "CrystalMaker 7.0.1."
- [216] N. Müller. "Ball & Stick.", 1997. Johannes Kepler University, Linz.
- [217] "Chemdraw 4.5.", 1997. CambridgeSoft Corporation.
- [218] S. Sutanthavibul. "Xfig 3.2.", 2000.
- [219] S. Kimball i P. Mattis. "Gimp 1.0.4." <http://www.gimp.org>.
- [220] V. Luaña. *The TESSEL 2.0 program*. Universidad de Oviedo, 1996. Disponible en <http://www.uniovi.es/quimica.fisica/qcg/programs/tessel.html>.
- [221] S. Anger, D. Bayer, C. Cason, C. Dailey, A. Dilger, S. Demlow, A. Enzmann, D. Farmer, T. Wegner, i C. Young. *Persistence of Vision raytracer, POVRay, versions 2.2 i 3.0*, 1993-97. disponible en <http://www.povray.org>.

- [222] S. Kooi i A. Castleman. "Photofragmentation of vanadium oxide cations." *J. Phys. Chem.*, **103**:5671–5674, 1999.
- [223] L. Knight, R. Babb, M. Ray, T. III, L. Russon, R. Dailey, i E. Davidson. "An electron spin resonance investigation of vanadium dioxide ($^{51}\text{V}^{16}\text{O}_2$ and $^{51}\text{V}^{17}\text{O}_2$) and $^{51}\text{V}^{17}\text{O}$ in neon matrices with preliminary assignments for VO_3 and V_2^+ : comparison with *ab initio* theoretical calculations." *J. Chem. Phys.*, **105**:10237–10250, 1996.
- [224] G. Chertihin, W. Bare, i L. Andrews. "Reactions of laser-ablated vanadium atoms with dioxygen. Infrared spectra of VO , VO_2 , OOVO_2 , and V_2O_2 in solid argon." *J. Phys. Chem. A*, **101**:5090–5096, 1997.
- [225] S. Vyboischikov i J. Sauer. "Gas-phase vanadium oxide anions: structure and detachment energies from density functional calculations." *J. Phys. Chem. A*, **104**:10913–10922, 2000.
- [226] I. Bytheway i M. Wong. "The prediction of vibrational frequencies of inorganic molecules using density functional theory." *Chem. Phys. Lett.*, **282**:219–226, 1998.
- [227] K. Huber i G. Herzberg. *Constants of diatomic molecules*. Van Nostrand Reinhold, New York, 1979.
- [228] J. Haber, M. Witko, i R. Tokarz. "Vanadium pentoxide I. Structure and properties." *Applied Catalysis A: General*, **157**:3–22, 1997.
- [229] A. Gutiérrez-Sosa, S. Crook, S. Haq, R. Lindsay, A. Ludviksson, S. Parker, C. Campbell, i G. Thornton. "Influence of Cu overlayers on the interaction of CO and CO_2 with $\text{ZnO}(000\bar{1})\text{-O}$." *Faraday Discuss.*, **105**:355–368, 1996.
- [230] L. Kau, K. Hodgson, i E. Solomon. "X-ray absorption edge and EXAFS study of the copper sites in ZnO methanol synthesis catalysts." *J. Am. Chem. Soc.*, **111**:7103–7109, 1989.
- [231] S. Fu i G. Somorjai. "Roles of chemisorbed oxygen and zinc oxide islands on $\text{Cu}(110)$ surfaces for methanol decomposition." *J. Phys. Chem.*, **96**:4542–4549, 1992.
- [232] P. Jones, J. May, J. Reitz, i E. Solomon. "Electron spectroscopic studies of CH_3OH chemisorption on Cu_2O and ZnO single-crystal surfaces: methoxide bonding and reactivity related to methanol synthesis." *J. Am. Chem. Soc.*, **120**:1506–1516, 1998.

- [233] A. Wander i N. Harrison. "An ab initio study of ZnO (10 $\bar{1}$ 0)." *Surf. Sci.*, **457**:L342–L346, 2000.
- [234] M. Casarin, C. Maccato, i A. Vittadini. "Theoretical investigation of the chemisorption of H₂ and CO on the ZnO(10 $\bar{1}$ 0) surface." *Inorg. Chem.*, **37**:5482–5490, 1998.
- [235] M. Casarin, C. Maccato, i A. Vittadini. "A comparative study of the NH₃ chemisorption on ZnO(10 $\bar{1}$ 0) and Cu₂O(111) non-polar surfaces." *Chem. Phys. Lett.*, **300**:403–408, 1999.
- [236] Y. Morikawa, K. Iwata, J. Nakamura, T. Fujitani, i K. Terakura. "Ab initio study of surface structural changes during methanol synthesis over Zn/Cu(111)." *Chem. Phys. Lett.*, **304**:91–97, 1999.
- [237] J. Lopes Martins, E. Longo, C. Taft, i J. Andrés. "Ab initio and semiempirical MO studies using large cluster models of CO and H₂ adsorption and dissociation on ZnO surfaces with the formation of ZnH and OH species." *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **397**:147–157, 1997.
- [238] J. Themlin, R. Sporcken, J. Darville, R. Caudano, J. Gilles, i R. Johnson. "Resonant-photoemission study of SnO₂: cationic origin of the defect band-gap states." *Phys. Rev. B*, **42**:11914–11925, 1990.
- [239] G. Shen, R. Casanova, i G. Thornton. "Interaction of O₂ with SnO₂ (110) 1×1 and 4×4." *Vacuum*, **43**:1129, 1992.
- [240] V. Gercher, D. Cox, i J. Themlin. "Oxygen-vacancy-controlled chemistry on a metal oxide surface: methanol dissociation and oxidation on SnO₂(110)." *Surf. Sci.*, **306**:279–293, 1994.
- [241] T. Kawabe, K. Tabata, E. Suzuki, i Y. Nagasawa. "Methanol adsorption on an oxidized and a reduced SnO₂ thin film." *Surf. Sci.*, **454-456**:374–378, 2000.
- [242] S. Ionov i E. Murav'ev. "The electronic structure of tin dioxide with β -cristobalite structure." *Russian Journal of Inorg. Chem.*, **39**:298–300, 1994.
- [243] M. Melle-Franco, G. Pacchioni, i A. Chadwick. "Cluster and periodic ab initio calculations on the adsorption of CO₂ on the SnO₂(110) surface." *Surf. Sci.*, **in press**, 2001.

- [244] Y. Yamaguchi, Y. Nagasawa, S. Shimomura, K. Tabata, i E. Suzuki. "A density functional theory of the interaction of oxygen with a reduced SnO₂ (110) surface." *Chem. Phys. Lett.*, **316**:477–482, 2000.
- [245] F. Sensato, E. Longo, i J. Martins. "A theoretical study of lithium ion interaction with tin oxide." *J. Molec. Struc.*, **394**:259, 1997.
- [246] E. Peltzer y Blancà, A. Svane, N. Christensen, C. Rodríguez, O. Cappannini, i M. Moreno. "Calculated static and dynamic properties of β -Sn and Sn-O compounds." *Phys. Rev. B*, **48**:15712–15718, 1993.
- [247] J. Haines i J. Léger. "X-ray diffraction study of the phase transitions and structural evolution of tin dioxide at high pressure: relationships between structure types and implicatins for other rutile-type dioxides." *Phys. Rev. B*, **55**:11144, 1997.
- [248] T. Godin i J. LaFemina. "Surface atomic and electronic structure of cassiterite SnO₂ (110)." *Phys. Rev. B*, **47**:6518–6523, 1993.
- [249] K. Reimann i M. Steube. "Experimental determination of the electronic band structure of SnO₂." *Solid Sate Commun.*, **105**:649–652, 1998.
- [250] P. Gobby i G. Lapeyre. *Proc. 13th Intern. Conf. Phys. Semicond.* 1976.
- [251] I. Manassidis, J. Goniakowski, L. Kantorovich, i M. Gillan. *Surf. Sci.*, **339**:258, 1995.
- [252] M. Gillan, P. Lindan, J. Muscat, S. Bates, i N. Harrison. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **106**:135, 1997.
- [253] R. Weast, M. Astle, i W. Beyer. *Handbook of chemistry and physics*. CRC Press, Boca Raton, 1983.
- [254] S. Bates, G. Kresse, i M. Gillan. "Adsorption of methanol on TiO₂ (110): a first-principles investigation." *J. Phys. Chem. B*, **102**:2017–2026, 1998.
- [255] J. Oviedo i M. Gillan. "The energetics and structure of oxygen vacancies on the SnO₂(110) surface." *Surf. Sci.*, **467**:35–48, 2000.
- [256] J. Themlin, M. Chtaïb, L. Henrard, P. Lambin, J. Darville, i J. Gilles. "Characterization of tin oxides by X-ray photoemission spectroscopy." *Phys. Rev. B*, **46**:2460, 1992.

- [257] N. Hill i U. Waghmare. “First principles study of strain-electronic interplay in ZnO: stress and temperature dependence of the piezoelectric constants.” *Phys. Rev. B*, **62**:8802, 2000.
- [258] C. Duke, D. Lessor, T. Horsky, G. Brandes, K. Canter, P. Lippel, A. Mills, A. Paton, i J. Wang. “Surface-structure determination of the cleavage faces of CDSE via low-energy positron diffraction.” *J. Vac. Sci. Technol. A*, **7**:2030, 1989.
- [259] J. Jacobsen, B. Hammer, K. Jacobsen, i J. Norskov. “Electronic-structure, total energies, and STM images of clean and oxygen-covered Al(111).” *Phys. Rev. B*, **52**:14954, 1995.
- [260] G. Deo, A. Turek, I. Wachs, T. Machej, J. Haber, i A. Hirt. “Physical and chemical characterization of surface vanadium oxide supported on titania: influence of the titania phase (anatase, rutile, brookite and B).” *Appl. Catal. A*, **91**:27–42, 1992.
- [261] R. Asahi, Y. Taga, W. Mannstadt, i A. Freeman. “Electronic and optical properties of anatase TiO₂.” *Phys. Rev. B*, **61**:7459–7465, 2000.
- [262] M. Mikami, S. Nakamura, O. Kitao, H. Arakawa, i X. Gonze. “First-principles study of titanium dioxide: rutile and anatase.” *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**:L847–L850, 2000.
- [263] K. Lagarec i S. Desgreniers. “Raman-study of single-crystal anatase TiO₂ up to 70 GPa.” *Solid State Commun.*, **94**:519, 1995.
- [264] S. Mo i W. Ching. “Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: rutile, anatase and brookite.” *Phys. Rev. B*, **51**:13023–13032, 1995.
- [265] A. Fahmi, C. Minot, B. Silvi, i M. Causá. “Theoretical analysis of the structures of titanium dioxide crystals.” *Phys. Rev. B*, **47**:11717, 1993.
- [266] R. Hengerer, B. Bolliger, M. Erbudak, i M. Grätzel. “Structure and stability of the anatase TiO₂ (101) and (001) surfaces.” *Surf. Sci.*, **460**:162–169, 2000.
- [267] G. Herman, Y. Gao, T. Tran, i J. Osterwalder. “X-ray photoelectron diffraction study of an anatase thin film: TiO₂ (001).” *Surf. Sci.*, **447**:201, 2000.

- [268] A. Selloni, A. Vittadini, i M. Grätzel. “The adsorption of small molecules on the TiO₂ anatase (101) surface by first-principles molecular dynamics.” *Surf. Sci.*, **402-404**:219–222, 1998.
- [269] T. Bredow i K. Jug. “Theoretical investigation of water adsorption at rutile and anatase surfaces.” *Surf. Sci.*, **327**:398–408, 1995.
- [270] A. Vittadini, A. Selloni, F. Rotzinger, i M. Grätzel. “Structure and energetics of water adsorbed at TiO₂ anatase (101) and (001) surfaces.” *Phys. Rev. Lett.*, **81**:2954–2957, 1998.
- [271] C. Howard, T. Sabine, i F. Dickson. “Structural and thermal parameters for rutile and anatase.” *Acta Cryst.*, **B47**:462–468, 1991.
- [272] H. Tang, H. Berger, P. Schmid, F. Lévy, i G. Burri. “Photoluminescence in TiO₂ anatase single-crystals.” *Solid State Commun.*, **87**:847–850, 1993.
- [273] K. Hadjiivanov i D. Klissurski. “Surface chemistry of titania (anatase) and titania-supported catalysts.” *Chem. Soc. Rev.*, **25**:61, 1996.
- [274] M. Che i C. Bennett. “The influence of particle-size on the catalytic properties of supported metals.” *Adv. Catal.*, **36**:55, 1989.
- [275] G. Bond, J. Zurita, S. Flamerz, P. Gellings, H. Bosch, J. Vanommen, i B. Kip. “Structure and reactivity of titania-supported oxides. 1. Vanadium-oxide on titania in the submonolayer and supermonolayer regions.” *Appl. Catal.*, **22**:361, 1986.
- [276] G. Herman, M. Sievers, i Y. Gao. “Structure determination of the two-domain (1 × 4) anatase TiO₂ (001) surface.” *Phys. Rev. Lett.*, **84**:3354–3357, 2000.
- [277] J. Martens, R. Prins, H. Zandbergen, i D. Koningsberger. “Structure of RH/TiO₂ in the normal and the SMSI state as determined by extended X-Ray absorption fine-structure and high-resolution transmission electron-microscopy.” *J. Phys. Chem.*, **92**:1903, 1988.
- [278] P. Oliver i G. Watson. “Atomistic simulation of the surface structure of the TiO₂ polymorphs rutile and anatase.” *J. Mater. Chem.*, **73**:56, 1997.