



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO DE LA FACULTAD DE
INGENIERÍA QUÍMICA

“ESTUDIO TEÓRICO DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES,
ELECTRÓNICAS Y REACTIVAS DE LA TITANIA DOPADA CON BORO Y
NITRÓGENO”

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA:
ING. VANESSA PALOMA ARROYO RAMÍREZ

DIRECTOR:
D.C. JOSÉ LUIS RICO CERDA

CODIRECTOR:
D.C. PEDRO NAVARRO SANTOS

MORELIA, MICHOACÁN, MÉXICO.

FEBRERO, 2024



Asunto: Impresión de Tesis.

M.P.P. Venecia Azereet Medina Ortiz.
Jefe del Departamento de Titulación de la
U.M.S.N.H.

Por este medio nos dirigimos a usted de la manera más atenta para notificarle, que después de haberle dado seguimiento al desarrollo de la tesis: "ESTUDIO TEÓRICO DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES, ELECTRÓNICAS Y REACTIVAS DE LA TITNIA DOPADA CON BORO Y NITRÓGENO", después de haber revisado el manuscrito que presentó la alumna **Vanessa Paloma Arroyo Ramírez**, con matrícula **2147508G**, concluimos que cumple con los requisitos académicos y con lo establecido en el Reglamento General de Estudios de Posgrado para el desarrollo de su Tesis.

Por lo anterior este Comité Tutorial da el aval para su impresión final.

Director de Tesis: Dr. José Luis Rico Cerda 94000409

Co-director: Pedro Navarro Santos


Vocales:

Dra. Nelly Flores Ramírez 07000120

Dr. Salomón Ramiro Vásquez García 02001420

Dr. Horacio González Rodríguez 03003280

Atentamente.
Morelia, Michoacán a 02 de octubre 2023.



Dr. Luis Fernando Lira Barragán
Coordinador de la Maestría en Ciencias en Ingeniería Química.



DEPARTAMENTO DE POSGRADO

Facultad de Ingeniería Química / Universidad San Nicolás de Hidalgo
Francisco J. Mújica S/N / Col. Felicitas del Río / C.P. 58060 / Morelia, Michoacán / Tel. y Fax. 443. 327 3584
<http://posgrado.fiq.umich.mx/>

Resumen

“ESTUDIO TEÓRICO DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES, ELECTRÓNICAS Y REACTIVAS DE LA TITANIA DOPADA CON BORO Y NITRÓGENO”

Vanessa Paloma Arroyo Ramírez

Febrero, 2024

Maestría en Ciencias en Ingeniería Química

Director: D.C. José Luis Rico Cerda. *Universidad Michoacana De San Nicolás De Hidalgo, División De Estudios De Posgrado De La Facultad De Ingeniería Química*

Codirector: D.C. Pedro Navarro Santos. *Universidad Michoacana De San Nicolás De Hidalgo, Instituto De Investigación Químico-Biológicas*

El agotamiento de la calidad de los recursos hídricos conduce a la explotación descontrolada de dicho recurso natural, generando la necesidad de encontrar métodos de mitigación de esta problemática. Una alternativa es la eliminación de contaminantes de los efluentes mediante procesos fotocatalíticos, para tal efecto, es necesario diseñar o mejorar estructuras que puedan ser selectivas hacia compuestos nocivos o que tengan reactividad que permita hacer el proceso de eliminación más amigable con el medio y energéticamente más económico. Actualmente, mediante los métodos químico-computacionales es posible estudiar las propiedades de nuevos materiales modificados mediante dopajes sustitucionales e intersticiales (B, N y B-N), que en un futuro cercano se puedan atender problemas emergentes como la mitigación y eliminación de contaminantes de efluentes, esta investigación se realizó empleando cálculos de primeros principios utilizando el Paquete de Simulación Vienna *Ab Initio* (VASP). De nuestros resultados obtuvimos las superficies modificadas de TiO_2 energéticamente más viables así como un estudio de las propiedades electrónicas y reactividad, encontrando que mediante los dopajes N- TiO_2 y NN- TiO_2 , algunas bandas de valencia son desocupadas, lo cual provoca que el nivel de Fermi se desplace a energías más bajas, provocando que el ancho de banda prohibido sea menor que el del TiO_2 prístino, lo cual es posibilidad de actividad fotocatalítica cerca de la región visible, y en la sustitución de

O por N incide en la reactividad de las regiones cerca del dopaje puedan llevarse a cabo algún tipo de fisisorción con especies deficientes de carga.

Abstract

The depletion of the quality of water resources leads to the uncontrolled exploitation of such natural resources, generating the need to find methods to mitigate this problem. An alternative is the elimination of contaminants from effluents through photocatalytic processes. For this purpose, it is necessary to design or improve nanostructures that can be selective towards harmful compounds or reactivity that make the elimination process more environmentally friendly, energetically more efficient, and economical. Currently, through chemical-computational methods, it is possible to study the properties of novel materials modified through substitutional and interstitial doping (B, N, and B-N), which in the future can address emerging problems such as the mitigation and elimination of contaminants from effluents. This research employed first-principles calculations using the Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP). From our results, we obtained the most energetically viable modified TiO₂ nanosurfaces as well as a study of the electronic properties and reactivity, finding that through the N-TiO₂ and NN-TiO₂ doping, some valence bands are unoccupied, which causes the level of Fermi moves to lower energies, causing the forbidden bandgap to be smaller than that of pristine TiO₂, which is the possibility of photocatalytic activity near the visible region, and the substitution of O atoms for N influences the reactivity of the regions near doping may carry out some type of physisorption with charge-deficient species.

Palabras clave: Bandas, DFT, Nivel de Fermi, Potencial Electroestático, TiO₂.

Agradecimientos

Mi profundo agradecimiento a la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, por permitirme emprender esta satisfactoria investigación.

Asimismo, quiero agradecer a mi asesor el D.C. José Luis Rico Cerda, de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química, por darme la oportunidad de trabajar bajo su tutela, guiándome para tomar las decisiones correctas para lograr los objetivos de este trabajo.

Un especial agradecimiento a mi codirector el D.C. Pedro Navarro Santos, del Instituto de Investigación Químico-Biológicas de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, por su apoyo mediante el uso de las instalaciones del Laboratorio de Cómputo de Alto Desempeño de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, que fue parte clave y cuna de la presente investigación, agradezco profundamente su apoyo, la confianza y la paciencia que fueron parte clave como mi desarrollo personal como investigadora.

A mi comité revisor:

- D.C. Nelly Flores Ramírez. *Universidad Michoacana De San Nicolás De Hidalgo, Facultad De Ingeniería En Tecnología De La Madera.*
- D.C. Horacio González Rodríguez. *Universidad Michoacana De San Nicolás De Hidalgo, División De Estudios De Posgrado De La Facultad De Ingeniería Química*
- D.C. Salomón Ramiro Vásquez García. *Universidad Michoacana De San Nicolás De Hidalgo, División De Estudios De Posgrado De La Facultad De Ingeniería Química.*

Agradezco su tiempo, sus consejos durante las sesiones de revisión, que fueron parte clave para el desarrollo y estructuración de este trabajo.

Dedicatoria

A mi familia, Elvis, porque, aunque mis metas, convicciones e ideales personales suelen llevarme lejos, siempre estás, siempre eres hogar, solución, y calma, siempre has sido un “sí podemos”, un “aquí estamos yo, nuestras mascotas y nuestra casa” y siempre eres un “Te amo” cuando este proceso representaba angustia y frustración. Este es otro pequeño logro acumulado a nuestra larga lista de metas cumplidas. Esto es nuestro.

A mis papás, por nunca dejar de creer en mí, por siempre alentarme a llegar cada vez más lejos. Gracias por siempre comprender que soy una mariposa y que lejos tengo ir. Han sido un motor esencial en mi vida y un soporte importante para haber logrado esta meta. Los amo. A mis hermanos por estar para mí, por acomodar todas las celebraciones familiares para cuando pudiera estar presente y por siempre hacerme sentir en casa cada vez que necesitaba una escapada del día a día en mi vida.

A mi Pirruña, Tael y Benito.

A mi amiga, Alitzel, por acompañarme durante los momentos más difíciles que traía todo este proceso y acompañarme sin falta en los mejores momentos, por las idas a comer saliendo del posgrado, por los cafés, por las cenas, por las llamadas para simplemente para vernos, y quejarnos de nuestra miseria y posteriormente hacer chistes de eso porque no nos quedaba de otra. Gracias, Dorothea.

Y, por último, esto se lo dedico a la Vanessa pequeñita, has llegado lejos y eres la primera Maestra en Ciencias de tu familia. Bien hecho, princesa. Estoy orgullosa de ti...

Índice

Resumen

Índice.....	vii
1. Introducción	10
2. Planteamiento del problema	14
3. Justificación	15
4. Hipótesis	17
5. Objetivo general	18
5.1 <i>Objetivos particulares</i>	18
6. Antecedentes	19
6.1 <i>Modelado del TiO₂</i>	19
6.2 <i>Dopajes con N, B y B-N</i>	22
7. Marco teórico	27
8. Metodología computacional	37
9. Resultados y discusión	46
9.1 <i>Análisis estructural</i>	46
9.2 <i>Análisis energético y de estabilidad</i>	52
9.3 <i>Propiedades electrónicas del TiO₂ dopado</i>	54
9.4 <i>Estudio de reactividad de superficies de TiO₂ dopado con B y N</i>	60
10. Conclusiones	68
11. Perspectivas	70
12. Referencias	71

Índice de Figuras

Figura 1. Proceso fotocatalítico bajo fotoexcitación en un semiconductor.....	17
Figura 2. Procesos en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación.	29
Figura 3. Longitud de onda en el espectro de absorción.	31
Figura 4. Red superficial de TiO ₂ optimizada.	46
Figura 5. Superficies periódicas de los monodopajes. (a) y (b) representan B-TiO ₂ . (c) y (d) representan N-TiO ₂	47
Figura 6. Superficies periódicas de los bidopajes. (a) y (b) representan BB-TiO ₂ . (c) y (d) representan NN-TiO ₂	48
Figura 7. Superficie periódica del bidopaje BN-TiO ₂ (a) y (b) respectivamente.....	49
Figura 8. Estructura de bandas y Densidad de Estados de TiO ₂ prístino.	55
Figura 9. Estructura de bandas y Densidad de estados de B-TiO ₂	56
Figura 10. Estructura de bandas y Densidad de estados de N-TiO ₂	56
Figura 11. Estructura de bandas y Densidad de estados de BB-TiO ₂ optimizado por GGA.....	57
Figura 12. Estructura de bandas y Densidad de estados de NN-TiO ₂	58
Figura 13. Estructura de bandas y Densidad de estados de BN-TiO ₂	59
Figura 14. Potencial electrostático molecular del TiO ₂ prístino calculado a una isosuperficie de 0.005 e-/ Å ³	61
Figura 15. Potencial electrostático molecular del B-TiO ₂ calculado a una isosuperficie de 0.005 e-/ Å ³	61

Figura 16. Potencial electrostático molecular del N-TiO ₂ calculado a una isosuperficie de 0.005 e-/Å ³	62
Figura 17. Potencial electrostático molecular de la nanosuperficie a) NN-TiO ₂ y b) BN-TiO ₂ calculado ISO = 0.005 e-/Å ³ . Se presenta entre recuadros las posiciones de los dopantes para mejor interpretación.	62
Figura 18. Función de Fukui de la superficie B-TiO ₂ para: (a) y (c) ataque nucleofílico y: (b) y (d) ataque electrofílico respectivamente, mostradas a un isovalor de 1x10 ⁻⁵ e-/Å.	64
Figura 19. Función de Fukui de la superficie N-TiO ₂ para: (a) y (c) ataque nucleofílico y: (b) y (d) ataque electrofílico respectivamente, mostradas a un isovalor de 1x10 ⁻⁵ e-/Å.	65
Figura 20. Función de Fukui de la superficie NN-TiO ₂ para: (a) y (c) ataque nucleofílico y: (b) y (d) ataque electrofílico respectivamente, mostradas a un isovalor de 1x10 ⁻⁵ e-/Å.	66
Figura 21. Función de Fukui de la superficie BN-TiO ₂ para: (a) y (c) ataque nucleofílico y: (b) y (d) ataque electrofílico respectivamente, mostradas a un isovalor de 1x10 ⁻⁵ e-/Å.	67

Índice de Tablas

Tabla 1. Distancias de enlace (en Å) de superficies de TiO ₂ estudiadas en este proyecto obtenidas empleando el funcional puro GGA (y PBE respectivamente) comparado con la literatura*....	50
Tabla 2. Energía total, cohesiva (ΔE) y libre de Gibbs (ΔG) de los nanomateriales dopados con una impureza obtenidos con el funcional GGA (PBE).....	52
Tabla 3. Energía total, cohesiva y libre de Gibbs (ΔG) de los nanomateriales dopados con dos impurezas obtenidos con el funcional GGA (PBE)	53
Tabla 4. Valores de ancho de banda obtenidos en los sistemas modificados por GGA y PBE.....	59

1. Introducción

El dióxido de titanio en sus fases estructurales más comunes (rutilo y anatasa TiO_2) han sido ampliamente estudiados tanto en forma teórica como experimental. La Titania (dióxido de titanio, TiO_2) se ha utilizado ampliamente durante muchos años en diversas líneas de investigación y aplicación tecnológica, abarcando catálisis heterogénea, fotocatalisis, células solares, sensores de gas, remediación de residuos e incluso materiales biocompatibles. Tal uso generalizado se otorga por su peculiar estructura electrónica, donde los electrones fotogenerados en la parte inferior de la banda de conducción y los agujeros generados en la parte superior de la banda de valencia inducen, respectivamente, fotoreducciones y fotooxidaciones, teniendo, así como característica un favorable potencial de degradación de moléculas orgánicas.¹

El TiO_2 , tiene excelentes propiedades ópticas y un índice de refracción muy alto cercano al del diamante, además de ser un compuesto muy estable. El TiO_2 es el pigmento blanco más utilizado, proporcionando blancura y opacidad para pinturas (57% de la producción mundial) y recubrimientos, plásticos (24%) y papel (12%).² Puede resistir la radiación ultravioleta y no se desvanecerá durante mucho tiempo. Los grados ultrapuros y finos de vidrio de TiO_2 se utilizan cada vez más como protectores solares.²

Durante el proceso de fotocatalisis, el material catalizador es fotoestimulado por una fuente de fotones, generando pares de electrón-huecos, los cuales se difunden hacia la superficie del material. Los huecos positivos reaccionan con el agua para producir radicales libres oxidantes, OH^* , mientras que los electrones foto generados, pueden reaccionar con el oxígeno para producir los radicales libres oxidantes, O_2^* . Los componentes orgánicos adsorbidos en la superficie del catalizador se someten entonces a una oxidación en la superficie, causando así, su degradación y eventualmente su mineralización.³

El TiO_2 utilizado como fotocatalizador es principalmente en su fase anatasa, debido a que al tener una mayor energía de ancho de banda prohibida puede reducir el proceso de recombinación del par electrón-hueco favoreciendo un mayor grado de

hidroxilación superficial que producirá mayor cantidad de radicales hidroxilos y, en consecuencia, la degradación de más moléculas orgánicas. En TiO_2 en su fase rutilo puede absorber radiación electromagnética ligeramente más cerca de la región visible, es decir, 413 nm contra 387 nm de la anatasa, lo que haría suponer que el rutilo sería un mejor fotocatalizador. No obstante, debido a que su banda de conducción está más cerca del potencial de oxidación-reducción del H_2 , esto se traduce en un débil potencial de reducción.⁴ Es importante mencionar que la activación del TiO_2 suele realizarse en presencia de luz ultravioleta,⁵ y solo puede absorber longitudes de onda menores a aproximadamente 400 nm, que corresponde a la región ultravioleta del espectro electromagnético. Esto es una desventaja importante debido a que el uso de radiación UV implica generarla, por caso, mediante lámparas de descarga de vapor de mercurio, lo cual requiere el uso de energía eléctrica; por otro lado, si se quiere utilizar la luz UV presente en el espectro solar, solo absorbe una fracción pequeña (3 al 5%) de la luz solar.⁶

Al estudiar las características de los materiales a nivel nanométrico y comprender cómo los cambios en la estructura afectan el ancho de banda, se pueden desarrollar estrategias para reducirlo. Esto puede implicar la modificación de la composición del nanomaterial, el diseño de nuevas estructuras cristalinas o la introducción de defectos controlados.

En consecuencia, para el área de investigación que concierne el estudio de TiO_2 en cualquiera de sus fases estructurales, se abre la oportunidad de estudiar e investigar la posibilidad de mejorar la capacidad de activación de la anatasa a través de dopajes (sustitución de uno o más átomos de una molécula por otros de un elemento químico diferente), mejorando las propiedades electrónicas y posiblemente disminuyendo el ancho de banda en búsqueda de futuras aplicaciones tecnológicas. De esta manera, proponer un nuevo material basado en TiO_2 que sea funcional y en un futuro poder ser objeto de estudio para una posible foto-estimulación más fácil y rápida en el proceso de degradación de contaminantes.

Se ha demostrado que la materia de baja dimensionalidad exhibe nuevas propiedades, que podrían utilizarse en aplicaciones prometedoras como fotocátalisis o en algún proceso de adsorción selectiva, por mencionar alguna. Un esfuerzo para entender su comportamiento es a través de la aplicación de métodos computacionales que proporcionan estrategias para estudiar estructuras, que presentan mayores desafíos experimentales.⁷

La anatasa al ser un material de brecha de banda indirecta (mientras que el rutilo y la brookita pertenecen a la categoría de semiconductores de brecha de banda directa), exhibe una vida más larga de electrones y agujeros fotoexcitados que la brecha de banda directa rutilo y brookita debido a que las transiciones directas de los electrones fotogenerados de la banda de conducción (CB) a la banda de valencia (VB) de la anatasa TiO_2 son imposibles.⁴⁹

La anatasa tiene la masa efectiva media más ligera de electrones y agujeros fotogenerados en comparación con el rutilo y la brookita. La masa efectiva más ligera sugiere la migración más rápida de electrones fotogenerados y agujeros desde el interior hasta la superficie de la partícula de TiO_2 anatasa, lo que resulta en la tasa de recombinación más baja de portadores de carga fotogenerada dentro de la anatasa TiO_2 . Por lo tanto, no es sorprendente que la anatasa generalmente muestre una actividad fotocatalítica más alta que el rutilo y la brookita.⁴⁹

Considerando dichas ventajas, se puede deducir que en el uso de dopantes de tipo p , los cuales generan una deficiencia de cargas móviles dentro de las bandas de valencia (BV), conociendo que uso de B y N como impurezas relacionadas a la incidencia de generar zonas deficientes de carga, la cual, en la superficie de la anatasa se esperaría una mejora notable en las propiedades fotocatalíticas de la anatasa.

Particularmente, el B es un elemento que al dopar la anatasa prístina se ha mostrado estable y eficiente por el hecho de ser parte de los semimetales, se esperaría la capacidad de respuesta fotocatalítica en el rango visible.⁵⁰

Por otra parte, mediante el dopaje con N se esperaría que se formaran interacciones intersticiales o dentro de la red del TiO_2 , debido a los sitios de O que serán sustituidos por átomos de N y esperando la incidencia a la sensibilidad a la luz visible del TiO_2 dopado con N muestre estrechamiento del ancho de banda al mezclar los estados 2p de N y 2p de O.⁵⁰

Se espera que ambos dopantes modifiquen ligeramente la estructura prístina del TiO_2 debido los efectos de los dopajes dependen las propiedades electrónicas, radio de van der Waals, entre otras propiedades intrínsecas de los dopantes, ya que donde se encuentren los átomos de O que serán sustituidos por el dopaje negativo (ocupaciones parciales de estados electrónicos) será donde se encontraban los átomos de B, mientras que el dopaje positivo (desocupación parcial de estados electrónicos) se encuentra cuando se reemplazan los átomos N con respecto al prístino.³⁷

2. Planteamiento del problema

El rápido desarrollo de la tecnología después de la revolución industrial ha mejorado significativamente el nivel de vida de las personas. Sin embargo, la cantidad de contaminantes que se desechan en los efluentes industriales son cada vez mayores, pudiendo identificarse 38,000 químicos en circulación y cada año se sintetizan más de 300 nuevos materiales. La contaminación ambiental, el agotamiento de la calidad de los recursos hídricos, conducen a cambios climáticos anormales y a la explotación descontrolada de dicho recurso natural lleva la necesidad de encontrar métodos de mitigación de esta problemática ambiental.

Una alternativa para la eliminación de contaminantes es mediante procesos fotocatalíticos. Para que dichos procesos puedan ser competitivos a nivel industrial es necesario desarrollar nuevos catalizadores que pueden ser activados mediante luz visible ayudando en la degradación de ciertos contaminantes.

Actualmente, mediante los métodos químico-computacionales se pueden estudiar las propiedades de nuevos materiales que en un futuro cercano se puedan aplicar para atender problemas emergentes como la mitigación y eliminación de contaminantes de efluentes. Dichas tecnologías basadas en la Mecánica Cuántica permiten calcular las propiedades estructurales, energéticas, fisicoquímicas, reactivas, etc., de sistemas moleculares o sistemas periódicos utilizando la aproximación de su función de onda mediante la Teoría de los Funcionales de la Densidad a un costo computacional accesible.

Pudiendo así, obtener la información estructural, electrónica o posible reactividad de materiales cuando son incorporados átomos dopantes en su estructura, propiamente dicho, mediante un dopaje sustitucional (sustitución o intersticios de un átomo de una estructura por un átomo de otro elemento) realizados al TiO_2 en su fase anatasa ya reportados con el desafío de combinar dopajes (sustituyendo dos o más dopajes por átomos de dos o más elementos) de tipo p (B y N) por su tendencia a crear agujeros de electrones en redes cristalinas e incidir a la fisisorción.

3. Justificación

El desarrollo y la propuesta de nuevos fotocatalizadores es un área de investigación que requiere sustento y justificación empleando técnicas teóricas que actualmente son aplicables para el estudio de propiedades en etapas tempranas de investigación en el área de nanomateriales funcionalizados mediante las técnicas basadas en la Química Computacional. Gracias al desarrollo de las técnicas computacionales se pueden estudiar las propiedades intrínsecas de los materiales con la finalidad de adecuarlas a las necesidades de una aplicación en particular. En específico, empleando cálculos basados en la Teoría de los Funcionales de la Densidad, la cual es una metodología que permite el estudio de las propiedades de la materia a escala nanométrica para obtener información importante a nivel estructural (propiedades estructurales, electrónicas, reactividad, etc.) de nuevos materiales con la finalidad de tener conocimiento previo a los subsecuentes procesos de síntesis y así ahorrar en reactivos, tiempo de laboratorio y equipo experimental con la finalidad de dirigir esfuerzos experimentales hacia materiales promisorios. Para esta investigación, con la exploración de las propiedades electrónicas que permitan la disminución del ancho de banda prohibida de los materiales, se podrán proponer materiales que puedan ser activados fotocatalíticamente a longitudes de onda más altas o cercanas a la región visible. Para su subsecuente aplicación y beneficien el área que ha sido fuertemente afectada por contaminantes y pueda contribuir como base de apoyo en la ingeniería en un futuro como plan de mitigación de contaminantes, así como el control y buen uso de los recursos hídricos.

Todo esto se puede llevar a cabo a partir de la implementación y estudio del efecto que promueven átomos dopantes sobre la estructura electrónica de un material, realizando dichas modificaciones mediante los dopajes sustitucionales y/o intersticiales que pueden influir en variaciones en el ancho de banda prohibida original del sustrato. Es necesario así mismo una exhaustiva revisión de las investigaciones previas a esta propuesta con la misión de evaluar los avances encontrados hasta el momento para enfocar la investigación a la objetividad de los resultados buscados en el uso de los

cálculos basados en la Teoría de los Funcionales de Densidad, tomando las bases de datos ya reportados para mejorar las características fotocatalíticas del TiO_2 en su fase anatasa con presencia de elementos extras en forma de dopantes sustitucionales e intersticiales, trivalentes y pentavalentes que logren mejorar los procesos de recombinación electrón-hueco para dar paso a una posible disminución del ancho de banda prohibida siguiendo los principios de la DFT y evaluar su efectividad que pueda incidir a una mejor respuesta ante la luz visible, a través de las propiedades electrónicas (estructura de bandas, densidad de estados y potencial electrostático) de estudio que permiten estudiar la distancia de ancho de banda y la posibilidad de una interacción favorable con una familia de compuestos modelo de contaminantes propuesto en un subsecuente estudio en esta línea de investigación.

4. Hipótesis

Dado que el espectro de la irradiación solar incluye un amplio rango de longitudes de onda, del cual solo 3 - 5% constituye luz ultravioleta con energía suficiente para el proceso de fotoexcitación sobre la superficie del TiO₂. Se desea modificar sus propiedades para reducir el ancho de banda prohibida para activarlo en el intervalo de luz visible, una forma propuesta para poder cambiar las propiedades es mediante los dopaje sustitucionales e intersticiales de B y N y sus combinaciones.

Por lo tanto, se espera que mediante los dopajes se pueda redistribuir los electrones de un material a fin de incidir directamente sobre las propiedades electrónicas. Se piensa que, mediante la adición o remoción de electrones tipo *p* se pueda modificar la estructura electrónica cerca del nivel de Fermi y se modifique el ancho de banda sin modificar notablemente la estructura del material. En el caso de esta investigación, los átomos de oxígeno son los que contribuyen a este subnivel energético por su posición periódica en el bloque *p*. De tal manera que, sustituyendo estos átomos en una red cristalina de TiO₂ se esperarían cambios importantes en las propiedades electrónicas cerca del nivel de Fermi y de la reactividad del nanomaterial basado en este sustrato.

Tabla 1

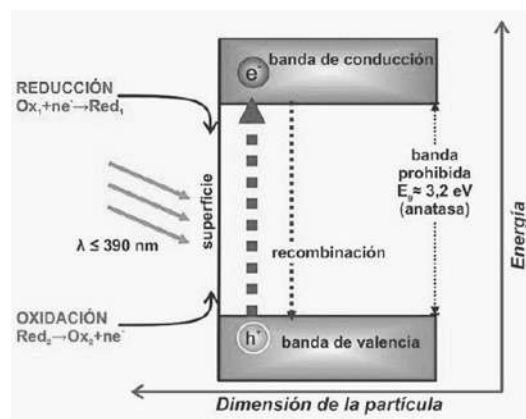


Figura 1. Proceso fotocatalítico bajo fotoexcitación en un semiconductor.

5. Objetivo general

Calcular mediante técnicas químico-computacionales las propiedades electrónicas, estructurales y evaluar la reactividad de un fotocatalizador a base de TiO_2 dopado con átomos de B, N y su combinación con el fin de poderlo activar con luz visible para su futura aplicación en aplicaciones fotocatalíticas.

5.1 Objetivos particulares

- 5.1.1 Construir el modelo molecular inicial del dióxido de titanio en su fase anatasa y optimizarlo empleando la Teoría de los Funcionales de la Densidad.
- 5.1.2 Comparar las propiedades estructurales del TiO_2 a diferentes niveles de teoría para seleccionar el nivel de teoría adecuado respecto a los valores reportados previamente.
- 5.1.3 Realizar los dopajes sustitucionales de la Titania con nitrógeno (N- TiO_2 y NN- TiO_2), boro (B- TiO_2 , y BB- TiO_2), y su combinación (BN- TiO_2) para evaluar su estabilidad estructural.
- 5.1.4 Obtener las propiedades estructurales, energéticas, electrónicas y calcular los índices de reactividad de los materiales modificados.
- 5.1.5 Proponer y justificar el material que tenga mejores propiedades estructurales y electrónicas como candidato para un posible proceso de síntesis futuro y que pueda probarse su actividad fotocatalítica.

6. Antecedentes

6.1 Modelado del TiO_2

La implementación de métodos y técnicas computacionales basados en los cálculos de primeros principios aunado al desarrollo de equipos de cómputo con capacidad de procesamiento que permiten estudiar sistemas moleculares para evaluar sus propiedades físicas, químicas, estructurales, etc., e.g., en un estudio de enfoque de Car-Parinello, en el 2000, Vittadini, et al.³ utilizaron la Aproximación de Gradiente Generalizada (GGA) para implementar el funcional de la correlación de intercambio enfocado al estudio de las propiedades fisicoquímicas de la anatasa. Encontrando que mediante la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT) es posible obtener resultados satisfactorios en la absorción de la superficie de la anatasa. Así también describiendo como interacciones electrón-hueco mediante pseudopotenciales ultrasuaves compatibles con la GGA. Concluyendo que, para el HCOOH, una especie molecular monodentada de hidrógeno unida a una superficie de oxígeno coordinado dos veces es preferible en la superficie seca.³

Continuando con una investigación en busca de comprender el efecto de los funcionales de densidad y en mostrar una aproximación a la propiedades electrónicas del TiO_2 , hasta que en el 2005, Nilsing, et al.⁸ llevaron a cabo cálculos para la adsorción de ácido fosfónico en una superficie de TiO_2 , utilizando la DFT mediante funcionales híbridos en condiciones de contorno periódicas utilizando el programa CRYSTAL03, utilizando el funcional B3LYP, el cual ha demostrado efectividad tanto para estudiar sistemas moleculares como también estudios en fases condensadas, siendo una opción atractivas para estudios de adsorbatos en superficies.⁸ Asimismo, dichos autores reportan haber utilizado la base gaussiana centrada en el átomo, donde los electrones centrales de los átomos que no son de hidrógeno son reemplazados por electrones más efectivos. Con todo esto, mostraron en los resultados que la relajación fue un parámetro crucial para la obtención de longitudes de enlace y energías de adsorción más precisas. Con ello explicaron que las superficies se aplanan tras la relajación de la estructura y

tras ocurrir la adsorción, los átomos que intervienen en la unión de los adsorbatos salen de superficie y sus vecinos bajan a la superficie como consecuencia misma de las relajaciones.⁸

En el 2007, Vittadini, et al.⁹ evaluaron estudios teóricos previos de las superficies e interfaces del polimorfo de anatasa del TiO_2 , donde discutieron aspectos de la estructura superficial, estabilidad y reactividad, así como el crecimiento y la estabilidad de nanoestructuras de óxido soportadas por anatasa del interés catalítico. Los cálculos los realizaron en modelos de losas repetidos periódicamente. Utilizando la DFT basada en la pseudoenergía total de onda plana y los códigos de Car-Parrinello que se habían estado utilizando en los estudios de ese tiempo, en la distribución Quantum-Espresso. Los ajustes computacionales básicos, que son comunes a todos los cálculos, incluyen pseudopotenciales de Vanderbilt de núcleo pequeño, corte de energía cinética de 25 Ry (340.1 eV) para las ondas planas y corte de 200 Ry (2,721.1 eV) para la densidad aumentada. Fue así que llegaron a la conclusión de que aunque el nivel de conocimiento teórico de la geometría, la estabilidad y las propiedades generales de adsorción de las superficies de la anatasa es ahora cercano al de las rutilo, aún quedan varios desafíos, en particular, comprender el origen de las diferencias en la fotorreactividad de los polimorfos rutilo y anatasa, explicar por qué las superficies de rutilo parecen reducirse más fácilmente que las de la anatasa, enfatizar el papel de los defectos, entre otras cosas.⁹

El sitio de adsorción y la dependencia estructural de la adsorción del compuesto tiofénico sobre los materiales basados en TiO_2 aún no se habían aclarado, es por eso por lo que en el 2010 Gou, J. et al.¹⁰ buscaron la comprensión fundamental del mecanismo de adsorción de los compuestos tiofénicos sobre estos materiales para un mejor diseño y desarrollo de los adsorbentes de alto rendimiento. Los cálculos se llevaron a cabo utilizando el Programa de Simulación ab initio de Viena (VASP), un programa ab initio de energía total y dinámica molecular desarrollado en el Instituto de Física de Materiales de la Universidad de Viena. Las funciones de onda fuertemente oscilantes de los electrones del núcleo se representaron utilizando el método de onda aumentada del proyector (PAW), conjuntos de bases de onda plana con una energía de corte de 475 eV

y empleando el funcional de la forma Perdew-Wang 91 (PW91) para el potencial de intercambio y correlación. Se utilizó una malla de puntos k Monkhorst-Pack de $13 \times 13 \times 13$ para la optimización de la celda de la unidad de anatasa a granel y una malla de punto k de $3 \times 3 \times 1$ para la superficie de la supercelda (2×2).¹⁰ Dichos autores encontraron que todas las conformaciones de adsorción sugeridas por el presente estudio de química computacional indican que la adsorción de tiofeno en las superficies de la anatasa (001) es probable a través del átomo S en el tiofeno, lo que podría ser una de las razones de la buena selectividad de los adsorbentes basados en TiO_2 y que el tiofeno puede adsorberse fuertemente en las superficies de la anatasa rica en O (001), que se forman por la activación de O_2 molecular en la superficie de la anatasa (001), a través de enlaces S-O para formar una especie similar a la sulfona.¹⁰

Para entonces, parecía necesario utilizar la DFT mediante la aproximación de ondas planas, basándose en las aproximaciones insatisfactorias de la GGA, así entonces Tilloca, A. et al. comenzaron a estudiar el agua en monocapas y bicapas de agua en una superficie de TiO_2 con el paquete Quantum-ESPRESSO (QE), empleando tanto el método de aproximación de gradiente generalizado (GGA) como el método DFT+U, y en ambos casos adoptaron el funcional de correlación de intercambio PBE. Los cálculos de DFT-GGA se restringieron al espín, mientras que la polarización de espín se vio incluido en los cálculos de DFT+U. Para este último, se utilizó $U = 3.5$ eV. Las interacciones de valencia central las representaron a través de pseudopotenciales ultrablandos, con puntos de corte establecidos en la base de onda plana de 25 y 200 Ry para la parte suave de las funciones de onda y la carga aumentada, respectivamente. Estudios recientes de microscopía de túnel de barrido (STM) y desorción programada por temperatura (TPD) de agua en superficies de anatasa reducida (101) proporcionar la evidencia de una temperatura de desorción de agua más alta en superficies muy reducidas, así como una evidente preferencia por la adsorción de agua cerca del subsuelo.¹¹

Estos hallazgos fueron respaldados por cálculos DFT, que mostraron energías de adsorción más altas en sitios por encima de las vacantes de oxígeno del subsuelo e intersticiales de Ti. La disociación de agua de baja cobertura resultó ser más favorable

en los intersticiales de Ti que en las vacantes de O, lo que indica una mayor reactividad de los defectos intersticiales.¹¹

Con el propósito investigar la unión de Pe-COOH en superficies de TiO₂ limpias y alteradas y, determinar cómo la unión del grupo de anclaje a la superficie estaría influenciada por la presencia de una molécula de antena grande y, además, cómo se vería afectada la situación mediante la adición de una molécula de agua disociada coadsorbida o una vacante de oxígeno, en el 2013, Ikäläinen, et al.¹² llevaron a cabo los cálculos a nivel DFT-PBE con el código GPAW, que es una implementación en el espacio real del método de onda aumentada del proyector. Se utilizó una losa compuesta por tres o cuatro capas de átomos de titanio y oxígeno, dando totales de 108 y 144 átomos, respectivamente.¹² Ellos demostraron que la desprotonación se observa en varios casos para las estructuras monodentadas. Concluyendo que el átomo de hidrógeno está muy débilmente unido a la molécula, y que es probable que se produzcan transformaciones de picosegundos. Una molécula de agua disociada coadsorbida parece mejorar ligeramente la unión a la superficie.¹²

6.2 Dopajes con N, B y B-N

Debido a incontables esfuerzos para modificar las propiedades electrónicas del TiO₂ con el fin de extender su borde de absorción óptica a la luz visible y mejorar su actividad fotocatalítica. En particular, cuando se había observado que el TiO₂ dopado con no metales parece ser más efectivo, Yang y col.¹³ realizaron los cálculos de DFT En el estudio de dopaje de la Titania con B, mediante el código PWSCF basado en el método de onda plana para la anatasa y el rutilo. Los efectos de correlación de intercambio los trataron con la GGA, y la interacción entre los electrones de valencia y el núcleo iónico fueron descritos mediante los pseudopotenciales funcionales y ultrasuaves corregidos por el gradiente de Perdew-Wang. Simularon una supercelda de 48 átomos de TiO₂ dopada con B, usando una repetición de 2x2x1 de la unidad anatasa a granel y una supercelda de rutilo 2x2x2. Siendo este unos de los primeros indagar en el dopaje con Boro, encontrando que, desde un punto de vista teórico, se han considerado tres posibles estructuras, con el átomo B sustituyendo un ion Ti y un ion O, o en posición intersticial. En el cual aportaron un consenso general de que la sustitución del boro por titanio es

energéticamente menos favorable y que en el caso la anatasa; la energía de absorción de fotones más baja que la anatasa pura también se puede esperar en la sustitución de B a la anatasa TiO_2 dopada con Ti.¹³

Así mismo, bajo las evidencias de dopar la Titania con átomos no metales atrae un creciente interés en la búsqueda de fotocatalizadores más activos capaces de permitir la entrada de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, en el 2009 Finazzi y col.¹⁴ en el estudio continuaron explorando la posibilidad de lograr dicho objetivo realizando los cálculos incluyendo polarización de espín utilizando la GGA con el funcional PBE y el funcional híbrido B3LYP. Expandiendo los orbitales de Kohn-Sham en orbitales de tipo gaussiano (GTO), según en el código CRYSTAL06. Concluyendo que debido al diferente tratamiento del problema de la autointeracción y de los diferentes valores de la brecha de banda, estos métodos pueden dar como resultado diferentes descripciones del mismo defecto en términos de localización de electrones o huecos donde la inclusión del dopante en B- TiO_2 tiene importantes consecuencias sobre la estructura electrónica del material. El hecho de que estas características se describan de manera similar por ambos métodos teóricos da confianza en la validez de los resultados.¹⁴

En el estudio de la modificación de la Titania para la mejora de sus características fotocatalíticas, Feng y col. en el año 2010, utilizaron una supercelda 2x2x2 de anatasa TiO_2 para modelar las estructuras dopantes de los boros intersticiales en TiO_2 . Durante las optimizaciones de la estructura, los efectos de correlación de electrones se modelaron utilizando el nivel de GGA con la combinación PBEsol de funciones de intercambio y correlación. Destinando el PBEsol a mejorar PBE para longitudes de enlace y parámetros de red, los pseudopotenciales ultrasuaves se utilizaron para las optimizaciones de la estructura. Designando también una energía de corte de onda plana de 340 eV y una cuadrícula de puntos k de Monkhorst-Pack de 2x2x1 para muestrear la zona de Brillouin. En la parte experimental realizaron varias muestras dopadas de TiO_2 preparadas por el método convencional de sol-gel. Utilizando cantidades empíricamente conocidas de ácido bórico (con relación molar B / Ti = 1:10) y amoníaco (8 ml) se disolvieron en 45 ml de una mezcla de metanol / agua (8:1). Posteriormente, 0.025 moles

de isopropóxido de titanio (Escobedo y col., 2011). ($\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$; Alfa Aesar, 95%) añadiendo a la mezcla de solución a 273K bajo agitación. Encontrando que los boros intersticiales que se encuentran en el TiO_2 dopado con B y (B, N)-codopado consisten principalmente en especies T^* (tricoordinados) y Q^* (tetraedros). Informando que el boro intersticial conduciría a la reducción de Ti^{4+} a Ti^{3+} . Una cierta cantidad de Ti^{3+} en la superficie de TiO_2 puede mejorar la fotoactividad, actuando como una trampa poco profunda para que el electrón fotogenerado impida la recombinación de electrones y huecos fotoexcitados. Sin embargo, también sirve como centro de recombinación para alterar la fotoactividad. Encontrando también, la banda prohibida calculada para la anatasa TiO_2 prístina fue de 2.2 eV, concordando con estudios teóricos previos (1.95 – 2.2 eV). Sin embargo, en comparación con el valor experimental de 3.2 eV, el intervalo de banda calculado se subestima. Los espectros de absorción UV-vis de las muestras de TiO_2 sin dopar y dopadas en comparación con el TiO_2 puro, logran observar una curva de absorción para el TiO_2 dopado únicamente con B extendiéndose ligeramente hacia la región de luz visible. Esto probablemente se deba al bajo contenido de tetraedro coordinado de B ($B / \text{Ti} = 0.6 \%$) en la muestra de TiO_2 dopada con B. En comparación, el TiO_2 dopado con N reveló un desplazamiento hacia el rojo notable en relación con la muestra dopada con B. Por lo tanto, concluyen que dichas características ópticas observadas para el TiO_2 co-dopado con (B, N) muestran que dicho fotocatalizador puede ser activado por la luz visible.¹⁵

Bajo la evidencia de que la anatasa tiene una estructura tetragonal que pertenece al grupo espacial I41/AMD con parámetros de red $a = b = 3.776$, $c = 9.486$. Wu y col.,¹⁶ construyeron sistemas de dopaje a partir de una supercelda de anatasa de 48 átomos con una repetición de 2x2x1. La configuración dopada con N la construyeron reemplazando un átomo de oxígeno con un átomo de nitrógeno. La razón para elegir TiO_2 dopado con N de sustitución fue que el modelo de sustitución requería una energía de formación mucho menor que el modelo de dopaje intersticial. Los cálculos de primeros principios fueron llevados a cabo utilizando el módulo de CASTEP en el programa MaterialStudio 5.0. Las interacciones electrón-ión se modelaron usando pseudopotenciales ultrasuaves en la forma de Vanderbilt. Las brechas de banda en las

diferentes concentraciones de dopaje ($x = 0.25$ y $x = 0.3125$) fueron 2.33 y 2.36 eV, respectivamente.¹⁶

Para el estudio de la absorción de la luz visible en anatasa co-dopada con Boro/Nitrógeno, Sun y colaboradores en el 2013, modelaron una supercelda periódica (2x1x1) de anatasa con 48 átomos, con un dopaje consistiendo en la inserción 1-2 átomos de boro en los sitios intersticiales e introduciendo dopantes de nitrógeno para sustituir los átomos de oxígeno. Calculando el espín polarizado utilizando el método de onda aumentada por proyector dentro de la aproximación de gradiente generalizado, junto con el funcional PBE ampliamente utilizado, integrado en el paquete VASP. Obteniendo un ancho de banda de 2.43 eV (comparado con los 2.73 de la anatasa sin dopar). Concluyendo que las geometrías y la energía de la anatasa dopada con B y co-dopada con B/N debieron ser estudiadas en el marco de DFT+U ($U = 4.0$ eV). Encontrando que los dopantes B/N prefieren tomar la geometría triangular B-O(N), en lugar de la tetrahédrica.¹⁷

Si bien, muchos estudios teóricos han examinado el efecto del dopaje en la estructura de bandas de TiO_2 , a partir de la cual se ha planteado la hipótesis de la reducción de O_2 y el comportamiento fotocatalítico (donde los estados de alta energía y los dopantes reductores de la brecha de banda se asocian con el aumento de las tasas catalíticas), hasta donde sabemos, ningún estudio ha intentado probar o cuantificar estos efectos. En 2014 Muhich, C. L. y col.¹⁸ se dieron a la tarea de probar dichos efectos realizando los cálculos de las superficies de TiO_2 , utilizando el método PBE + U, que combina la correlación de intercambio de la GGA, la DFT de PBE con el funcional con un término de repulsión de Coulomb in situ de Hubbard. Los modelos de superceldas de losa de la superficie de la anatasa (101) se describieron utilizando cálculos de condiciones de frontera periódicas de onda plana dentro del programa VASP. Demostrando que los dopantes más efectivos para la ORR fotocatalítica en orden de efectividad prevista son la B intersticial, sustitutiva (relajada). Los cálculos predicen que el N intersticial y el N sustitutivo son, de hecho, perjudiciales para la adsorción y reducción del O_2 , a pesar de su efecto de reducir la banda prohibida del TiO_2 . En contraste, los dopantes B aumentan la adsorción de O_2 independientemente de si el

dopante está en un sitio sustitutivo o intersticial, aunque los átomos B en sitios sustitutivos probablemente se relaje más rápido a la estabilidad.¹⁸

Por otra parte, en el camino de encontrar la respuesta de luz visible de la anatasa co-dopada con boro y nitrógeno, manejaron las geometrías la estructura electrónica y las propiedades ópticas de los materiales con diferentes dopantes en las estructuras superficiales utilizando el método de onda aumentada del proyector de núcleo congelado (PAW) dentro del GGA-PBE en el estudio realizado por Liu, R. y col.,¹⁹ para encontrar la respuesta de luz visible de la anatasa codopada con boro y nitrógeno en el 2019, para intercambio-correlación de energía implementada en VASP. Utilizaron un conjunto Monkhorst-Pack de $7 \times 7 \times 7$ para la integración de la zona de Brillouin para calcular la geometría a granel de anatasa TiO_2 y una malla de puntos k mejorada de $11 \times 11 \times 11$ para los cálculos de propiedades electrónicas. Para la parte experimental, en una síntesis típica de TiO_2 s, se agregaron 1.0 ml de $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$ a una solución acuosa de 30 ml de NaBF_4 de 2 Molar y ácido clorhídrico. Para la síntesis de B- TiO_2 s y N- TiO_2 s, todo el proceso fue similar al de TiO_2 s, excepto que el precursor fue diferente. El procedimiento fue el mismo que para los TiO_2 . En los resultados se pudo notar que un desplazamiento hacia el rojo en el borde de absorción en la muestra B- TiO_2 s y que la muestra B/N- TiO_2 s tuvo el coeficiente de absorción de luz visible más alto. Esta banda de absorción de luz visible fue encontrada de 460 a 600 nm, concordando con resultados experimentales. Pero hubo un pico de absorción cercano a los 500 nm en los espectros de absorción de B/N- TiO_2 y su coeficiente de absorción en luz visible fue mayor que el del B-dopado. Significa que los B/N- TiO_2 tuvieron la mejor actividad y la mayor absorción de luz visible.¹⁹

7. Marco teórico

La anatasa es una de las formas minerales de óxido de titanio o dióxido de titanio (TiO_2). La palabra anatasa proviene de las palabras griegas $\acute{\alpha}\nu\acute{\alpha}$ (ana, "hacia arriba") y $\acute{\alpha}\nu\acute{\alpha}\tau\alpha\sigma\iota\varsigma$ (anatisis, "estirado"), que hace referencia a la longitud de la superficie de la pirámide, que es más larga que los otros minerales tetragonales en relación con la base. El TiO_2 es un óxido natural. Tiene una amplia gama de aplicaciones, desde pintura, soporte catalítico, catalizador, hasta protector solar y colorante de alimentos. La Titania, tiene excelentes propiedades ópticas y un índice de refracción muy alto cercano al del diamante. También es un compuesto muy estable. Es el pigmento blanco más utilizado, proporcionando blancura y opacidad para pinturas (57% de la producción mundial) y recubrimientos, plásticos (24%) y papel (12%). Tiene muchos usos especiales. Puede resistir la radiación ultravioleta y no se desvanecerá durante mucho tiempo. Los grados ultrapuros y finos de vidrio de TiO_2 se utilizan cada vez más como protectores solares. La demanda de TiO_2 para ser usado como fotocatalizador también está aumentando.²⁰

La Titania de tamaño nanométrico se está aplicando en diversos campos, por ejemplo, como fotocatalizador en la purificación de agua, en celdas solares, como agente antibacteriano, entre otros. El TiO_2 puede estar presente en alguna de sus formas cristalinas: anatasa, rutilo y brookita.²¹

La fotocatálisis es un proceso comúnmente utilizado para degradar contaminantes orgánicos comúnmente encontrados en las descargas de aguas residuales industriales con la ayuda de un catalizador, el cual es activado con luz. Durante este proceso, el catalizador es fotoestimulado por una fuente de fotones, generando pares de electrón-huecos. Estos se difunden hacia la superficie. Los huecos positivos reaccionan con el agua para producir radicales libres oxidantes, OH^* , mientras que los electrones foto generados, pueden reaccionar con el oxígeno para producir los radicales libres oxidantes, O_2^* . Los componentes orgánicos adsorbidos en la superficie del catalizador se someten entonces a una oxidación en la superficie, causando así, su degradación y eventualmente su mineralización.³

La fotocatalisis es la aceleración de una fotorreacción en presencia de un catalizador. Es catalizada por fotólisis, donde la luz es absorbida por adsorción del sustrato. En la catálisis fotogenerada, la actividad fotocatalítica depende de la capacidad del catalizador para crear huecos de electrones emparejados, que generan radicales libres, capaces de sufrir reacciones secundarias.²²

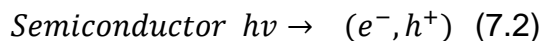
La fotocatalisis heterogénea es una técnica estudiada desde 1976, y fue hasta mediados de los años 1980, donde se plantea una posible factibilidad de aplicar estos procesos al tratamiento de aguas contaminadas. Es un proceso basado en la absorción de energía (visible o ultravioleta), ya sea de manera directa o indirecta por un sólido conocido como fotocatalizador, que usualmente es un semiconductor de banda ancha. En la región interfacial entre el sólido excitado y la solución, tienen lugar las reacciones de destrucción o eliminación de contaminantes, sin que el catalizador sufra modificaciones químicas. La excitación del semiconductor se puede realizar mediante:

1. Excitación directa del semiconductor, porque es el que absorbe los fotones utilizados en el proceso.
2. Excitación inicial de las moléculas adsorbidas en la superficie de las cuales a su vez son capaces de inyectar cargas en el semiconductor.

Este proceso permite realizar la degradación, incluso la degradación de una amplia gama de compuestos orgánicos según la ecuación global.



El primer paso del proceso consta en la generación dentro de las partículas del semiconductor, pares electrón-hueco. Cuando un fotón de energía $h\nu$ iguala o supera la energía de banda prohibida del semiconductor, E_g , un electrón, e^- , pasa de la banda de valencia a la banda de generar un hueco, h^+ .²²



Esquemáticamente, los procesos químicos que ocurren en un semiconductor ocurren cuando es excitado por una luz energética: bajo estas condiciones, se crean huecos de electrones cuya vida media es de nanosegundos; durante este período ellos deben migrar a la superficie para reaccionar con las especies adsorbidas. Los pares de

huecos de electrones que no se unen y reaccionan con especies en la superficie se recombinan y la energía se disipa. Esta recombinación puede tener lugar tanto en la superficie como en el interior de la partícula.²³

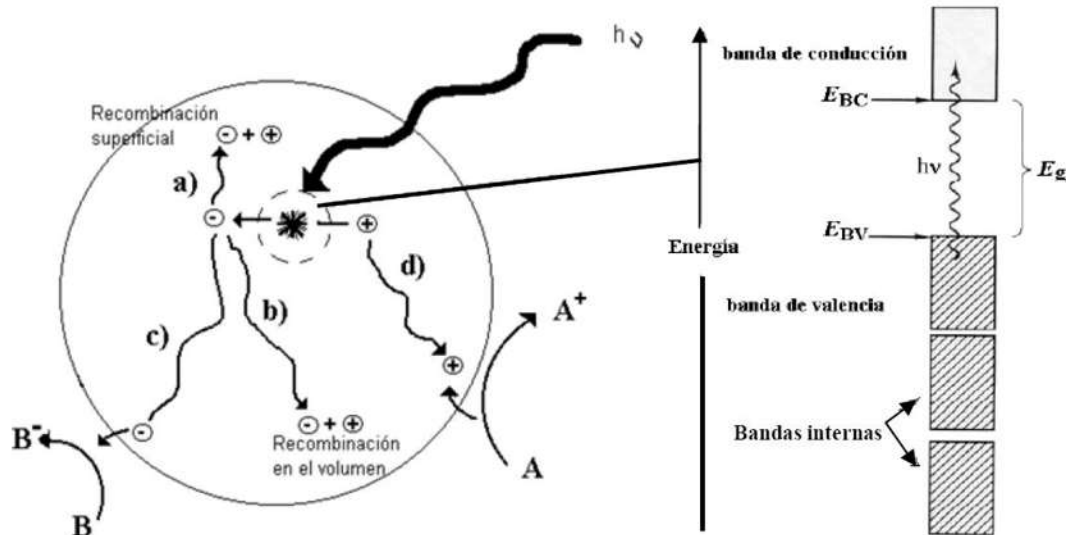
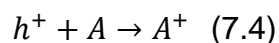
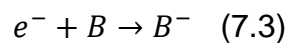


Figura 2. Procesos en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación.

Los electrones se reducen a un aceptor de electrones, B, en la superficie del semiconductor, como lo indica el c. Al mismo tiempo, los huecos pueden aceptar un hueco de la especie A, la cual se identifica como dadora de electrones, de manera que esta especie se oxidará (camino d).



La Ecuación 3 muestra que un electrón al ser atrapado por una especie B, esta genera un anión radical B⁻, al mismo tiempo que la captura de un hueco por parte de una especie A generará un catión radical A⁺, ambos radicales son sumamente reactivos y pueden llegar a reaccionar entre ellos o con otros adsorbatos, inclusive, pueden llegar difundirse desde la superficie del semiconductor hacia el interior de la solución y participar en una reacción química en el interior de la fase acuosa. Los más recientes estudios realizados sobre este campo de la catálisis heterogénea están dirigiendo su atención en los materiales semiconductores debido a sus propiedades para actuar como catalizadores y realizar reacciones fotosensibles; los más empleados son: TiO₂, ZnO,

CdS, Al₂O₃, Fe₂O₃, WO₃, etc., inclusive varios de estos materiales semiconductores participan en procesos químicos dentro de los ciclos de la naturaleza. Estos pueden excitarse a la exposición de luz de baja energía absorbiendo parte de la radiación del espectro de la luz solar que entra sobre la superficie terrestre ($\lambda > 310$ nm).²⁴

Hay cabida para también mencionar al parámetro de cinética general de reacción. Este parámetro se rige por la concentración del contaminante degradante y la energía que llega a la solución, la cual debe ser suficiente para provocar la generación de un par electrón-hueco, y para esto un material fotocatalítico relativamente eficiente debe ser capaz de eliminar tanto los contaminantes iniciales como los intermedios generados durante a lo largo del proceso catalítico.²⁴

La expresión matemática usada para describir la cinética del proceso catalítico es del tipo Langmuir- Hinshelwood (L-H). La isoterma de adsorción de Langmuir asume que, en el equilibrio, el número de lugares superficiales para la adsorción es fijo, y que un lugar superficial solo se puede ser ocupado por un sustrato. No existe interacción entre moléculas adsorbidas en posición adyacente y, por tanto, el calor de adsorción del sustrato es idéntico para todos los lugares e independiente del recubrimiento superficial.²⁴

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{K_{Ad}kC_0}{1+K_{Ad}C_0} \quad (7.5)$$

Donde k es la constante de velocidad de la que tiene lugar en el centro activo de la superficie del catalizador, y K_{Ad} es la constante de adsorción del compuesto.²⁵

Esta es una función implícita de la concentración y representa la conversión de manera gradual desde acciones de primer orden a otro de orden cero al aumentar la concentración C. Según con las afirmaciones de Herrmann, cuando se tiene un contaminante diluido en una solución ($C < 10^{-3}$ M, $KC \ll 1$) la reacción por lo general es aparentemente de primer orden, mientras tanto que para concentraciones mayores ($C > 5 \times 10^{-3}$ M, $KC \gg 1$), la velocidad de reacción es máxima, y el orden de la reacción es aparentemente cero.²⁶

Las variaciones de la velocidad de reacción en función de la longitud de onda siguen el espectro de absorción del catalizador (Figura 1.6), con un umbral correspondiente a una energía prohibida de 3.02 eV para el TiO_2 , es decir, longitudes de onda del UV cercano (UV-A).²⁶

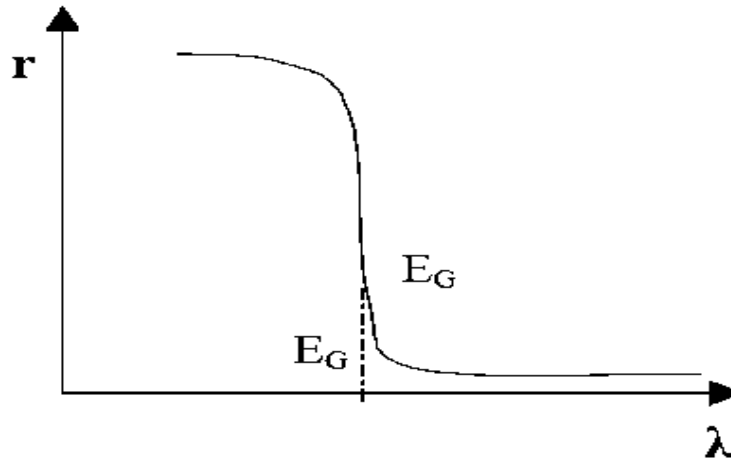


Figura 3. Longitud de onda en el espectro de absorción.

Para mejorar el ancho de banda un material semiconductor es necesario seguir alguna de las estrategias conocidas:

1. Dopaje: Consta de la adición intencional de impurezas al semiconductor para alterar sus propiedades. Al seleccionar cuidadosamente el tipo y la concentración de los dopantes, es posible modificar el ancho de banda prohibida. Por ejemplo, el dopaje con impurezas trivalentes puede aumentar el ancho de banda prohibida de un semiconductor tipo n, mientras que el dopaje con impurezas pentavalentes puede reducirlo.
2. Ingeniería de estructuras: Es la creación de capas múltiples o heteroestructuras semiconductor puede ayudar a mejorar el ancho de banda prohibida. Estas estructuras pueden combinar diferentes materiales semiconductores con diferentes anchos de banda prohibida, lo que permite ajustar el ancho de banda prohibida efectivo del material resultante.

3. Tensión de deformación: Aplicar una tensión mecánica controlada al semiconductor puede alterar su estructura cristalina y modificar así el ancho de banda prohibida. Esto se conoce como tensión de deformación y se logra mediante la elección adecuada de sustratos o capas de materiales con coeficientes de expansión térmica diferentes.²⁷
4. Quantum walls (barreras cuánticas): La incorporación de estructuras de pozos cuánticos en el semiconductor puede mejorar el ancho de banda prohibida efectivo. En estas estructuras, el semiconductor está confinado en capas delgadas, lo que permite la formación de estados electrónicos de niveles de energía modificados.²⁷

La elección de la técnica más adecuada dependerá del material y la aplicación específicos.

No obstante, existen maneras de adecuar la investigación de las mejoras de las propiedades electrónicas mediante dopajes en la química computacional y es por medio de softwares.

Los softwares para la química computacional desempeñan un papel fundamental en la investigación y el análisis de sistemas químicos utilizando métodos teóricos y computacionales. Estos softwares permiten realizar cálculos y simulaciones que ayudan a comprender la estructura, las propiedades y el comportamiento de moléculas y materiales a nivel atómico y molecular.

Estas son algunas de las funciones principales de los softwares utilizados en la química computacional:

1. Cálculos de estructura electrónica: Los softwares permiten calcular las estructuras electrónicas de moléculas y materiales, incluyendo la distribución de electrones, las energías de los estados electrónicos y las propiedades asociadas.

2. Predicción de propiedades químicas: Esto se debe a que pueden estimar propiedades como energías de enlace, geometrías moleculares, frecuencias de vibración, cargas parciales y coeficientes de polarización, entre otros.
3. Simulación de reacciones químicas: Los softwares pueden simular reacciones químicas, permitiendo estimar y analizar cómo se forman y se rompen enlaces, cómo se producen cambios en la estructura y cómo se redistribuyen las cargas y las propiedades moleculares.
4. Estudio de interacciones moleculares: Esto se debe a que los softwares pueden analizar entre moléculas, como puentes de hidrógeno, fuerzas de dispersión, interacciones electrostáticas y enlaces débiles.
5. Diseño y optimización de materiales: Esto se deriva de la aptitud de los softwares de ayudar en el diseño, construcción y optimización de los sistemas moleculares, permitiendo analizar diferentes estructuras, compuestos y condiciones para obtener propiedades deseadas.
6. Predicción y análisis de espectros: Los softwares pueden predecir y analizar espectros de absorción de luz UV-visible, espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) y espectros de infrarrojo (IR), lo que permite identificar y caracterizar compuestos.

En resumen, los softwares diseñados para la química computacional brindan herramientas y métodos para realizar cálculos y simulaciones que permiten comprender y predecir propiedades químicas, analizar reacciones y estructuras moleculares, y diseñar materiales con propiedades específicas.

Profundizando ahora con el entendimiento de la importancia de las propiedades que conforman el estudio computacional en la modificación de los semiconductores a través de los softwares de métodos DFT y *Ab initio*, es necesario comentar que:

El cálculo de la energía de enlace implica obtener la energía total de la molécula en su estado inicial, y así obtener la energía por de los átomos presentes, siendo la energía de enlace la diferencia entre estas dos energías. ²⁷

La estructura electrónica describe cómo se distribuyen los electrones alrededor de los núcleos atómicos y cómo interactúan entre sí, incluyendo información sobre los niveles de energía electrónica, los orbitales atómicos, las configuraciones electrónicas y todas las propiedades relacionadas como la densidad electrónica, las cargas parciales y la densidad de estados.²⁷

Los niveles de energía electrónica se refieren a los electrones en un átomo, una molécula o un material. Estos niveles están cuantizados, lo que significa que solo ciertos valores discretos de energía son permitidos para los electrones. Siendo esto que, en un átomo, los electrones ocupan diferentes niveles de energía, también conocidos como orbitales, alrededor del núcleo atómico y cada nivel de energía puede contener un cierto número máximo de electrones, de acuerdo el principio de exclusión de Pauli y el principio de Aufbau. Los niveles de energía están organizados en capas, subcapas y orbitales atómicos, asignándoles números cuánticos para su identificación.²⁷

Los niveles de energía se extienden más allá de los átomos individuales y se superponen para formar bandas de energía. Las bandas de energía están compuestas por una serie de niveles de energía electrónica contiguos o cercanos entre sí. Las bandas de energía más bajas están ocupadas en su totalidad por electrones, mientras que las bandas de energía superiores pueden estar vacías o parcialmente ocupadas.²⁷ El comportamiento de los electrones en estos niveles de energía superiores influye en las interacciones químicas, las propiedades de transporte de la electricidad (conducción, semiconducción y aislamiento), las propiedades ópticas y magnéticas, entre otras.²⁷

La configuración electrónica representa la distribución de estos electrones en estos niveles de energía u orbitales atómicos. Describe cómo se acomodan los electrones y llenan los diferentes niveles de energía, siguiendo los principios de la mecánica cuántica y las reglas de llenado de orbitales.²⁷ La configuración electrónica se representa utilizando números cuánticos y símbolos que indican el número de electrones en cada nivel de energía u orbital. Por ejemplo: la configuración electrónica del átomo de carbono (C) es $1s^2, 2s^2, 2p^2$. Lo que indica que hay dos electrones en el nivel 1s, dos electrones en el nivel 2s y dos electrones en el nivel 2p.²⁷

La configuración electrónica sigue el principio de Pauli de exclusión de Pauli, que establece que no puede haber dos electrones en el mismo átomo que tengan los mismo cuatro números cuánticos (número cuántico principal p , número cuántico del momento angular (n), número cuántico magnético (m) y el número cuántico del espín (s). También sigue el principio de Aufbau, que establece que los electrones se llenan en los orbitales de menor energía primero antes de llenar los de mayor energía.²⁷

Después de haber generado un entendimiento de las propiedades electrónicas desde la perspectiva de la mecánica cuántica, es necesario volver a las perspectivas de la química computacional continuando con el estudio de las interacciones moleculares, las cuales se centran en analizar las interacciones que ocurren entre las moléculas, incluyendo los enlaces químicos, las fuerzas intermoleculares y las reacciones químicas.

Algunas áreas clave para el estudio de las interacciones moleculares en la química computacional son:

1. Enlace químico: Los cálculos realizados bajo los principios de la química computacional permiten estudiar la formación y la ruptura de enlaces químicos. Esto permite comprender la estabilidad de los enlaces y las propiedades químicas de las moléculas.
2. Fuerzas intermoleculares: Estas son las fuerzas tales como, la fuerza de dispersión, las fuerzas dipolo-dipolo y los enlaces de hidrógeno, las cuales son fundamentales para determinar las propiedades físicas y químicas de las sustancias. Al estudiar estas fuerzas se puede predecir su influencia en la estructura y el comportamiento de las moléculas.²⁷
3. Simulaciones de dinámica molecular: Esto permite estudiar el movimiento y la interacción de las moléculas a lo largo del tiempo. Estas simulaciones se basan en ecuaciones de movimiento de partículas y se utilizan para estudiar fenómenos como la difusión, la cristalización, las reacciones químicas y las transiciones de fase.

4. Reacciones químicas: Se trata de la aproximación y análisis mediante cálculos de energía de activación, barreras de reacción y mecanismos de reacción. Estos cálculos ayudan a comprender a fondo cómo se llevan a cabo las reacciones químicas y cómo se pueden optimizar para lograr una mayor eficiencia en estas.

8. Metodología computacional

La Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés) es una herramienta computacional basada en la mecánica cuántica utilizada en física, química, ciencia de materiales y otras áreas del conocimiento para estudiar la estructura electrónica de sistemas que constan de átomos, moléculas y sus fases condensadas. Esta teoría permite realizar cálculos para determinar las propiedades de un sistema compuesto por núcleos y electrones, los cuales están representados por el uso de funcionales, es decir, una función de otra función. En este caso, la energía del sistema es una función de la densidad de electrones y la densidad es una función de la posición.²¹

Siendo necesario buscar una aproximación basada en la DFT, mediante una aproximación más cercana a una descripción precisa de la energía total del sistema. Debido a que no es posible obtener una descripción exacta de dicha energía, se busca trabajar mediante una aproximación que sea, por una parte, computacionalmente alcanzable en términos del tiempo de cómputo empleado y numéricamente correcta, es decir, que pueda predecir alguna de las propiedades fisicoquímicas o de interés para efectos de comparación.

En la DFT, la energía de interacción de electrones se describe simplemente como la suma de la repulsión coulombica clásica entre las densidades de electrones en algún campo medio y una suma que se supone que contiene todas las correlaciones de espín e interacciones. Este término adicional, llamado de intercambio y correlación (XC), recupera una descripción precisa de la energía del sistema basada en aproximaciones. Es una función de la densidad de carga electrónica del mismo sistema, y en donde la precisión del cálculo de la DFT depende en gran parte de qué tan bien describe este funcional la energía del sistema.

En acorde con las teorías de bandas más comunes, se puede prever que los materiales fuertemente correlacionados sean conductores mientras exhiben un comportamiento aislante cuando se miden de manera experimental. La teoría de bandas estipula que las fuerzas entre los electrones no pueden ser ignoradas, lo que lleva a la

existencia de bandas prohibidas en estos conductores predichos erróneamente. En los sistemas metálicos, existen espacios de bandas, entre bandas de energía con características similares, es decir, entre suborbitales del mismo orbital. Las propiedades aislantes surgen de la fuerte repulsión de Coulomb entre los electrones, obligándolos a estar confinados en orbitales atómicos (localización de Mott). Este potencial de Coulomb responsable de la localización se describe con el término "U", cuando los electrones están fuertemente localizados, no pueden moverse libremente entre los átomos, y saltan de un átomo a otro a través de un mecanismo denominado como "salto".²⁸

Los términos U , t y z (número de vecinos cercanos), pueden describir la brecha de banda:

$$E_{brecha} = U - 2zt \quad (8.1)$$

Y contemplando la repulsión *in situ* de la repulsión de Coulomb podría explicar la diferencia entre conducción y aislamiento.

La propiedad aislante se debe a que los electrones no tienen suficiente energía para vencer la repulsión de otros electrones en sitios vecinos, es decir, cuando $t < U$, mientras que, para valores grandes de U , causando que la DFT falle. Es por ello, que se implementó el término U (DFT+U), tratando así las interacciones de Coulomb de los electrones, el cual por lo general se manifiesta de manera empírica.

El método de la aproximación local de la densidad (LDA+U, *Local Density Approximation*) se practica ampliamente para corregir la función aproximada de DFT-XC. La implementación LDA+U funciona de manera similar al método LDA estándar para describir los electrones de valencia, y solo para estados electrónicos estrechamente relacionados (orbitales d y f) se implementa el modelo de Hubbard para crear un modelo más preciso. Debido a la expresión del aditivo de Hubbard, habrá una diferencia de doble conteo para los estados en correlación; por lo mismo, se debe concluir la expresión de "doble conteo" (E_{dc}) de la energía total de la LDA que describe las interacciones electrónicas mediante la siguiente ecuación:

$$E_{LDA+U}[\rho(r)] = E_{LDA}[\rho(r)] + E_{Hub}[\{n_{mm}^{l\sigma}\}] - E_{dc}[n_{l\sigma}] \quad (8.2)$$

En el cual $n_{mm}^{l\sigma}$ forma los números de colocación de orbitales localizados identificados por el índice de sitio atómico l , índice de estado m , y por el spin σ .²⁸

Considerando que las interacciones electrónicas dependen de los orbitales, es necesario implementar una descripción más completa como la LDA+U, la cual depende del valor de U_{eff} , que generalmente se conoce como U , el cual varía en cada átomo, dependiendo de parámetros como la posición, la estructura y magnetismo de la red cristalina.

Los parámetros asignados a los cálculos de DFT pueden afectar significativamente la elección del valor U óptimo. Estos parámetros incluyen pseudopotenciales, conjuntos básicos, corte y muestreo de puntos k . Recordar que los puntos k , nos ayudan para muestrear la densidad o la propiedad medible a través de los puntos de alta simetría dentro de la red periódica donde situamos nuestros modelos.

Dado que los pseudopotenciales se utilizan para reducir el tiempo de cálculo al reemplazar todo el sistema de electrones, el potencial coulombico con un sistema que solo tiene en cuenta los electrones de valencia. Se ha informado que con valores pequeños de los electrones aún no estaban localizados y que la de U depende de los funcionales de correlación de intercambio utilizados, pseudopotenciales, propiedades valores experimentales ajustados y operadores de proyección. En el estudio computacional de sistemas fuertemente correlacionados, generalmente se puede encontrar en la literatura que los investigadores se refieren a la utilización del método DFT+U en sus cálculos, que puede incluir también la Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA) mediante la forma GGA+U.²⁸

Los estados fundamentales al subestimar la desviación de banda para los semiconductores pueden obtener una predicción falsa del comportamiento metálico para sistemas como los aisladores de Mott, al quedar los electrones en el sistema después de abrir la vacante, estos quedan deslocalizados.

Particularmente, en nuestro sistema basado en TiO_2 pueden existir errores de sub o sobreestimación del ancho de banda prohibido, pasando incorrectamente a los demás átomos de Ti, por lo tanto, se encuentra la subestimación de la banda prohibida, pero se considera sobre estimada aplicando el funcional híbrido.

El Paquete de Simulación Vienna *Ab initio* (VASP) es un código DFT eficiente desarrollado para estudiar sistemas formado por iones y partículas atómicas dentro de una red periódica basado en considerar ondas planas y la aproximación de pseudopotencial ultrasuave para realizar la aproximación de energía de las ecuaciones de Bohr-Oppenheimer siendo comparable los resultados obtenidos respecto a la estructura y algunas propiedades intrínsecas de sistemas finitos con los programas tradicionales de iniciación química cuántica basados en conjuntos de bases gaussianas locales (centrados en el átomo).²⁹

El uso de una base para la construcción de orbitales electrónicos fundada en ondas planas tiene varias ventajas inmediatas:

1. Es fácil cambiar de una representación del espacio real (donde la energía potencial V tiene una representación diagonal) a través de una transformación rápida de Fourier al espacio de momento donde la energía cinética T es diagonal.
2. El control de la convergencia del conjunto de bases es sencillo; basta con monitorear los valores propios y las energías totales en función de la energía de corte.
3. Ayuda a evitar los errores de superposición de conjuntos de bases que deben controlarse cuidadosamente en los cálculos basados en conjuntos de bases locales.

Se han introducido pseudopotenciales para evitar la necesidad de un tratamiento explícito de los electrones del núcleo fuertemente unidos y químicamente inertes. Son necesarios en todos los métodos de onda plana, pero también se pueden utilizar en métodos de conjunto de base local para reducir el esfuerzo computacional.³⁰

El método de onda aumentada con proyector (PAW) es un intento de lograr simultáneamente la eficiencia computacional del método pseudopotencial, así como la precisión del método de onda de plano aumentada linealizada (FLAPW). A diferencia del enfoque pseudopotencial, el método PAW tiene en cuenta las características nodales de los orbitales de valencia y garantiza la ortogonalidad entre la valencia y las funciones de onda central.³⁰

Todos los cálculos hechos de este trabajo se realizaron utilizando el paquete de simulación Vienna *Ab initio*. (VASP).³¹ Las optimizaciones de geometría de todos los sistemas se relajaron a nivel de DFT sin imponer cualquier restricción de simetría, utilizando la aproximación de gradiente generalizada en la forma propuesta de Perdew-Burke-Ernzerhof³² y aplicando el parámetro $U = 3.2$ para considerar los efectos relativistas en los átomos de Ti. La interacción entre los núcleos iónicos y los electrones de valencia se describió mediante el método del proyector de onda aumentada, tal como está implementado en VASP.³³ El corte de energía para el conjunto de base de ondas planas se ajustó en 420 eV. Se utilizó el método de gradiente conjugado hasta que las fuerzas en cada átomo fueron inferiores a 0.01 eV/Å. Las dimensiones de la celda unitaria ortorrómbica en el eje no periódico eran lo suficientemente grandes para evitar interacciones entre imágenes, considerando dos vectores periódicos para formar la superficie plana base de TiO₂. Aquí, se fijó un espacio de ~10 Å a lo largo de la dirección no periódica, mientras que, a través de la dimensión periódica, las celdas unitarias se optimizaron hasta la celda el estrés total se acercó a un mínimo. De acuerdo con las dimensiones de la celda, se necesitan algunos puntos k para muestra la zona de Brillouin en el espacio recíproco. Así, una cuadrícula de 5x1x1 fue construida. Una energía de corte de onda plana de 420 eV representa un buen compromiso entre precisión y tiempo de cálculo para la optimización de la densidad electrónica en cada paso de relajación. Se exploraron soluciones polarizadas por espín y no polarizadas por espín de las ecuaciones de Kohn-Sham para las superficies prístinas, encontrando en algunos casos diferencias energéticas que no podían despreciarse y que serán discutidas en la sección de Resultados.

Para calcular la energía de enlace¹⁷ y la energía cohesiva (E_C) por átomo para conocer la estabilidad del sistema una vez convergido se emplearon las siguientes ecuaciones:

$$E_B = \frac{E_{(x)} - \sum_{i=1}^n (E_{atom} * n_i)}{n} \quad (8.3)$$

Donde E_B es la energía de enlace, $E_{(x)}$ es la energía del total del complejo atómico, E_{atom} es la energía por átomo que forma parte del complejo, n_i es la cantidad de átomos que hay de cada especie en la supercelda y n es el número total de átomos que conforman al complejo.

La energía cohesiva (E_C) es la energía requerida para deshacer o desenlazar un sistema en cada una de sus partes. Un sistema estable (*bound state*) tiene un valor positivo de E_C , que representa la energía ganada durante la formación de dicho estado estable.³⁴

Para calcular la E_C de las superceldas periódicas de TiO_2 , es necesario obtener la energía optimizada de la supercelda consciente de la energía completamente convergida con respecto a los puntos- k y la energía de corte para el conjunto de bases de onda plana, evaluando el impacto de la función de correlación de intercambio utilizada.⁷

$$E_C = \frac{E_{(x)}}{n} \quad (8.4)$$

Otra propiedad que nos ayuda a saber la estabilidad térmica para la formación de un estado o sistema multicomponente es mediante el cálculo de la energía libre de Gibbs (ΔG). Esta propiedad es ampliamente usada para estudiar la estabilidad termodinámica de una gran cantidad de sistemas nanométricos y se calcula de la siguiente manera:

$$\Delta G = -E_C + \sum_{i=1}^n X_i \mu_i \quad (8.5)$$

Donde $\sum_{i=1}^n X_i \mu_i$ corresponde a la fracción molar de los componentes conformantes, donde $X_i = n_i/n_T$, donde n_i representa los átomos por especie existentes en la celda y n_T representa el número total de átomos que conforman la supercelda. El potencial químico se puede estimar como la E_B por átomo del estado fundamental del

H₂, el estado fundamental de la molécula B₂ o el N₂ y la E_C por átomo de la superficie de titanio puro, respectivamente.⁷

Considerando en todo momento, que los valores positivos de ΔG representan una estructura metaestable con respecto a los componentes conformantes, mientras que los valores negativos de ΔG se refieren a estructuras estables de acuerdo con sus componentes.⁷

Por otra parte, para explorar las propiedades electrónicas de los materiales propuestos en este proyecto, se tomó en cuenta la teoría de la estructura de bandas y la densidad total de estados electrónicos, considerando un cálculo adicional incrementando el muestreo de los puntos k considerando un mallado más denso de 20x1x20. El comportamiento electrónico se puede ajustar a la influencia de los dopantes sustanciales. Para ilustrar este hecho, pensamos en una celda unitaria que contenga un prístino con un número par de electrones de valencia. Si reemplazamos solo un átomo de carbono (con 4 electrones de valencia) por B (3 electrones de valencia) o N (5 electrones de valencia), tal cambio da una celda unitaria con un número impar de electrones de valencia, en tales casos es necesario buscar soluciones espín polarizadas para evaluar si hay diferencias significativas con respecto a la solución sin espín polarizada.⁷

Finalmente, para estudiar la reactividad de los materiales modificados de TiO₂, se seleccionaron dos descriptores de reactividad intrínseca que incluyera la respuesta de las superficies dopadas cuando una posible interacción física pudiera ocurrir o bien un ataque químico caracterizado mediante un ataque electrofílico o nucleofílico. Es decir, se optó por el uso de dos descriptores de reactividad considerados capaces de considerar las interacciones covalentes y no covalentes. En primera instancia tenemos el potencial electrostático molecular (MEP, por sus siglas en inglés):

$$V(r) = \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{|R_A - r|} - \int \frac{\rho(r') dr'}{|r' - r|} \quad (8.6)$$

Donde Z_A y R_A son el número atómico del núcleo A y su posición, $R_A - r$ es su distancia desde el punto r y $\rho(r')$ es la densidad de electrones en cada elemento de volumen. Este descriptor proporciona la respuesta de la densidad de electrones cuando

se acerca una carga unitaria positiva, que comúnmente se traza en un esquema de color. Debido al potencial electrostático $V(r)$, es una propiedad local, tiene un valor para cada punto r en el espacio que rodea una molécula o celda unitaria, de modo que, dependiendo de la naturaleza de los iones (por ejemplo, naturaleza positiva o negativa), el potencial electrostático dependerá de la distancia radial r del núcleo.⁷

Continuando con el segundo descriptor de reactividad, las funciones de Fukui (Ffs) son útiles para el proceso controlado por transferencia de electrones y que nos ayudan a evaluar la reactividad de un sistema cuando es propenso a llevar a cabo una reacción química. Las funciones de Fukui se definen como el cambio de la densidad electrónica con relación al número de electrones (N), tomando en cuenta la posición fija de los núcleos, es decir, el potencial externo constante $v(r)$ ⁷ y no necesitan estudiar todos los reactivos y catalizadores que participan en una reacción, sino solo la molécula objetivo.³⁵

$$f(r) = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_{v(r)} \quad (8.7)$$

Debido a la discontinuidad de la ecuación anterior con respecto a N , en una aproximación de diferencia finita se pueden definir tres funciones como:

$$f_{v,N}^+(r) = \rho_{v,N+1}(r) - \rho_{v,N}(r) \quad (8.8)$$

$$f_{v,N}^-(r) = \rho_{v,N}(r) - \rho_{v,N-1}(r) \quad (8.9)$$

$$f_{v,N}^0(r) = 0.5 \left(\rho_{v,N+1}(r) - \rho_{v,N-1}(r) \right) \quad (8.10)$$

Donde $\rho_{v,N+1}(r)$, $\rho_{v,N}(r)$ y $\rho_{v,N-1}(r)$, son las densidades electrónicas del sistema con electrones $N + 1$, N y $N - 1$, respectivamente, todos con la geometría del estado fundamental del sistema de electrones N . Donde las ecuaciones 8.8 y 8.9 se refieren a la función de Fukui para: 1) ataque nucleofílico, el cambio químico donde una molécula se estabiliza al aceptar carga entrante o 2) ataque electrofílico, cuando una molécula se estabiliza al perder carga cediéndola a otra especie deficiente de electrones.⁷

Los descriptores de reactividad fueron calculados mediante subrutinas implementadas en el software usado y procesadas empleando programas escritos y visualizadas en el programa VESTA.³⁶

9. Resultados y discusión

9.1. Análisis estructural

Primeramente, se construyó el modelo de la Titania pura basado en su estructura tipo anatasa. Se construyó una supercelda que contenía 5 x 1 x 1 celdas unitarias, conteniendo un total de 60 átomos, de los cuales 20 son átomos de titanio y 40 son átomos de oxígeno. Después del proceso de optimización de geometría, el tamaño de la supercelda calculado fue 18.94 Å de largo y 11.50 Å de ancho respecto a los ejes *a* y *c* respectivamente.

Por otra parte, se realizó el cálculo de optimización de geometría usando el funcional de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) para efectos de comparación, ya que se ha reportado en la literatura, una mejor descripción de las propiedades electrónicas, como el ancho de banda prohibido de sistemas periódicos como nanotubos de carbono dopados, grafeno, nanolistones de grafeno y nanolistones de nitruro de boro.^{35 7 34 37 38}

Estructuralmente, ambos modelos convergen a geometrías muy semejantes y con ligeras desviaciones únicamente cuando las distancias de Ti-O de 1.2% respecto al cálculo realizado empleando la GGA.

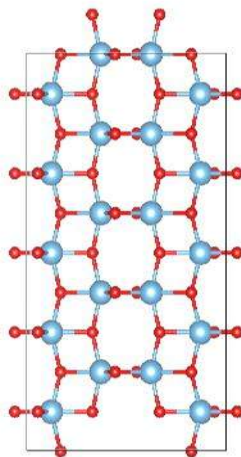


Figura 4. Red superficial de TiO₂ optimizada.

Para construir nuestros sistemas de anatasa dopados superficialmente, se reemplazó un átomo de O por B (llamado B-TiO₂) o N (llamado N-TiO₂) los cuales representan el 1.67% de impurezas. Puesto que, para este trabajo consideramos el modelo bidimensional de una superficie de TiO₂, podemos tener el caso de sustituciones de O en la parte interna de la estructura (O_{inter}) o la sustitución superficial (O_{sup}), los cuales serán discutidos más adelante para efectos de comparación respecto a su estabilidad energética.

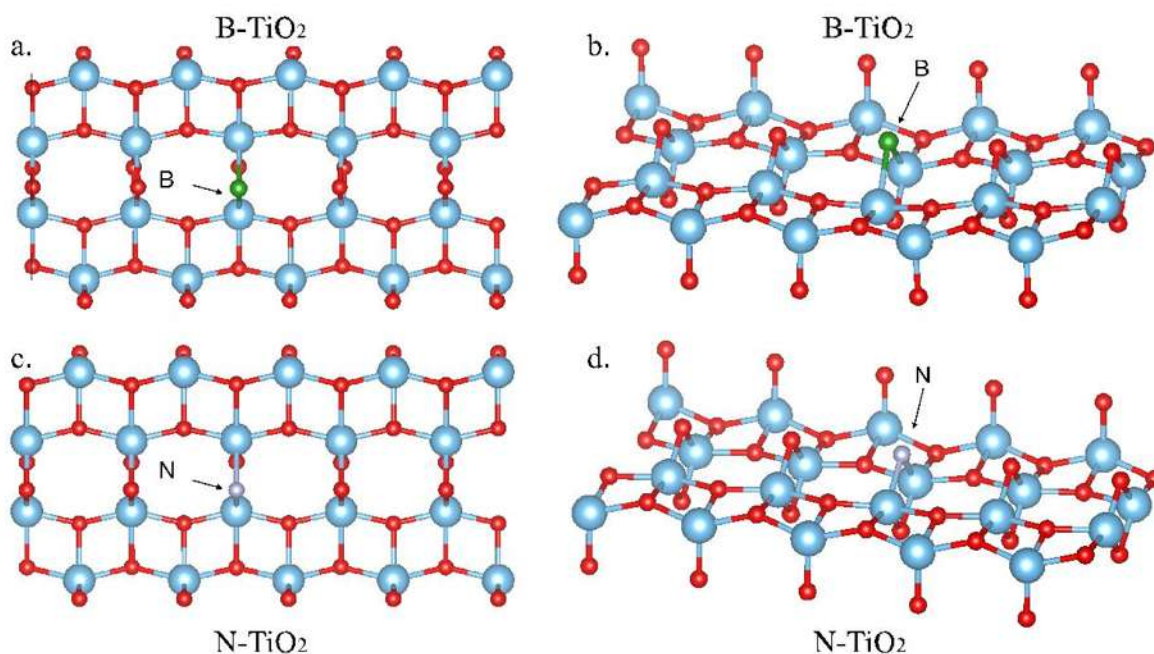


Figura 5. Superficies periódicas de los monodopajes. (a) y (b) representan B-TiO₂. (c) y (d) representan N-TiO₂.

Para el caso de los modelos de B-TiO₂ y N-TiO₂ utilizando tanto el funcional puro GGA como el funcional PBE no se observaron cambios importantes en la geometría optimizada de la supercelda, teniendo un tamaño de 18.94 Å en el eje *a* y 11.52 Å en el eje *c* respectivamente como se puede observar en la Figura 5. Esto debido a que como se puede observar, las sustituciones más estables fueron aquellas donde los átomos dopantes se encuentran sobre la superficie, por tanto, las distancias de enlace con B-Ti y N-Ti al relajarse no afectaron sobre el tamaño total de la supercelda.

Continuando con las geometrías de los sistemas que contienen 2 átomos sustituidos, los cuales representan 3.33% de impureza (llamados BB-TiO₂, NN-TiO₂ y BN-TiO₂ respectivamente), encontramos diferencias estructurales importantes como las que se detallarán a continuación. Por una parte, al sustituir dos átomos de O por B encontramos un grado de deformación de la supercelda, tanto para sustituciones de O_{inter} y O_{sup} como se puede observar en las Figuras 6.a. y 6.b. respectivamente. Parte de esta deformidad se debe a que, al participar el B en forma intersticial en la red del TiO₂, es necesario que el B emplee sus orbitales tipo *p* para enlazarse a los átomos de Ti vecinales, lo cual genera un defecto local como es mostrado en el recuadro de la parte a de la Figura 6.

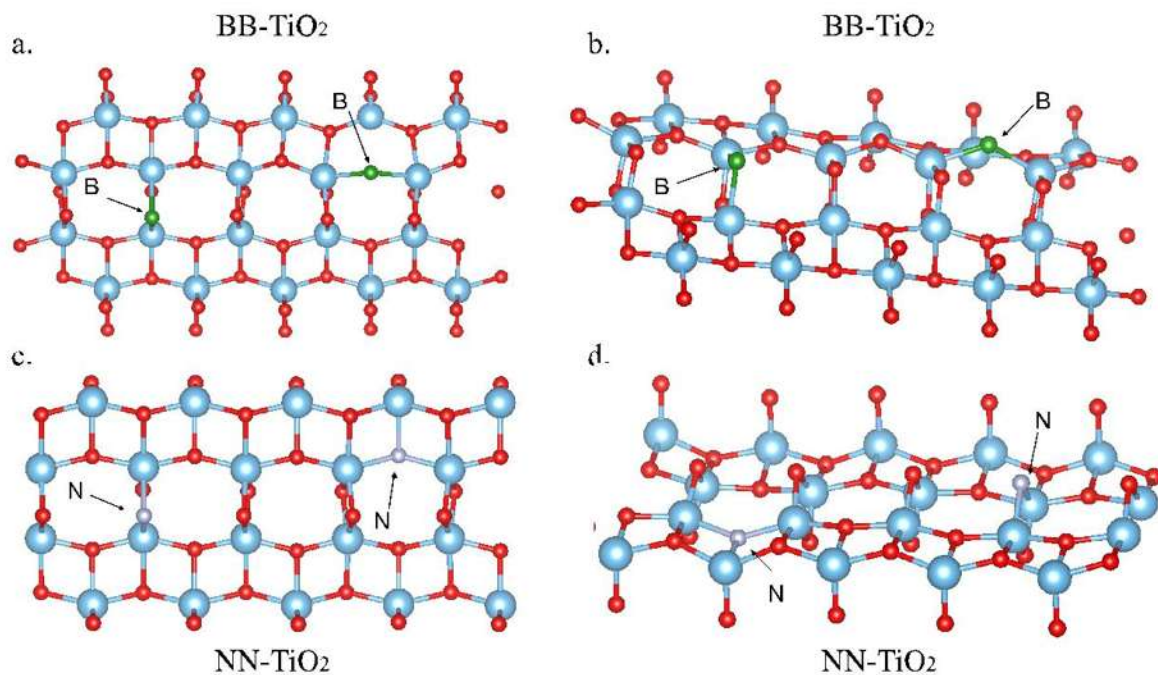


Figura 6. Superficies periódicas de los bidopajes. (a) y (b) representan BB-TiO₂. (c) y (d) representan NN-TiO₂.

Cabe mencionar que incluso para este sistema (BB-TiO₂) la solución numérica fue muy complicada realizarla durante el proceso de optimización, ya que observábamos una deformación excesiva de la supercelda de simulación, lo cual consumía mucho tiempo de cálculo, del orden de semanas sin lograr la convergencia, realizando el cálculo en servidores con hasta 40 procesadores tipo Xeon Intel y 128 Gb de memoria RAM para el almacenamiento temporal de las funciones de onda que se generaban durante dicho

cálculo. Se observa en la supercelda del sistema BB-TiO₂ que obtuvimos después del proceso de optimización, el cual fue posible obtener únicamente cuando fueron sustituidos átomos de O_{sup} por B.

Por otra parte, el sistema NN-TiO₂ que pudimos optimizar fue aquel que tiene sustituido un átomo de O_{inter} y O_{sup} respectivamente como es mostrado en la Figura 8. Se puede observar en dicha figura (Fig. 7) que el N genera una mayor estabilidad estructural a la red del TiO₂ respecto a la sustitución de O por B. Esto podría ser debido a que el N favorece la formación de estructuras trivalentes más que el B, debido a que contiene 5 electrones libres en su último subnivel energético como es bien sabido. Por lo que podría participar tanto como dopante superficial e intersticial en la superficie de TiO₂.

El último dopaje considerado en este proyecto es mostrado en la Figura 8, el cual es una combinación de impurezas de B y N intersticiales considerando ambos átomos dopantes (llamado BN-TiO₂), el tamaño de la supercelda optimizada fue de 18.92 Å y 11.06 Å respectivamente.

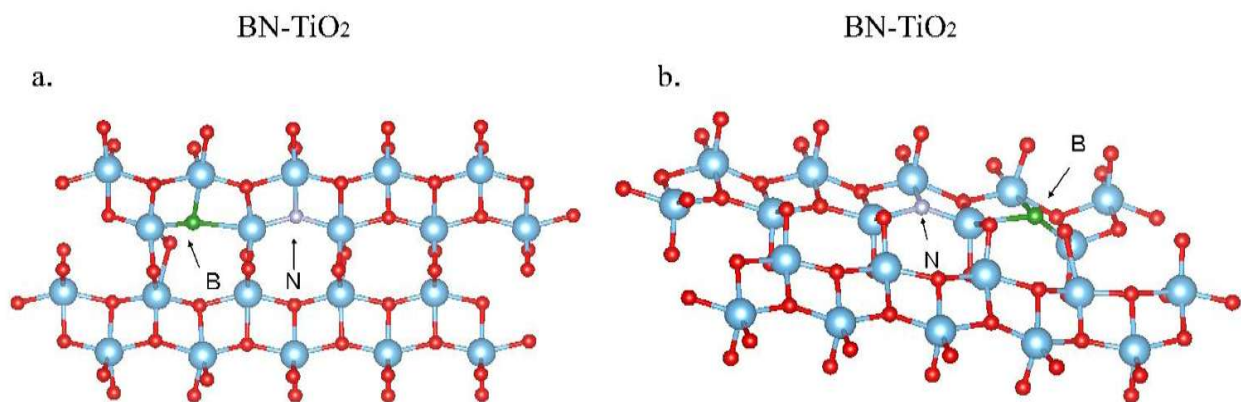


Figura 7. Superficie periódica del bidopaje BN-TiO₂ (a) y (b) respectivamente.

Se puede observar en la Figura 7 que la mayor deformación estructural observada en la supercelda de simulación se encuentra cerca del átomo de B. Incluso observamos que los oxígenos más cercanos al lugar donde fue simulado el B tuvieron desplazamientos importantes los cuales son mostrados en la Figura 7.

En la Tabla 1, se resumen las diferencias estructurales respecto a las distancias de enlace más importantes para las superficies estudiadas en este trabajo. En dicha Tabla se incluyen los resultados estructurales empleando los funcionales de cálculos PBE y GGA respectivamente para efectos de comparación. Se puede observar que para el TiO₂ prístino, la distancia Ti–O tiene una longitud promedio de 1.95 Å obteniendo un valor cercano en las optimizaciones B-TiO₂, N-TiO₂, NN-TiO₂ y BN-TiO₂, a excepción de las deformaciones estructurales discutidas al optimizar el sistema BB-TiO₂ en donde se logra ver una longitud considerablemente más larga en este enlace.

Tabla 1. Distancias de enlace (en Å) de superficies de TiO₂ estudiadas en este proyecto obtenidas empleando el funcional puro GGA (y PBE respectivamente) comparado con la literatura*.

Sistema	Ti–O	Ti–Ti	O–O	Ti–B	O–B	B–B	Ti–N	O–N	N–N
TiO ₂	1.95 (1.92) 1.9*, 1.91**, 1.96***	3.28 (3.28) 3.43**	3.19 (3.16) 2.63***	-	-	-	-	-	-
B-TiO ₂	1.90 (1.89)	3.05 (3.32)	3.15 (3.10)	2.20 (2.21)	2.77 (2.77)	-	-	-	-
N-TiO ₂	1.91 (1.91)	3.29 (3.29) 3.9**	3.38 (3.13)	-	-	-	1.95 (1.96) 1.96*, 2.32**, 2.03***	2.61 (2.62) 1.34*, 2.6***	-
BB-TiO ₂	3.44 (-)	3.33 (-)	3.15 (-)	2.22 (-)	3.36 (-)	9.64 (-)	-	-	-
NN-TiO ₂	1.92 (1.89)	3.29 (3.29)	3.16 (3.23)	-	-	-	1.97 (1.98)	3.44 (3.44)	9.76 (9.77)
BN-TiO ₂	1.95 (2.05)	3.61 (3.24)	3.20 (3.15)	2.36 (2.36)	2.75 (3.40)	-	1.92 (1.90)	3.73 (3.67)	-

*Ref⁴⁰, **Ref⁴¹, ***Ref⁴²

Comparando nuestros resultados con los valores encontrados en la literatura, Ceotto y col. reportaron distancias Ti–O mediante mediciones cristalográficas⁴⁰ y en la cual se observa una similitud con la distancia de Ti–O obtenida en esta investigación teniendo desviaciones aproximadas de 0.5% y 1.6% respecto a los valores calculados en este trabajo al emplear GGA y PBE respectivamente en el modelo superficial de TiO₂ prístino. Sahoo y col., reportaron las distancias Ti–O obtenidas mediante el método de Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) en sustratos a diferentes temperaturas: 400°C, 450°C y 500°C, las cuales fueron de 1.915 Å, 2.184 Å y 1.96 Å

respectivamente y en el enlace Ti–Ti muestran distancias de 3.83 Å, 3.905 Å y 3.897 Å respectivamente.⁴¹ Los cuales son mostrados en la Tabla 1 para efectos de comparación.

Por otra parte, Ramin Gul y col. emplearon la DFT convencional, realizando cálculos basados en la GGA, donde las funciones de onda de electrones fueron expandidas por ondas planas,⁴² reportando distancias de Ti–O de 1.96 Å y 2.63 Å para el enlace O–O. Por tal motivo se puede ver que para el modelo seleccionado de TiO₂ y con la metodología empleada sean reproducibles las propiedades estructurales de este nanomaterial.

Respecto al dopaje con N, se encontró en la literatura longitudes de distancia de enlaces calculados teóricamente. Por ejemplo,⁴⁰ utilizando la DFT con el funcional PBE para un modelo de bulto de TiO₂ en su fase rutilo, donde se reportan distancias de 1.96 Å y 1.34 Å para Ti–N y N–O, respectivamente. Como podemos observar en la Tabla 1, nuestro modelo reproduce distancias muy similares para nuestra nanosuperficies identificada como N-TiO₂.

Así mismo, en el estudio experimental de Sahoo y col., muestran distancias con el dopaje mencionado, a tres distintas temperaturas de síntesis. Siendo 3.908 Å, 3.866 Å y 3.782 Å respectivamente para cada temperatura correspondiendo al enlace Ti–Ti y para el enlace Ti–N corresponden los valores de 2.326 Å, 2.334 Å y 2.371 Å.⁴¹

En el caso del dopaje de B, Finazzi y col. plantean tres estructuras diferentes, donde dos situaciones son localmente similares, ya que ambas corresponden a un complejo (BO₃), pero difieren en términos de segundos vecinos y orientación relativa, considerando una supercelda casi cúbica de 2x2x1 (96 átomos) tratando de modelar la anatasa dopada con B. Y como último se puede hacer una rápida mención a las distancias de Feng, en las cuales menciona que, en su sistema, los dos enlaces Ti–O adyacentes al sitio intersticial de B sufrieron una modificación en las respectivas longitudes de enlace de 1.944 y 2.086 Å, siendo más largos a los que obtuvieron de la anatasa pura (1.30 y 1.973 Å). Esto indica que la presencia de un B intersticial provoca una deformación o cambio importante en los parámetros estructurales.¹⁵ Este hecho podría ser la razón por la cual fue complicado optimizar nuestros modelos dopados con

B sustituido intersticialmente y observamos geometrías irregulares cerca de la especie dopante (B).

9.2. Análisis energético y de estabilidad

Para explorar la estabilidad de las superficies modeladas en este proyecto, se realizó el análisis energético en términos del cálculo de la energía cohesiva (ΔE) y la energía libre de Gibbs (ΔG). Por definición, la (ΔE) de un sistema formado por iones, átomos y moléculas es la energía necesaria para desensamblar el sistema molecular en sus átomos constituyentes. Puesto que se requiere adicionar energía a dicho proceso, la ΔE tiene valores positivos. Para calcular la ΔE , de los dopantes es necesario obtener su energía de la celda optimizadas con la cantidad de puntos k completamente convergidos, así como la energía de corte para el conjunto de bases de onda plana, evaluando el impacto de la función de correlación e intercambio utilizada y su capacidad para describir con precisión tanto la fase atómica.⁷ En las Tabla 2 y 3 se muestran la energía total de los complejos, la energía cohesiva por átomo de los sistemas mono y bidopados estudiados en este proyecto así como la energía libre de Gibbs. Por otra parte, la energía libre de Gibbs fue calculada en este proyecto puesto que incluye la naturaleza química de las especies, ya que tenemos en nuestras nanosuperficies un sistema multicomponente, es decir, está compuesto por hasta 5 especies químicas distintas. Se establece el criterio basado en los principios termodinámicos que, el valor negativo de la energía libre corresponderá a la espontaneidad de dicho estado.

Tabla 2. Energía total, cohesiva (ΔE) y libre de Gibbs (ΔG) de los nanomateriales dopados con una impureza obtenidos con el funcional GGA (PBE)

Sistemas	Energía de complejo ⁴³	Energía cohesiva (eV/atom)	ΔG (eV/atom)
TiO ₂	-463.81 (-460.50)	7.73 (7.67)	-11.92(-11.87)
B-TiO ₂	-516.64 (-513.96)	8.61 (8.57)	-9.75 (-9.71)
N-TiO ₂	-462.19 (-458.96)	7.70 (7.65)	-11.75 (-11.70)

Tabla 3. Energía total, cohesiva y libre de Gibbs (ΔG) de los nanomateriales dopados con dos impurezas obtenidos con el funcional GGA (PBE)

Sistemas	Energía de complejo ⁴³	Energía cohesiva (ΔE) (eV/atom)	ΔG (eV/atom)
BB-TiO₂	-450.20 (-)	8.50 (-)	-6.59 (-)
NN-TiO₂	-460.38 (-457.24)	7.67 (7.62)	-11.58 (-11.53)
BN-TiO₂	-518.25 (-457.24)	7.94 (7.62)	-12.64 (-11.62)

Aunque la ΔE es una referencia para conocer la estabilidad de los materiales en bulto, difiere del valor considerando una nanopartícula.⁴⁴ A nanoescala, se han demostrado los efectos del tamaño en la energía cohesiva de las nanopartículas, que disminuyen con la disminución del tamaño de las partículas.⁴⁵

Como se puede observar en las Tablas 2 y 3 los valores de energía cohesiva son más negativas en los sistemas dopados con B o N. Se observan ligeras diferencias al emplear funcionales PBE y GGA, pero en general la misma tendencia respecto a la estabilidad estructural. Por tal motivo centraremos las siguientes secciones de este trabajo solo para los resultados obtenidos con PBE, ya que es el funcional de Densidad que mejor reprodujo el ancho de banda del sistema prístino. La disminución de energía cohesiva se debe a que al sistema dopado le costaría más trabajo, hablando desde el punto de vista energético, formarse. De tal manera que, los sistemas dopados con N serían los sistemas energéticamente más favorables respecto a los que contienen B. De tal forma que, parece ser que la sustitución con ambos dopantes (BN-TiO₂) es inclusive, más probable que se forme antes que las sustituciones que contienen 2 átomos de B.

En la literatura consultada para los dopajes con B se cita que a menudo, el B-TiO₂ exhibe un pico del nivel de B 1s está alrededor de 192 eV, que aumenta de intensidad a medida que aumenta el nivel de dopaje; la energía de unión estándar de B 1s en el óxido de boro, B₂O₃, o en ácido bórico, H₃BO₃, donde el boro forma tres enlaces B-O en una configuración plana, es de 194 eV, mientras que en TiB₂ el nivel cambia a energías de

unión más pequeñas, alrededor de 188 eV.⁴⁶ Siendo esto claro, en la optimización de bultos de TiO₂ con el funcional GGA.

Analizando los valores de la energía libre, podemos concluir la idea sobre la estabilidad de los sistemas dopados. Recordando el concepto de espontaneidad, el cual entre más negativo sea el valor de DG es más espontáneo el sistema, encontramos que los sistemas con 1 y 2 átomos de N dopados en la superficie de TiO₂, son mucho más espontáneos que los sistemas dopados con B, incluso el sistema BN-TiO₂ es más espontáneo que los sistemas dopados únicamente con B. Por lo que podemos decir en general, que es tanto más energéticamente y espontáneo el proceso de síntesis que involucre el dopaje con N, después podría formarse las superficies conteniendo B y N y después las superficies que solo contienen B como átomos dopantes.

9.3. *Propiedades electrónicas del TiO₂ dopado.*

Las propiedades electrónicas obtenidas en este trabajo serán discutidas en términos de la densidad de estados total⁴ y la estructura de bandas de las nanosuperficies. Como se ha demostrado, el nivel de teoría PBE reproduce mejor las propiedades electrónicas del sistema prístino, el cual fue tomado como referencia de los valores encontrados en la literatura obtenidos tanto por métodos computacionales como en forma experimental. Por tal motivo, los resultados de aquí en adelante serán discutidos únicamente para el funcional PBE. Las cuales fueron calculadas a través de los puntos de alta simetría en la primera zona de Brillouin empleando una red de puntos k , 2 veces más densa que para el cálculo de optimización descrito en la sección anterior de este proyecto.

Primeramente, para el cálculo de las propiedades electrónicas de la superficie de TiO₂ prístina, sus propiedades electrónicas se muestran en la Figura 8. Se puede observar que la superficie de TiO₂ es un material aislante con un ancho de banda aproximado de 2.95 eV. Reportado en la literatura, se han encontrado varios modelos teóricos del TiO₂, por ejemplo, mediante técnicas de dispersión de electrones o la teoría funcional de la densidad (DFT)⁷ para explorar las propiedades electrónicas, los estados magnéticos o la estructura de bandas del TiO₂.

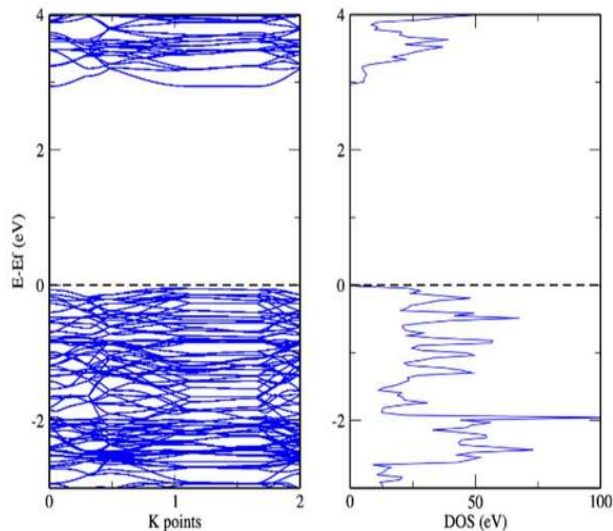


Figura 8. Estructura de bandas y Densidad de Estados de TiO_2 prístino.

Sabiendo que el ancho de banda de la Titania ya reportada experimentalmente es de 3.2 eV, podemos encontrar una buena correlación con nuestros resultados obtenidos para la superficie de TiO_2 estudiada en este proyecto.

Considerando los sistemas dopados, vemos en la Figura 9 que al realizar el dopaje B- TiO_2 , el átomo de B modifica significativamente las propiedades electrónicas del TiO_2 . Al ser un dopante intrínseco trivalente reemplazando los niveles de energía que aportaba un átomo de oxígeno, dejando libres tres bandas para un acoplamiento entre las bandas de valencia (BV) y las bandas de conducción (BC) abriendo un nuevo gap de aproximadamente 0.57 eV. Observando que las tres bandas que quedaron desocupadas no interceptan el nivel de Fermi. En otras palabras, si consideramos que fue reemplazado un O por un B cada banda mostrada en la Figura 10 debajo del nivel de Fermi le hace falta 1 electrón. Por otra parte, cabe mencionar que este sistema tiene un número impar de electrones totales, por lo que era de esperarse soluciones distintas al considerar la polarización de sus espines, por tal motivo se puede observar en la estructura de bandas de la Figura 10 un conjunto de bandas en color rojo y azul respectivamente, así como contribuciones a la DOS distintas para espines *up* o *down* diferentes en cada caso.

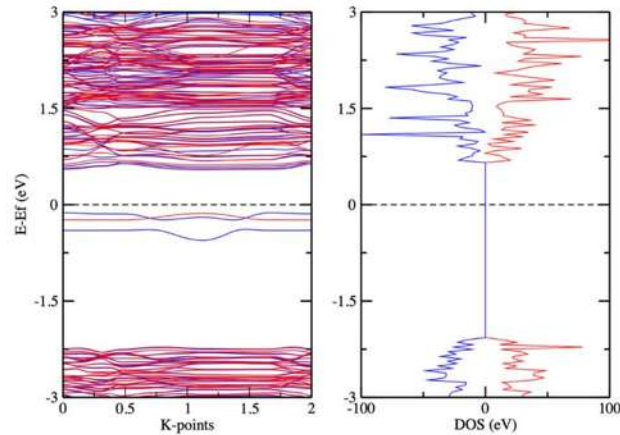


Figura 9. Estructura de bandas y Densidad de estados de B-TiO₂.

Por otra parte, se puede discutir que, al realizar la sustitución con N, se observa en la Figura 10, una banda de BC es completamente desocupada quedando por encima del nivel de Fermi ¹ y se modifica debajo de E_F la energía de algunas bandas. Lo que provoca que nuevamente, se observe una disminución del ancho de banda original respecto al TiO₂ prístino.

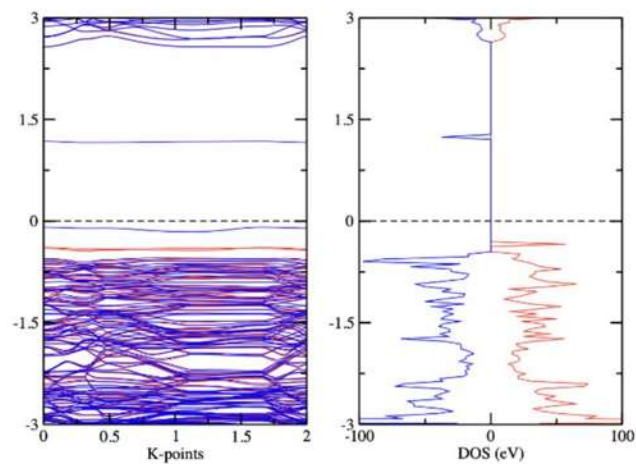


Figura 10. Estructura de bandas y Densidad de estados de N-TiO₂.

Este valor del nuevo ancho de banda es aproximadamente de 1.24 eV, mientras se observa una banda mudando en dirección desde la BV a la BC. Este fenómeno se

debe probablemente a que el N-TiO₂ al tener 1 electrón menos respecto a TiO₂, se desocupa parcialmente esa banda que provoca la apertura del nuevo band gap.

Retomando la discusión de la Figura 10, se puede observar que la doble sustitución en el sistema BB-TiO₂ (la cual representa un porcentaje de impureza del 3.3 %) en la superficie prístina, de la Figura 11. Es observable un grado de inestabilidad derivada del estado que se encuentra interceptando el nivel de Fermi, denotando que se realizó sustitución con átomos metaloides. Pensamos que esto se debe a que, la red le es difícil estabilizarse por haber eliminado 6 electrones debido al dopaje, respecto al número de electrones inicial del sistema prístino. Otro punto importante es que como se observa en la estructura de bandas de la Figura 12, hay bandas que cruzan el nivel de Fermi y que es sabido que la solución numérica podría tener inconsistencias.

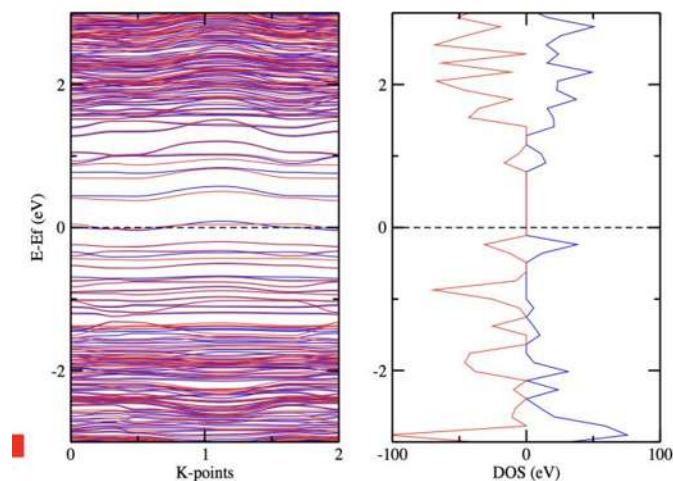


Figura 11. Estructura de bandas y Densidad de estados de BB-TiO₂ optimizado por GGA.

Continuando con el análisis de las propiedades electrónicas de los sistemas que tienen la doble sustitución en el TiO₂, para el caso de N se muestra en la Figura 12 su estructura de bandas y DOS. Podemos observar ahora dos bandas desocupadas debido al dopaje lo cual provoca la apertura de un segundo gap a energías más bajas que E_F , el cual tiene un tamaño aproximado de 0.49 eV. Finalmente encontramos que al realizar una segunda sustitución de O por N, para el caso del sistema BN-TiO₂, hay un fenómeno combinado a lo observado en los monodopajes, por una parte, una banda extra del segundo dopaje se suma a la BC, abriendo un ancho de banda de 0.49 eV, por lo que

pensamos que el N-TiO₂ de ambas concentraciones de impureza representan e intuyen una estabilidad más alcanzable y posible de llevar a cabo. Además, observamos que la apertura del ancho de banda se debe a que las bandas desocupadas de BC se ubican debajo del nivel de Fermi.

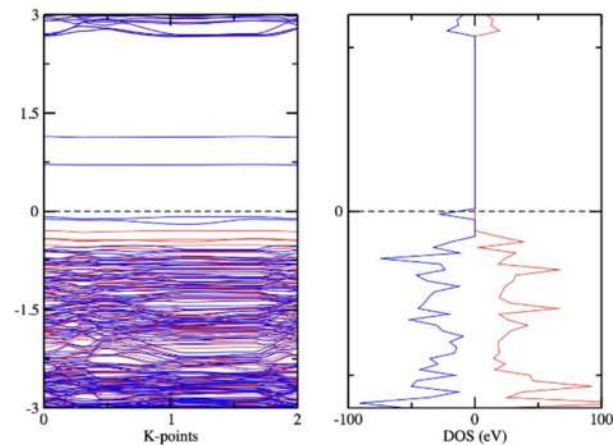


Figura 12. Estructura de bandas y Densidad de estados de NN-TiO₂

Cabe mencionar que para el sistema BN-TiO₂, no encontramos alguna diferencia entre la contribución por espines electrónicos, es decir no presentaría propiedades magnéticas relevantes. En la Tabla 4 se resumen los anchos de banda prohibida discutidos en esta sección para los sistemas prístino y dopados estudiados en este proyecto. Cabe mencionar que el ancho de banda fue medido de las BV a la primera o banda de conducción desocupada debido al dopaje. Por otra parte, no encontramos en la literatura valores de ancho de banda de algún sistema como los estudiados en este trabajo.

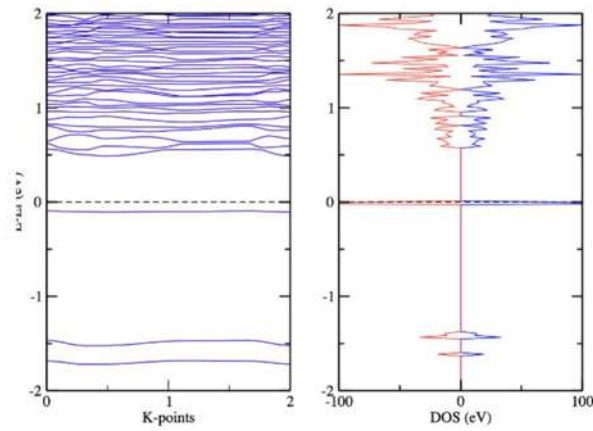


Figura 13. Estructura de bandas y Densidad de estados de BN-TiO₂

Tabla 4. Valores de ancho de banda obtenidos en los sistemas modificados por GGA y PBE.

Ancho de banda ²		
Sistema	GGA	PBE
TiO ₂	2.985	3.052
B-TiO ₂	0.575	0.673
N-TiO ₂	1.060	1.249
BB-TiO ₂	0.033	-
NN-TiO ₂	0.0001	0.7903
BN-TiO ₂	0.572	0.583

9.4. Estudio de reactividad de superficies de TiO_2 dopado con B y N

El potencial electrostático $V(r)$ es una propiedad local que puede ser calculada para sistemas compuestos por átomos y/o moléculas; tiene un valor para cada punto r en el espacio de un átomo o una molécula. Sin embargo, puede que solo sea de interés y necesario para evaluarlo en ciertos puntos, dependiendo de la situación y el propósito.⁴⁸ Para los átomos promediados esféricamente y los iones monoatómicos, el potencial electrostático depende solo de la distancia radial r desde el núcleo.⁴⁹

Mientras que $V(r)$ es positivo en todas partes para los átomos neutros del estado fundamental, su interacción para formar moléculas normalmente produce algunas regiones de potencial electrostático negativo. Estos se encuentran con mayor frecuencia cerca de

1. Pares solitarios de los átomos más electronegativos (N, O, F, Cl, etc.),
2. Electrones p de moléculas insaturadas y
3. Enlaces C-C tensos.

Cada región negativa de este tipo tiene necesariamente uno o más mínimos locales, V_{min} , en los que $V(r)$ alcanza los valores más negativos en esa región.⁴⁹

Al analizar y predecir las reactividades de las moléculas en términos de sus potenciales electrostáticos, es necesario tener en cuenta que $V(r)$ se basa en distribuciones de carga electrónica promedio estáticas. Por lo que podríamos decir que, esta propiedad nos dará indicios de la reactividad de alguna superficie o molécula cuando interactúa físicamente con otra especie de naturaleza química contraria. En la Figura 14 se muestra el MEP del TiO_2 prístino. Podemos observar una distribución uniforme de las regiones más negativas (en rojo) en los átomos de oxígeno y más positivas (en azul) cerca de los átomos de Ti.⁴⁹

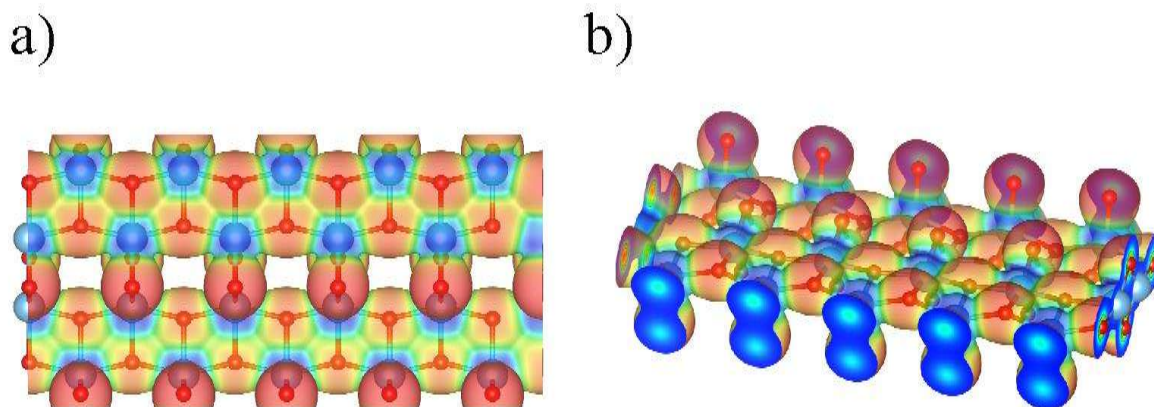


Figura 14. Potencial electrostático molecular del TiO_2 prístino calculado a una isosuperficie de $0.005 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$.

Para el caso del sistema B-TiO₂ observamos que el átomo dopante se puede apreciar con un fuerte potencial negativo con posibilidad de reacción con compuestos nulos de carga se extiende a la región de los Ti adyacentes al B coordinado de manera superficial a la nanocelda.

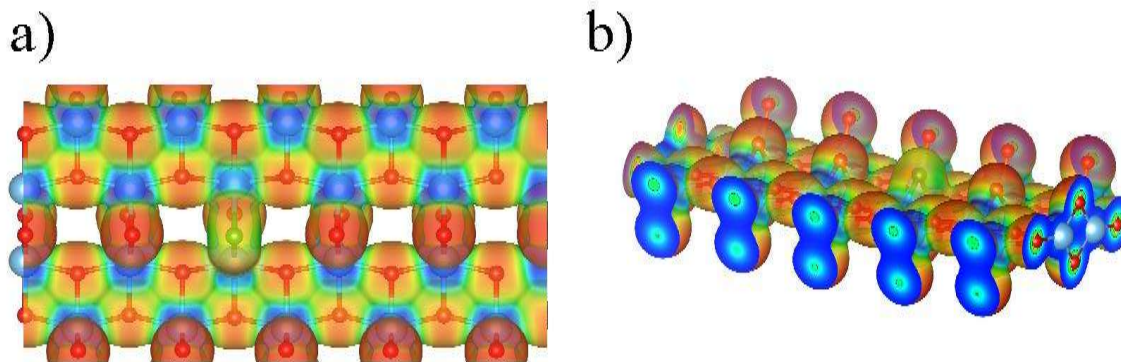


Figura 15. Potencial electrostático molecular del B-TiO₂ calculado a una isosuperficie de $0.005 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$.

Por su parte, en la Figura 16 observamos que el átomo de N provoca que se extienda la región del potencial negativo cerca de los átomos de Ti, incluso casi en la misma magnitud que, lo que provocaría el átomo de O el cual fue sustituido. Además, para este sistema podemos observar que cuando el N ocupa posiciones intersticiales en la red del TiO₂, tiene un potencial electrostático menos negativo que cuando es sustituido superficialmente. Esto podría deberse a que intersticialmente, el N necesita un par de

electrones adicionales para formar 3 enlaces con los Ti vecinos lo cual provoca una disminución del potencial negativo de dicho átomo, lo cual no sucede cuando el N es sustituido superficialmente.

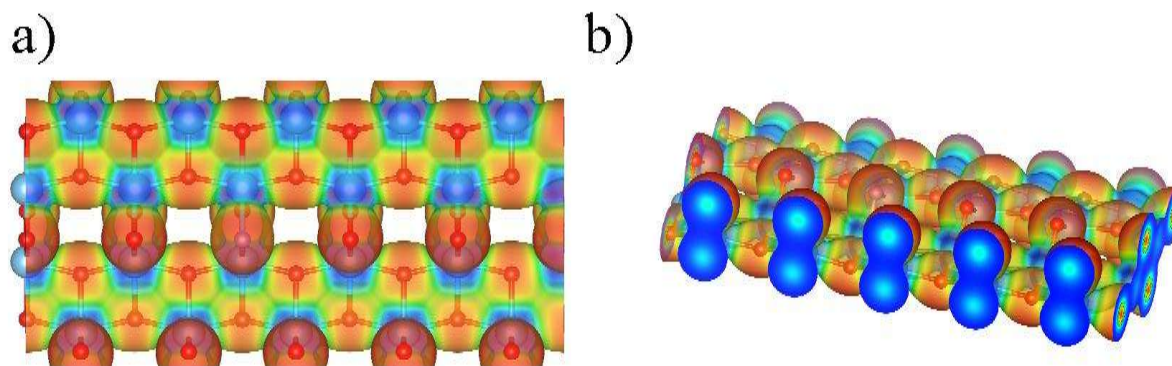


Figura 16. Potencial electrostático molecular del N-TiO₂ calculado a una isosuperficie de 0.005 e-/Å³.

Considerando los sistemas bidopados, serán discutidos únicamente los sistemas NN-TiO₂ y BN-TiO₂, por las razones expuestas anteriormente que, el BB-TiO₂ no es energéticamente favorable o que presente propiedades electrónicas atractivas para este proyecto. En la Figura 17 se presenta el MEP de los sistemas NN-TiO₂ y BN-TiO₂ respectivamente.

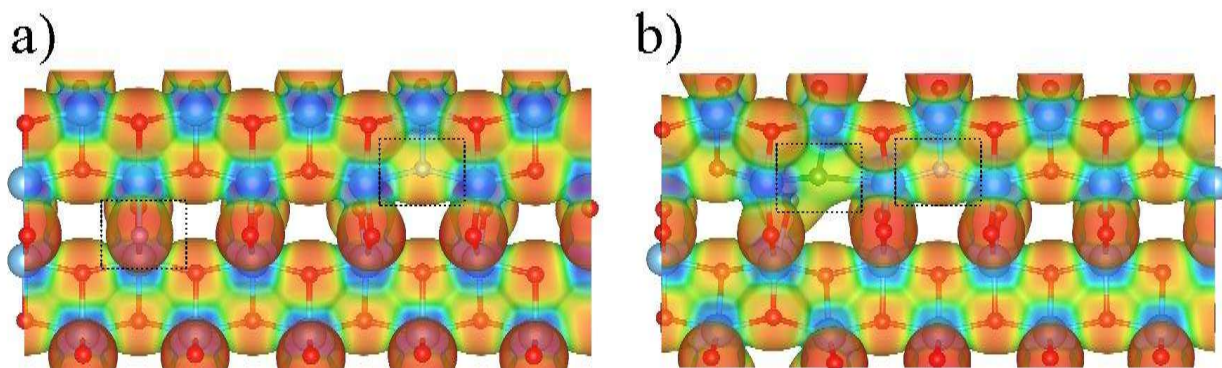


Figura 17. Potencial electrostático molecular de la nanosuperficie a) NN-TiO₂ y b) BN-TiO₂ calculado ISO = 0.005 e-/Å³. Se presenta entre recuadros las posiciones de los dopantes para mejor interpretación.

Una vez analizado el descriptor de reactividad que nos dan información sobre las posibles interacciones físicas que podría experimentar las superficies estudiadas en este proyecto, continuamos con el análisis de las funciones de Fukui (fsF). Las fsF son descriptores de reactividad que nos aportan información sobre la reactividad que experimentarían las superficies de TiO_2 frente a un ataque nucleofílico (f^+), es decir, las regiones por donde saldría la carga para estabilizar la superficie durante una reacción química o una quimisorción. Además, presentamos la fsF para los ataques electrofílicos (f^-), la cual corresponde a regiones donde puede entrar carga a la superficie y esta se estabilizaría, para nuestro caso los átomos de Ti son los átomos más electrofílicos. En esta parte del proyecto, serán discutidas las formas (f^+) y (f^-) de las nanosuperficies dopadas.

En la Figura 18 se muestran las fsF para ataques nucleofílicos (parte a) y electrofílicos (parte b) del sistema B- TiO_2 respectivamente. Se puede observar de la Figura 41 que la región nucleofílica se encuentra concentrada la región del átomo de B, el cual se encuentra de manera superficial en la supercelda, es decir que la posibilidad de que salga carga de la supercelda está fuertemente inclinada a suceder a través de la región del B, constatando que para el ataque (f^-), el Ti al ser nucleofílico se logra apreciar su capacidad para recibir cargas como se mencionaba anteriormente.

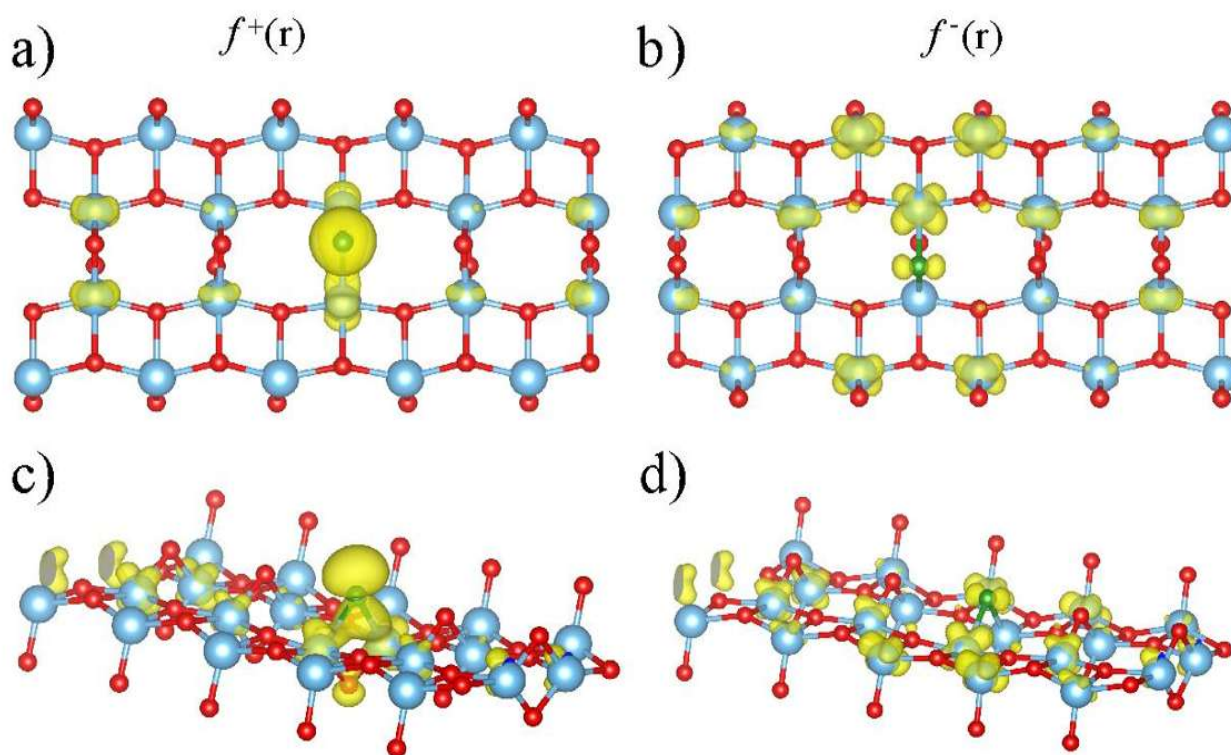


Figura 18. Función de Fukui de la superficie B-TiO₂ para: (a) y (c) ataque nucleofílico y: (b) y (d) ataque electrofílico respectivamente, mostradas a un isovalor de $1 \times 10^{-5} e^-/\text{Å}$.

En la Figura 19 se muestran las fsF para el sistema N-TiO₂. Podemos observar que para este sistema es más baja la probabilidad de salida de cargas para reaccionar a ataques (f^+), ya que se mantiene focalizado en el átomo de N, notándose en un rango menor al que se logró observar en la Fig. 18 (a) y (c) para el caso del B-TiO₂. Para los cálculos de reacción (f^-), se observa como el efecto del orbital libre del N logra generar una dispersión estable los átomos adyacentes al N, provocando en estos una inobservable capacidad de reacción (f^-), por lo tanto, solo disponen de dicha capacidad de entrada de carga en los Ti continuos.

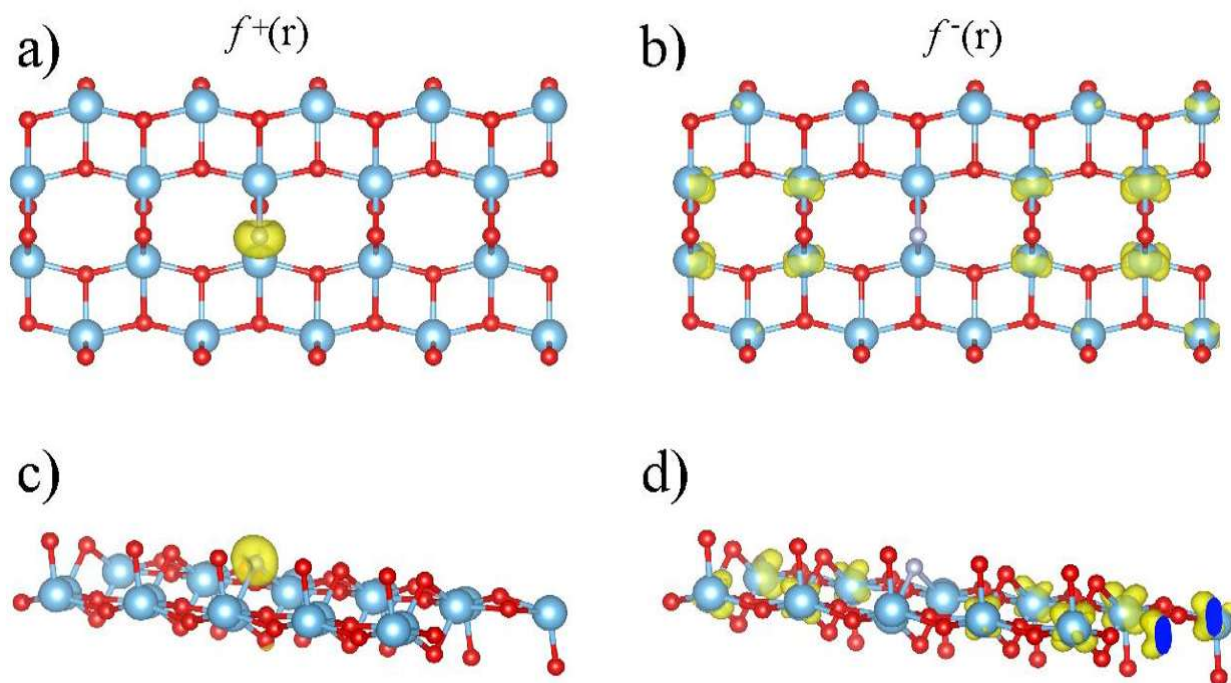


Figura 19. Función de Fukui de la superficie N-TiO₂ para: (a) y (c) ataque nucleofílico y: (b) y (d) ataque electrofílico respectivamente, mostradas a un isovalor de $1 \times 10^{-5} \text{ e}^-/\text{\AA}$.

En la Figura 20, se muestran las fsF del sistema NN-TiO₂ podemos observar que el sistema adopta una capacidad nucleofílica tanto en el N_{inters} y el N_{sup} adaptados a la red, esto permitiendo que la celda cuente con dos regiones en las permita la salida de cargas de e⁻ (debido al excedente que representa esta zona) para una reacción (f^+). Al observar los cálculos de reacción (f^-) es necesario hacer hincapié en el fenómeno observado en la Fig. 19 (b) y (d), donde la capacidad electrofílica de los Ti adyacentes al N se veía afectada y dejaba de ser detectable, sucediendo lo contrario en el bidopaje NN-TiO₂, en la que electrofilia de los átomos de Ti adyacentes al N_{inters} y el N_{sup}, a excepción del tercer Ti del N_{inters} tricoordenado, bastando para observar una propiedad electrofílica altamente uniforme en casi la totalidad de los átomos de Ti que conforman la red periódica, esto permite que el material mantenga una capacidad de adsorción de compuestos aniónicos (OH⁻).

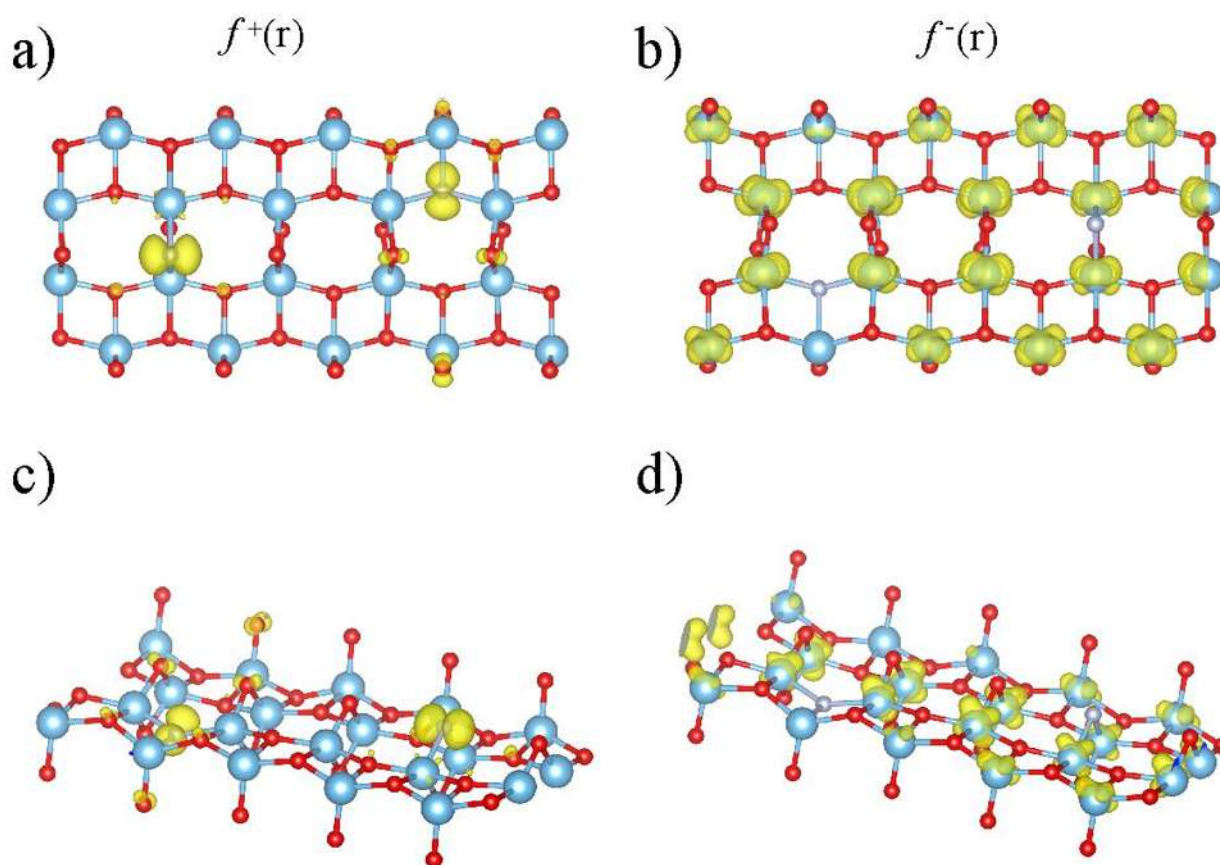


Figura 20. Función de Fukui de la superficie NN-TiO₂ para: (a) y (c) ataque nucleofílico y: (b) y (d) ataque electrofílico respectivamente, mostradas a un isovalor de $1 \times 10^{-5} \text{ e}^-/\text{\AA}$.

En la Figura 21 se observa que la reactividad de la nanosuperficie BN-TiO₂ con (B_{inters} y N_{inters}) calculada para reacciones (f^+) está fuertemente concentrada en la región del B_{inters} , abarcando notoriamente a los átomos de Ti adyacentes de manera tricoordenada a la impureza y alcanzando con una intensidad menos a los átomos de O correspondientes a los Ti coordinados a dicha impureza. En el caso de los cálculos realizados para ataques (f^-), se denota que la región del N_{inters} y sus Ti adyacentes mantienen la capacidad de entrada de carga casi nula, la cual representa la región central de la nanocelda.

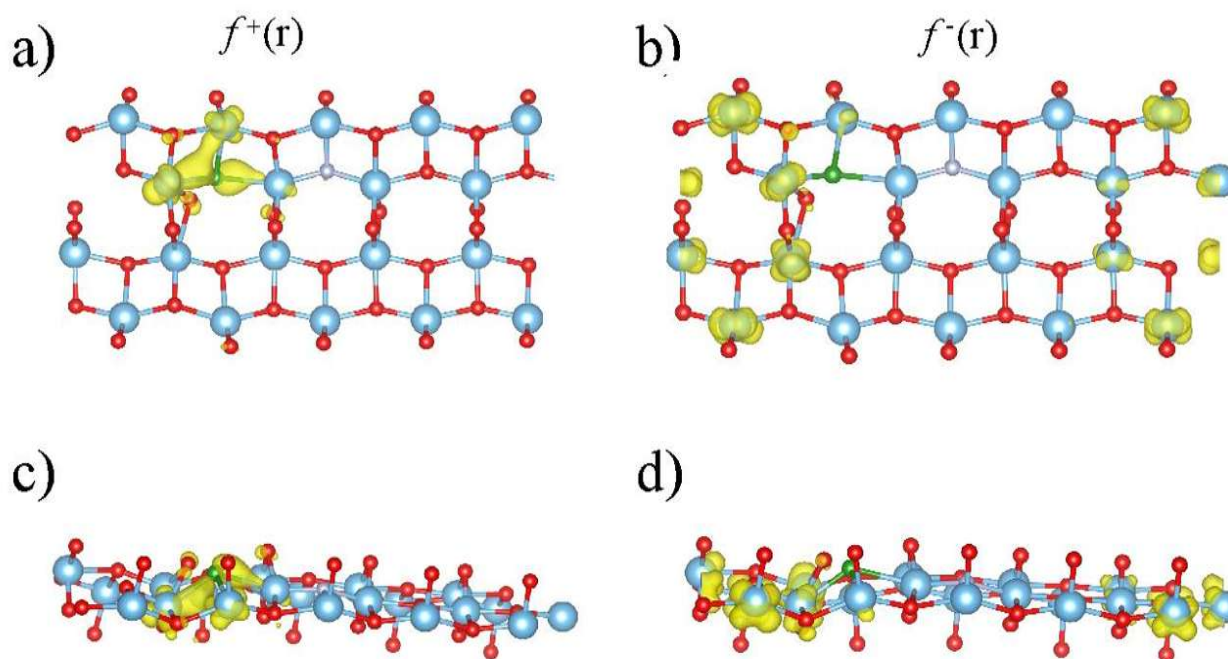


Figura 21. Función de Fukui de la superficie BN-TiO₂ para: (a) y (c) ataque nucleofílico y: (b) y (d) ataque electrofílico respectivamente, mostradas a un isovalor de $1 \times 10^{-5} e^-/\text{Å}$.

10. Conclusiones

Mediante los resultados de este proyecto estudiamos la estabilidad energética, las propiedades electrónicas y la reactividad de nanosuperficies de TiO_2 dopadas con B y N y su posible bi-combinación dentro del marco de la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT). Por una parte, del análisis estructural concluimos que el dopaje con N perturba energéticamente menos la superficie respecto a los dopajes con B. Por lo cual, es más probable sintetizar materiales que contengan los sistemas N-TiO_2 o NN-TiO_2 como los estudiados en este proyecto y después BN-TiO_2 considerando su estabilidad energética.

Respecto a las propiedades electrónicas de los nanomateriales dopados, encontramos que en algunos casos la solución de polarización de espín de la ecuación de Kohn-Sham es la solución numérica más estable (e.g., B-TiO_2 , N-TiO_2 y NN-TiO_2). Es decir, son materiales que presentan densidad de espín distinta o cero o bien con alguna propiedad magnética, por lo cual se sugiere considerar estos sistemas para estudios posteriores pensando en alguna aplicación tecnológica. Además, pudimos constatar que mediante el dopaje algunas bandas de valencia son desocupadas, lo cual provoca que el nivel de Fermi se mueva a energías menores y observando la apertura de una nueva brecha provocando que el ancho de banda prohibido sea menor que el del TiO_2 prístino, lo cual abre una posibilidad para que materiales como N-TiO_2 y NN-TiO_2 pudieran tener actividad fotocatalítica cerca de la región visible, la cual resulta de un dopaje de carga positiva (menos un electrón por átomo dopante).

Finalmente, respecto a la reactividad observada debido al dopaje observamos que la sustitución de O por N puede ayudar para que cerca de las regiones donde se llevó a cabo el dopaje puedan llevarse a cabo algún tipo de interacción física (del tipo fisisorción) con especies deficientes de carga, por lo que dichos materiales pudieran servir para algún proceso de adsorción selectiva. Mientras que, de los descriptores de reactividad química observamos que los sitios más reactivos para algún ataque nucleofílico se

encuentran localizados cerca de los átomos dopantes mientras que la electrofilicidad fue observada como era de esperarse cerca de los átomos de Ti.

Mediante este trabajo pudimos concluir que resultan prometedoras las propiedades de las nanosuperficies de TiO_2 dopadas dentro de las aplicaciones tecnológicas descritas en el párrafo anterior por lo que se sugiere continuar en algún proyecto posterior para desarrollar esta línea de investigación.

11. Perspectivas

En base a los resultados discutidos en la presente investigación se deduce que uno de los alcances que tienen los resultados observados en los modelos N-TiO₂ y NN-TiO₂ es la posible actividad fotocatalítica dentro de la región visible del espectro, lo que daría pie a que se realicen las investigaciones pertinentes de dentro de la investigación teórica el objetivo de estudiar los diferentes niveles de teoría con compuestos como el diclorofenol, triclorofenol, así mismo, otros compuestos orgánicos contaminantes; o en su defecto, buscar otros donantes que funcionen como impurezas que se encuentren debajo del N.

De manera experimental tiene un alcance gracias a los métodos de síntesis (e.g. método sol/gel) y la pertinente caracterización de estos (e.g. Microscopio electrónico de barrido, Fluorescencia de rayos X por energía dispersiva, entre otros), para la posible comprobación en la aportación de un nuevo material con propiedades fotocatalíticas mejoradas, siendo un posible aporte significativo en el futuro de la ingeniería para la mitigación del impacto que tiene el desempeño industrial (industrias químicas, farmacéuticas, agroquímicas, textiles, petroleras, energéticas, alimentarias, acerero-mineras, automotriz, etc.) en el ambiente, siendo este avance respaldado por los estudios teóricos de los principios de la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT).

12. Referencias

1. Tryk, D. A.; Fujishima, A.; Honda, K., Recent topics in photoelectrochemistry: achievements and future prospects. *Electrochimica Acta* 2000, 45 (15), 2363-2376.
2. Torres, S. M.; Hódar, F. J. M. In *Catalizadores y membranas para purificación y tratamiento de aguas, Aplicaciones de adsorbentes y catalizadores en procesos medioambientales y energéticos*, Universidad Internacional de Andalucía: 2016; pp 53-117.
3. Vittadini, A.; Selloni, A.; Rotzinger, F. P.; Grätzel, M., Formic Acid Adsorption on Dry and Hydrated TiO₂ Anatase (101) Surfaces by DFT Calculations. *The Journal of Physical Chemistry B* 2000, 104 (6), 1300-1306.
4. Escobar-Alarcón, L., & Solís-Casados, D., Desarrollo de fotocatalizadores basados en TiO₂ en forma de película delgada para la degradación de moléculas orgánicas en solución acuosa. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria En Nanociencias Y Nanotecnología* **2020**, 14 (26), 1e-23-e.
5. Fujishima, A.; Honda, K., Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* **1972**, 238 (5358), 37-38.
6. Escobedo, J. F.; Gomes, E. N.; Oliveira, A. P.; Soares, J., Ratios of UV, PAR and NIR components to global solar radiation measured at Botucatu site in Brazil. *Renewable Energy* **2011**, 36 (1), 169-178.
7. Pedro, N.-S.; Rafael, H.-B.; Judit, A.-V.; Jose Luis, R., Calculation of the Electronic Properties and Reactivity of Nanoribbons. In *Nanofibers*, Brajesh, K., Ed. IntechOpen: Rijeka, 2020; p Ch. 17.

8. Nilsing, M.; Lunell, S.; Persson, P.; Ojamäe, L., Phosphonic acid adsorption at the TiO₂ anatase (101) surface investigated by periodic hybrid HF-DFT computations. *Surface Science* **2005**, *582* (1), 49-60.
9. Vittadini, A.; Casarin, M.; Selloni, A. J. T. C. A., Chemistry of and on TiO₂ anatase surfaces by DFT calculations: a partial review. **2007**, *117*, 663-671.
10. Guo, J.; Watanabe, S.; Janik, M. J.; Ma, X.; Song, C., Density functional theory study on adsorption of thiophene on TiO₂ anatase (001) surfaces. *Catalysis Today* **2010**, *149* (1), 218-223.
11. Tilocca, A.; Selloni, A., DFT-GGA and DFT+U Simulations of Thin Water Layers on Reduced TiO₂ Anatase. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116* (16), 9114-9121.
12. Ikäläinen, S.; Laasonen, K., A DFT study of adsorption of perylene on clean and altered anatase (101) TiO₂. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, *15* (28), 11673-11678.
13. Yang, K.; Dai, Y.; Huang, B., Origin of the photoactivity in boron-doped anatase and rutile TiO₂, calculated from first principles. *Physical Review B* **2007**, *76* (19), 195201.
14. Finazzi, E.; Di Valentin, C.; Pacchioni, G., Boron-Doped Anatase TiO₂: Pure and Hybrid DFT Calculations. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113* (1), 220-228.
15. Feng, N.; Zheng, A.; Wang, Q.; Ren, P.; Gao, X.; Liu, S.-B.; Shen, Z.; Chen, T.; Deng, F., Boron Environments in B-Doped and (B, N)-Codoped TiO₂

- Photocatalysts: A Combined Solid-State NMR and Theoretical Calculation Study. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, 115 (6), 2709-2719.
16. Wu, H.-C.; Lin, S.-W.; Wu, J.-S., Effects of nitrogen concentration on N-doped anatase TiO₂: Density functional theory and Hubbard U analysis. *Journal of Alloys and Compounds* **2012**, 522, 46-50.
17. Sun, C.; Searles, D. J., Origin of the Visible Light Absorption of Boron/Nitrogen Co-doped Anatase TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, 117 (50), 26454-26459.
18. Muhich, C. L.; Westcott, J. Y. I. V.; Fuerst, T.; Weimer, A. W.; Musgrave, C. B., Increasing the Photocatalytic Activity of Anatase TiO₂ through B, C, and N Doping. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, 118 (47), 27415-27427.
19. Liu, R.; Yang, F.; Xie, Y.; Yu, Y., Visible-light responsive boron, and nitrogen codoped anatase TiO₂ with exposed {0 0 1} facet: Calculation and experiment. *Applied Surface Science* **2019**, 466, 568-577.
20. Cuvier F., F., A. J., & Brongniart, A., Dictionnaire des sciences naturelles. Paris, LE NORMANT, rue de Seine, N°8, 1830; p 443-1829.
21. Erdogan, R.; Ozbek, O.; Onal, I., A periodic DFT study of water and ammonia adsorption on anatase TiO₂ (001) slab. *Surface Science* **2010**, 604 (11), 1029-1033.
22. DEL ANGEL SANCHEZ, T. D. J., Degradación fotocatalítica de fenol y clorofenol empleando tio₂-so₄ dopada con cu en medio acuoso. **2007**.
23. Mills, A.; Le Hunte, S., An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1997**, 108 (1), 1-35.

24. Peiró Muñoz, A. M., Nuevas aportaciones al desarrollo de metodologías en química verde: eliminación fotocatalítica de contaminantes fenólicos: preparación de fotocatalizadores mediante procesos químicos suaves. **2003**.
25. Chen, D.; Ray, A. K., Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental* **1999**, 23 (2), 143-157.
26. Herrmann, J.-M., Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today* **1999**, 53 (1), 115-129.
27. De la Peña, L., *Introducción a la mecánica cuántica*. Fondo de Cultura económica: 2014.
28. Tolba, S. A.; Gameel, K. M.; Ali, B. A.; Almosalami, H. A.; Allam, N. K. J. D. F. C.-R. P. o. T.; Application, The DFT+ U: Approaches, accuracy, and applications. **2018**, 1, 5772.
29. Sun, G.; Kürti, J.; Rajczy, P.; Kertesz, M.; Hafner, J.; Kresse, G., Performance of the Vienna ab initio simulation package (VASP) in chemical applications. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **2003**, 624 (1), 37-45.
30. Hafner, J., Ab-initio simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond. **2008**, 29 (13), 2044-2078.
31. Kresse, G.; Hafner, J., Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Physical Review B* **1993**, 47 (1), 558-561.
32. Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M., Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters* **1996**, 77 (18), 3865-3868.

33. Kresse, G.; Joubert, D., From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B* **1999**, *59* (3), 1758-1775.
34. Rodríguez-Kessler, P. L.; Murillo, F.; Rodríguez-Domínguez, A. R.; Navarro-Santos, P.; Merino, G., Structure of V-doped Pdn ($n = 2-12$) clusters and their ability for H₂ dissociation. *International Journal of Hydrogen Energy* **2018**, *43* (45), 20636-20644.
35. Rivera, J. L.; Navarro-Santos, P.; Hernandez-Gonzalez, L.; Guerra-Gonzalez, R., Reactivity of Alkyldibenzothiophenes Using Theoretical Descriptors. *Journal of Chemistry* **2014**, *2014*, 215074.
36. Momma, K.; Izumi, F. J. J. o. a. c., VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. **2011**, *44* (6), 1272-1276.
37. Villanueva-Mejia, F.; Navarro-Santos, P.; Rodríguez-Kessler, P. L.; Herrera-Bucio, R.; Rivera, J. L. J. N., Reactivity of atomically functionalized C-doped boron nitride nanoribbons and their interaction with organosulfur compounds. **2019**, *9* (3), 452.
38. Guevara-Martínez, S. J.; Villanueva-Mejia, F.; Olmos, L.; Navarro-Santos, P.; Arroyo-Albiter, M. J. J. o. M. M., Electronic properties and reactivity of oxidized graphene nanoribbons and their interaction with phenol. **2022**, *28* (1), 23.
39. Ceotto, M.; Lo Presti, L.; Cappelletti, G.; Meroni, D.; Spadavecchia, F.; Zecca, R.; Leoni, M.; Scardi, P.; Bianchi, C. L.; Ardizzone, S., About the Nitrogen Location in Nanocrystalline N-Doped TiO₂: Combined DFT and EXAFS Approach. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116* (2), 1764-1771.

40. Sahoo, M.; Yadav, A. K.; Jha, S. N.; Bhattacharyya, D.; Mathews, T.; Sahoo, N. K.; Dash, S.; Tyagi, A. K., Nitrogen Location and Ti–O Bond Distances in Pristine and N-Doped TiO₂ Anatase Thin Films by X-ray Absorption Studies. *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119* (31), 17640-17647.
41. Ramin Gul, S.; Khan, M.; Yi, Z.; Wu, B. DFT Insights into the Role of Relative Positions of Fe and N Dopants on the Structure and Properties of TiO₂ *Materials* [Online], 2018.
42. Nevárez-Martínez, M. C. E.-M., Patricio J.; Quiróz-Chávez, Francisco J.; & Ohtani, Bunsho., Photocatalysis: beginning, present and trends through TiO₂. *Avances en Química* **2017**, *12* (2-3), 45-59.
43. Lamber, R.; Wetjen, S.; Jaeger, N. I., Size dependence of the lattice parameter of small palladium particles. *Physical Review B* **1995**, *51* (16), 10968-10971.
44. Qi, W. H.; Wang, M. P., Size effect on the cohesive energy of nanoparticle. *Journal of Materials Science Letters* **2002**, *21* (22), 1743-1745.
45. Zhao, W.; Ma, W.; Chen, C.; Zhao, J.; Shuai, Z., Efficient Degradation of Toxic Organic Pollutants with Ni₂O₃/TiO₂-xBx under Visible Irradiation. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126* (15), 4782-4783.
46. Bredas, J. L. (2014). Mind the gap!. *Materials Horizons*, *1*(1), 17-19.
47. Chattaraj, P. K., *Chemical reactivity theory: a density functional view*. CRC press: 2009.
48. Lamber, R.; Wetjen, S.; Jaeger, N. I., Size dependence of the lattice parameter of small palladium particles. *Physical Review B* 1995, *51* (16), 10968-10971.

49. Zhang, J., Zhou, P., Liu, J., & Yu, J. (2014). New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(38), 20382-20386.
50. Geng, H., Yin, S., Yang, X., Shuai, Z., & Liu, B. (2005). Geometric and electronic structures of the boron-doped photocatalyst TiO₂. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18(1), 87.