



UNIVERSIDAD DE CIENCIAS Y ARTES DE CHIAPAS

**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN E
INNOVACIÓN EN ENERGÍAS RENOVABLES**

**MAESTRÍA EN MATERIALES Y SISTEMAS
ENERGÉTICOS RENOVABLES**

TESIS

**“ESTRUCTURA GEOMÉTRICA Y
ELECTRÓNICA DE NANOPARTÍCULAS DE
TiO₂.”**

PRESENTA

ING. ABRAHAM ISAAC ESCOBAR GÓMEZ

DIRECTOR DE TESIS

DR. JUAN ANDRÉS REYES NAVA

Tuxtla Gutiérrez, Chiapas

Marzo de 2018



UNIVERSIDAD DE CIENCIAS Y ARTES DE CHIAPAS
Dirección de Investigación y Posgrado



Tuxtla Gutiérrez, Chiapas
06 de julio de 2018
Oficio No. DIP- 638/2018

C. Abraham Isaac Escobar Gómez
Candidato al Grado de Maestro
en Materiales y Sistemas Energéticos Renovables
P r e s e n t e.

En virtud de que se me ha hecho llegar por escrito la opinión favorable de la Comisión Revisora que analizó su trabajo terminal denominado “ **Estructura geométrica y electrónica de nanopartículas de TiO_2** ” y que dicho trabajo cumple con los criterios metodológicos y de contenido, esta Dirección a mi cargo le **autoriza la impresión** del documento mencionado, para la defensa oral del mismo, en el examen que usted sustentará para obtener el Grado de Maestro en Materiales y Sistemas Energéticos Renovables. Se le pide observar las características normativas que debe tener el documento impreso y entregar en esta Dirección un tanto empastado del mismo.

Atentamente

“Por la Cultura de mi Raza”

Dra. Magnolia Sojís López
Directora.



**DIRECCION DE INVESTIGACION
Y POSGRADO**

C.c.p. Expediente

Unidad de Estudios de Posgrado
Tuxtla Gutiérrez, Chiapas. México
Libramiento Norte Poniente No 1150. C.P. 29000
Teléfono: 61-70440 Ext.4360.
investigacionyposgrado@unicach.mx

Dedicatoria

Dedico este trabajo a mi esposa Harantza y a mis hijos Abigail y Angel porque son la razón de mi felicidad y deseos de superación, esperando que sirva de ejemplo para que nunca dejen de perseguir sus sueños.

Agradezco al Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables y al cuerpo docente por darme la oportunidad y el privilegio de estudiar en sus instalaciones. Además agradezco a CONACyT por brindarme el apoyo para continuar con mis estudios.

Resumen

Las actuales investigaciones realizadas sobre nanopartículas de dióxido de titanio han demostrado que sus propiedades y características son útiles para su aplicación en sistemas energéticos, actuando principalmente como un material fotocatalítico [1] en el caso de tratamiento de aguas residuales [2], entre otras. Sin embargo, la identificación y selección de nuevos materiales capaces de cumplir las expectativas energéticas en los diferentes sistemas y procesos constituyen un problema fundamental en el campo de la Ciencia de Materiales. Actualmente el descubrimiento de nuevos materiales se realiza a prueba y error en el campo experimental. [3]

En el presente trabajo se describe la dependencia de las propiedades electrónicas de los sistemas $Ti_{24}O_{42}$, $Ti_{38}O_{76}$ y $Ti_{40}O_{77}$ respecto a las propiedades electrónicas de los átomos constituyentes aislados de Titanio y Oxígeno, a través de la determinación y descripción de las densidades de estados electrónicos de todos los sistemas y comparándolas entre sí a nivel de la Teoría del Funcional de la densidad (DFT) [4, 5]. Los resultados evidencian que la estructura electrónica observada en la densidad de estados de las nanopartículas están determinadas fundamentalmente por la estructura de las densidades de estados de los átomos constituyentes y que a pesar de las limitaciones de la DFT, los resultados son altamente confiables y reproducibles. Los cálculos fueron realizados usando el programa VASP usando como base ondas planas y empleando Aproximaciones de Gradiente Generalizado (GGA) de Perdew-Burke-Ernzerhof para el funcional de intercambio y correlación [6]. Los resultados de la presente tesis proporcionan descripciones detalladas de las propiedades electrónicas de los sistemas estudiados y además conforman una guía de uso para estimar propiedades electrónicas de otros sistemas.

Glosario

- Ecuación de Schrödinger: ecuación que describe la evolución temporal de un sistema y es de carácter determinista.
- Equilibrio mecánico: estado estacionario en el que se cumple alguna de las siguientes condiciones: cuando la suma de fuerzas y momentos resultantes sobre cada partícula del sistema es cero, o cuando la posición en el espacio de configuración es un punto en el que el gradiente de energía potencial es cero.
- Estado cuántico: es la descripción del estado físico que en un momento dado tiene un sistema físico en el marco de la mecánica cuántica. Un estado cuántico queda caracterizado por los posibles valores de las propiedades físicas observables (más exactamente por la distribución de probabilidad de valores que se pueden obtener mediante diversas mediciones).
- Espín del electrón: es la propiedad del electrón que se determina, cuando a éste se le somete dentro un campo magnético, si éste sigue al campo se denomina electrón con espín arriba, por el contrario si no sigue al campo magnético se le denomina electrón con espín abajo.
- Principio de Exclusión de Paulli: establece que dos electrones no pueden ocupar el mismo estado cuántico.
- Orbital : es sinónimo al REEMPE (Región de Espacio Energética de Manifestación Probabilística Electrónica. Físicamente, es la región del espacio donde existe una probabilidad finita de encontrar un electrón.
- Orbital atómico: es la región del átomo donde existe una probabilidad finita de encontrar un electrón.
- Orbital molecular: es la región de la molécula donde existe una probabilidad finita de encontrar un electrón y usualmente es una combinación lineal de orbitales atómicos.

IV

- **Orbital Enlazante:** un orbital de enlace u orbital enlazante es aquél orbital molecular caracterizado porque hay una densidad electrónica importante entre los núcleos atómicos.
- **Orbital Anti-enlazante:** es aquél orbital molecular caracterizado porque hay una densidad electrónica insignificante entre los núcleos.
- **Sistema de capa cerrada:** es un sistema donde cada orbital tiene dos electrones.
- **Sistema de capa abierta:** es un sistema donde al menos uno de los orbitales tiene un electrón esta desapareado.
- **HOMO:** es el orbital molecular ocupado de mayor energía (Highest Occupied Molecular Orbital).
- **LUMO:** es el orbital no ocupado de menor energía (Lowest Unoccupied Molecular Orbital).
- **Brecha de energía:** también conocido como banda prohibida o GAP, es la diferencia de energía entre el HOMO y el LUMO.

Índice general

1. Problema	1
1.1. Introducción	1
1.2. Problema	2
1.3. Objetivos	3
1.3.1. Objetivo General	3
1.3.2. Objetivos Específicos	3
1.4. Justificación	4
2. Antecedentes	7
2.1. Introducción	7
2.2. Estudios prácticos	8
2.3. Estudios experimentales	10
2.4. Estudios teóricos	13
2.5. Conclusión	18

3. Fundamentos	21
3.1. Introducción	21
3.2. Definición de cúmulo	22
3.3. Estudio de los materiales desde la perspectiva de la Mecánica Cuántica	22
3.4. Ecuación de Schrödinger	23
3.5. Aproximación de Born-Oppenheimer	26
3.6. Principio variacional	28
3.7. Principio de antisimetría o principio de exclusión de Paulli	30
3.8. Teoría funcional de la densidad	31
3.9. Densidad electrónica	32
3.10. Historia	32
3.11. Teorema de Hohenberg-Kohn	33
3.12. Esquema de Kohn y Sham	34
3.13. Programa VASP	36
3.13.1. Descripción	36
3.14. Dinámica molecular	37
3.15. Modelo de interacción	38
3.16. Conclusión	50

4. Metodología	53
4.1. Introducción	53
4.2. Procedimiento de selección de partículas	54
4.3. Método de construcción de partículas	55
4.4. Programa para generar un slab de partículas	56
4.5. Construcción de un programa para generar un cúmulo.	57
4.6. Descripción del protocolo de conexión remota y de los archivos de entrada de VASP.	59
4.7. Procedimiento para realizar la optimización estructural de un cúmulo.	63
4.8. Interpretación de los resultados en los archivos de salida	66
4.9. Conclusión	68
5. Resultados y discusión	71
5.1. Introducción	71
5.2. Densidad de Estados de la partícula $Ti_{24}O_{42}$	74
5.3. Densidad de Estados de la partícula $Ti_{38}O_{76}$	77
5.4. Densidad de Estados de la partícula $Ti_{40}O_{77}$	79
5.5. Densidad de Estados Electrónicos del átomo de Titanio	82
5.6. Densidad de Estados Electrónicos del átomo de Oxígeno	84
5.7. Discusión	85

Índice de tablas

2.1. Comparación del GAP (eV) para diferentes estructuras de TiO_2 . [7]	16
3.1. Parámetros del Potencial de Buckingham para TiO_2 [8] .	50
4.1. Algoritmo para generar un slab de partículas de dióxido de titanio	57
4.2. Algoritmo para generar archivo PDB	59
6.1. Tabla comparativa entre los parámetros de red del cristal de anatasa [7] [9] vs dimensiones de los fragmentos obtenidos.	93
6.2. Tabla comparativa que relaciona el tamaño y estequiometría de las partículas respecto al GAP.	94

Índice de figuras

2.1. Esquema comparativo entre los procesos de fotosíntesis natural y artificial. [3]	8
2.2. Patrones de Rayos X de películas de TiO_2 tratado térmicamente a varias temperaturas. [10]	10
2.3. Dependencia de los tamaños de cristal de TiO_2 con la temperatura de preparación. [10]	11
2.4. Variación de la brecha de energía respecto a las temperaturas de preparación. [10]	11
2.5. El cambio de la brecha energética vs. El tamaño de partícula de TiO_2 . Los puntos negros son los resultados experimentales. Las líneas son predichas por el modelo de Brus y EMM. [11]	12
2.6. Energía de estabilización, $TiO_2 \rightarrow (1/n)Ti_nO_{2n}$, en eV, calculados con los diferentes métodos. La inserción es el mismo gráfico con una escala diferente para ambos ejes, de modo que la estabilización adicional de $Ti_{10}O_{20}$ y $Ti_{14}O_{28}$ puede verse más claramente. [8]	14
2.7. DEE de tres modelos de TiO_2 amorfos (modelo I-96 átomos, modelo II-96 átomos y modelo-192 átomos), nivel de Fermi está en 0 eV. [7]	15

2.8.	DEE para el modelo de 192 átomos de TiO_2 amorfo, comparado con rutilo y anatasa. Nivel de Fermi está en 0 eV. [7]	15
2.9.	Configuración de equilibrio mecánico de la unión de las nanopartículas de $(TiO_2)_{38}$ y el punto cuántico $(PbS)_4$ [12].	17
2.10.	Comparación entre las contribuciones electrónicas de las nanopartículas $(TiO_2)_{38}$ y $(PbS)_4$ separadas con la partícula compuesta por éstas [12].	18
3.1.	Ubicación espacial de M núcleos y N electrones mediante vectores de posición de acuerdo a lo descrito en la ecuación 3.1.	24
3.2.	Distribución de las magnitudes de la energía del sistema en un estado estacionario.	25
3.3.	Gráfica de los valores esperados de energía de los sistemas electrónicos A, B, C y D.	29
3.4.	Descripción gráfica del proceso de Dinámica Molecular [13].	38
3.5.	Esquema de la composición funcional entre valores u y el vector ψ	39
3.6.	Esquema de la acción de las fuerzas sobre un átomo. . .	40
3.7.	Esquema de la composición funcional entre los valores u y el vector \tilde{r}	41
3.8.	Esquema nuclear que ejemplifica las distancias interatómicas entre los átomos del cúmulo y un átomo en común. .	41
3.9.	Esquema de la estructura funcional entre un elemento del conjunto de \tilde{r} y el conjunto de coordenadas atómicas. . .	42
3.10.	Esquema completo para la aplicación de la regla de la cadena.	43

3.11. Esquema de todas las interacciones existentes en un cúmulo diatómico.	45
3.12. Clasificación de las especies atómicas.	46
3.13. Representación de todas las interacciones dentro del cúmulo, descrita en términos de la interacción entre todos los pares atómicos.	46
4.1. Entorno de visualización de moléculas en RASMOL.	58
4.2. Ejemplo de ejecución del protocolo ssh para conexión remota.	60
4.3. Ejemplo para la creación de carpeta de trabajo	61
4.4. Archivos de entrada que necesita el software de VASP.	61
4.5. Parámetros del archivo INCAR.	61
4.6. Parámetros del archivo K-POINTS.	62
4.7. Estructura del archivo POTCAR.	62
4.8. Estructura del archivo POSCAR.	63
4.9. Comando para mandar a correr el cálculo.	63
4.10. Modificación del archivo INCAR para realizar la optimización estructural del sistema.	64
4.11. Gráfica de la energía de interacción (U) vs configuración nuclear (χ); χ_0 representa la configuración nuclear más estable y χ^* representa cualquier configuración nuclear dada.	65

4.12. Esquema gráfico complementario de la figura 4.11, donde se muestra el estado de la nube electrónica del sistema de mínima energía en comparación con otros estados.	66
4.13. Visualización de la estructura del archivo de salida DOSCAR.	67
4.14. Visualización del archivo de salida CHGCAR en el programa VESTA.	68
5.1. Características cristalográficas de la celda base anatasa. .	72
5.2. Celda unitaria anatasa. Parámetros de red $a = b = 3.7842$ Å y $c = 9.5146$ Å [9].	72
5.3. Partícula $Ti_{24}O_{42}$	73
5.4. Partícula $Ti_{38}O_{76}$	73
5.5. Partícula $Ti_{40}O_{77}$	74
5.6. Densidad de estados electrónicos del cúmulo equilibrado $Ti_{24}O_{42}$	75
5.7. Densidades de carga electrónica de los orbitales HOMO y LUMO de la nanopartícula $Ti_{24}O_{42}$	75
5.8. Integral de la DOS del cúmulo equilibrado $Ti_{24}O_{42}$	76
5.9. Densidad de estados electrónicos del cúmulo equilibrado $Ti_{38}O_{76}$	77
5.10. Densidades de carga electrónica de los orbitales HOMO y LUMO de la nanopartícula $Ti_{38}O_{76}$	78
5.11. Integral de la DOS del cúmulo equilibrado $Ti_{38}O_{76}$	79

5.12. Densidad de estados electrónicos del cúmulo equilibrado $Ti_{40}O_{77}$	80
5.13. Densidades de carga electrónica de los orbitales HOMO y LUMO de la nanopartícula $Ti_{40}O_{77}$	80
5.14. Integral de la DOS del cúmulo equilibrado $Ti_{40}O_{77}$	81
5.15. Densidad de Estados Electrónicos del átomo de Titanio.	82
5.16. Integral de la DOS del átomo de Titanio.	83
5.17. Densidad de Estados Electrónicos del átomo de Oxígeno.	84
5.18. Integral de la DOS del átomo de Oxígeno.	85
5.19. Comparación entre la densidad de estados de la partícula $Ti_{24}O_{42}$ y las densidades de estados del átomo de Titanio y del átomo de Oxígeno.	87
5.20. Densidad de carga de la partícula $Ti_{24}O_{42}$	89
5.21. Comparación entre la densidad de estados de la partícula $Ti_{38}O_{76}$ y las densidades de estados del átomo de Titanio y del átomo de Oxígeno.	90
5.22. Comparación entre la densidad de estados de la partícula $Ti_{40}O_{77}$ y las densidades de estados del átomo de Titanio y del átomo de Oxígeno.	91

Capítulo 1

Problema

1.1. Introducción

El primer trabajo reconocido, en términos científicos, considerado como el antecedente que da origen a la investigación de nanopartículas fue el estudio realizado por Michael Faraday en 1857, en donde se analizan las primeras dispersiones coloidales de partículas de oro.

Desde entonces hasta la fecha, se ha logrado un amplio conocimiento acerca de las propiedades sobre nanopartículas, además, se han desarrollado diversos métodos para sintetizar estos materiales tan diminutos, todo ello con la finalidad de poder diseñar (dimensiones, forma, composición, ect.) y con ello controlar sus reacciones frente a distintos estímulos como podrían ser, la radiación electromagnética, reactividad química, entre otros. [14]

Actualmente el estudio de nanopartículas de TiO_2 ha cobrado un especial interés debido a que es un material económico, no tóxico y de fácil obtención, con propiedades importantes que son de gran utilidad en aplicaciones industriales, usado en sensores de gas, como material fotocatalítico, entre otras. [15]

La dependencia que existe entre las propiedades de las partículas y su

tamaño es fundamental para sus aplicaciones. Esta dependencia posee un carácter muy complejo (no monotónico); a medida que las dimensiones de las partículas se reduce, sobre todo en partículas cercanas a 1 nm los efectos de tamaño y de superficie son cada vez más notables. [14]

Este análisis se vuelve necesario ya que en muchos estudios experimentales realizados sobre nanopartículas de TiO_2 se encuentra escasa información acerca de la variación de las propiedades y de la morfología estructural respecto a un tamaño de partícula en específico (ej. $Ti_{10}O_{20}$, $Ti_{16}O_{32}$, etc.).

1.2. Problema

La fabricación de sistemas energéticos de vanguardia: celdas fotovoltaicas, celdas de combustible, catalizadores, turbinas, etc., requiere con frecuencia de materiales nuevos que posean características específicas, como un determinado valor de GAP, tipo de estructura, tamaño de partícula, composición del material, entre otras. Estos materiales se buscan experimentalmente mediante ensayo y error. La necesidad de tal empirismo tiene su origen en el hecho de que la relación universal existente entre el material buscado y sus elementos constituyentes es desconocida. La complejidad extrema de dicha relación es el principal obstáculo para determinarla. De hecho, la determinación de ésta relación constituye en esencia un problema fundamental de la Ciencia de Materiales. [3]

La presente tesis constituye una contribución a la solución de dicho problema. Investiga la naturaleza de la relación material vs elementos constituyentes para el caso específico de nanopartículas de TiO_2 . Se propone determinar para este caso concreto, la forma en que las propiedades de una partícula, el todo, están determinadas por las propiedades de sus átomos, sus partes. Específicamente, investiga la forma en que las propiedades electrónicas de las partículas de TiO_2 están determinadas por las respectivas propiedades electrónicas de los átomos aislados de titanio y oxígeno. Dado que estos sistemas son empleados, en Energía, para la fabricación de celdas solares y catalizadores [8]. Los resultados de este estudio son útiles para su identificación y uso en esta área de conocimiento.

Lo que se sabe del TiO_2 es que las propiedades eléctricas, ópticas, etc. dependen en gran medida de las propiedades estructurales, ligadas al tamaño de partícula [11] pero además relacionadas fuertemente a la estequiometría del material. [7]

La sintonización de las propiedades de las partículas se realiza mediante el control de su tamaño. El conocimiento de la dependencia de las propiedades de las partículas y su tamaño es un elemento básico requerido para su utilización práctica.

Esta dependencia posee un carácter no monotónico en partículas compuestas por decenas a cientos de átomos y es desconocida para partículas de TiO_2 .

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo General

Determinar la variación de las propiedades estructurales y electrónicas de tres partículas de dióxido de titanio en función del tamaño y estequiometría.

1.3.2. Objetivos Específicos

1. Seleccionar tres tamaños de partículas de TiO_2 .
2. Determinar las estructuras de equilibrio mecánico estables cercanas a las estructuras seleccionadas.
3. Determinar las propiedades electrónicas como el GAP de las tres partículas optimizadas estructuralmente a través de la densidad de estado electrónicos de dichas estructuras.
4. Describir las propiedades electrónicas de las partículas en términos de las propiedades electrónicas de los átomos de Titanio y Oxígeno.

1.4. Justificación

El dióxido de titanio es un material que ha sido ampliamente usado en procesos fotovoltaicos, fotocatalíticos, fotosíntesis artificial, entre otros; además es un material no tóxico [15], su fabricación y obtención son de bajo costo. Se ha investigado ampliamente lo respectivo a las nanopartículas de TiO_2 para aplicaciones fotocatalíticas principalmente, incluyendo la descomposición de los compuestos orgánicos y la producción de combustibles utilizando la energía solar, además de otras aplicaciones medioambientales y energéticas incluyendo el tratamiento fotocatalítico de aguas residuales, la degradación de los plaguicidas y la disociación del agua para producir hidrógeno [1].

Además el TiO_2 ha tenido también su aporte en el campo de la investigación de celdas solares porque aunque naturalmente es un material ineficiente por sí sólo, aún así, las ventajas de usar dióxido de titanio en estos sistemas, se pueden extraer indirectamente mediante el empleo de colorantes, por lo cual, a este tipo de celdas se le conocen como “celdas solares sensibilizadas por colorante” los cuáles son técnica y económicamente viables [9].

Las actuales investigaciones han llegado hasta el extremo de utilizar nanopartículas de dióxido de titanio para incorporarlos en la fabricación de vestimentas capaces de realizar una “Auto-descontaminación”, es decir, la descomposición de productos químicos tóxicos. Los cuales son llamados “textiles inteligentes” [16].

Por lo anterior, podemos evidenciar la importancia que tiene realizar este trabajo, por lo cual es necesario aportar un conocimiento desde el punto de vista teórico de forma que complemente los trabajos realizados en la práctica y en el experimento.

La tesis está estructurada de la siguiente manera, consta de una breve introducción para informar al lector del tema de estudio, 4 capítulos donde se desarrolla toda la investigación, antecedentes, fundamentos, metodologías, resultados, discusiones y conclusiones. El contenido de los capítulos son: capítulo 1 es el correspondiente a los Antecedentes, en este

apartado se describen las investigaciones que se han realizado alrededor del tema de estudio de esta tesis, y las clasificamos en 3 apartados, estudios teóricos, prácticos y experimentales. En el capítulo 2 de Fundamentos se describe toda la teoría y explicando de forma detallada la física detrás de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) abordada en la presente investigación. El capítulo 3 correspondiente al apartado de Metodología, se describe todo el procedimiento realizado con todo detalle para realizar el estudio de nanopartículas mediante el uso del software VASP. El capítulo 4 es de Resultados y Discusión, en este apartado se describen los resultados de las propiedades electrónicas entre las partículas de dióxido de titanio en relación a las propiedades electrónicas de los átomos constituyentes.

Capítulo 2

Antecedentes

2.1. Introducción

En este primer apartado presentamos una serie de investigaciones en relación a la dependencia de las propiedades electrónicas (principalmente), estructurales, térmicas de nanopartículas en relación con el tamaño de las mismas. Además en este capítulo presentamos algunos estudios que comentan acerca de esta dependencia como un factor importante para el desarrollo tecnológico.

Por ello, separamos estas investigaciones en tres partes: estudios prácticos, que comentan que uno de los factores que mejoran la eficiencia de los procesos en un sistema energético (inclusive en el ámbito de la medicina) tiene que ver con la modulación del ancho de banda prohibida (GAP) de nanopartículas de dióxido de titanio; estudios experimentales, en donde se ha visto que para tamaños de partículas en el régimen nanométrico, para el caso de partículas de dióxido de titanio, existen variaciones del GAP y de otras propiedades como ópticas, electrónicas y térmicas, pero no se describen a profundidad la causa que ocasiona estas variaciones; y estudios teóricos, que abarcan un grupo investigaciones realizadas a través de modelos semi-empíricos que demuestran variaciones del GAP cuando existe variación del tamaño de partícula en nanopartículas de dióxido de titanio.

2.2. Estudios prácticos

Una de las aplicaciones prácticas más importantes del dióxido de titanio reside en la fotosíntesis artificial la cual representa una opción sustentable en la actualidad para la producción de combustibles alternativos o vectores energéticos, como el hidrógeno, hidrocarburos ligeros, y/o alcoholes a partir de la reducción del dióxido de carbono y la oxidación de agua. El proceso de reducción de CO_2 se denomina fotocatalisis artificial e involucra conjuntamente la separación de la molécula de H_2O . (Véase fig. 2.1).

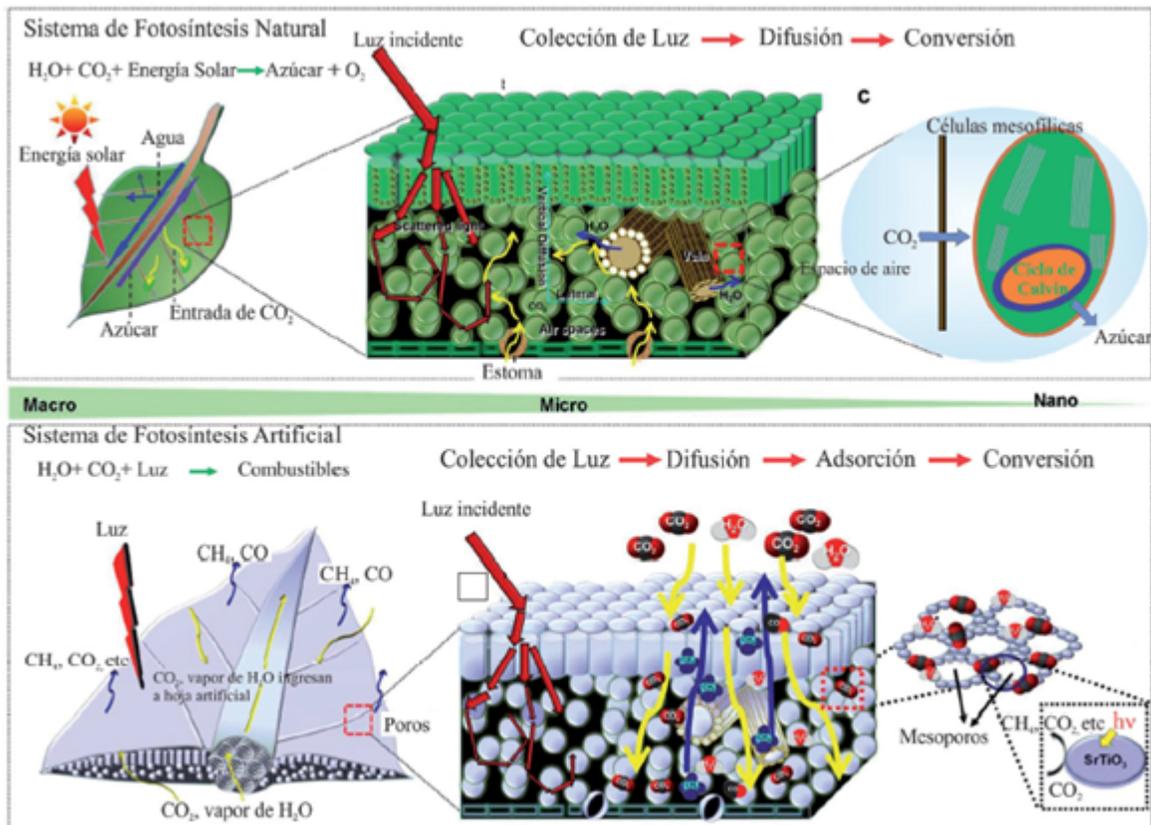


Figura 2.1: Esquema comparativo entre los procesos de fotosíntesis natural y artificial. [3]

En el año 2015 Celina et al. [3] reportó que, las razones de la baja eficiencia en el proceso de reducción fotocatalítica del dióxido de titanio, se deben a la dinámica molecular de las partículas y a las condiciones termodinámicas del sistema, donde podemos distinguir que una de las características más importantes a considerar en el diseño de sistemas o

procesos, es el tamaño de partícula, debido a que tiene su mayor incidencia en la actividad fotocatalítica.

En particular, resulta complejo realizar la separación de la molécula de H_2O para producir H_2 y esto lo podemos visualizarlo en el cambio de energía libre de Gibbs (estándar) de formación ($\Delta G_0 = 237,2kJ \cdot mol^{-1}$) [3] requerido. Más aún, resulta más difícil la reducción de CO_2 ($\Delta G_0 = 394,4kJ \cdot mol^{-1}$) [3], ya que para romper estas moléculas se necesitan energías considerablemente altas.

Por ello, Celina et al. concluye que para que el sistema completo presente buena eficiencia, se requiere principalmente de un buen fotocatalizador. Los requisitos que debe cumplir un material empleado como fotocatalizador, a la fecha, no corresponde a una nanopartícula compuesta por un solo tipo de material, sino a una compuesta de varios elementos que le permita un mayor aprovechamiento. La modulación del GAP de los materiales está señalada como una estrategia que beneficiará a estos sistemas, esta es la parte que nos interesa investigar en este trabajo.

Por otra parte, el dióxido de titanio ha sido empleado en el campo de la medicina como un material prometedor para el tratamiento de diferentes tipos de cáncer. En el trabajo reportado de R.J. Camargo Amado [17] en 2012, se determinó que el tratamiento realizado usando los compuestos TiO_2 y $TiO_2 - Au$ sobre células de cáncer de cuello uterino (HeLa) y células sanas de ovario de hámster chino (CHO) fueron exitosos ya que se generó muerte celular a nivel in-vitro en células cancerígenas HeLa, y además observaron que el tratamiento no afecta la viabilidad de células sanas CHO, este resultado abre la posibilidad para la aplicación de terapia fotodinámica con TiO_2 modificado para el ataque del cáncer. La presencia de oro en el dióxido de titanio mejoró el efecto en el ataque de las células cancerígenas. El autor en su artículo comenta su incomprendibilidad sobre el estudio experimental realizado ya que no se explica el porque no se generó citotoxicidad sobre células CHO, ni como afectan en su totalidad los compuestos utilizados sobre células cancerígenas y no cancerígenas.

2.3. Estudios experimentales

En 2013, Marilena et al. [10] realizaron un estudio acerca de la propiedades ópticas y eléctricas que presentaba el TiO_2 cuando un sustrato de vidrio es recubierto por una película delgada de este compuesto mediante la técnica de revestimiento de sol-gel tratado térmicamente a diferentes temperaturas. Este estudio mostró que las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas dependen en gran medida del tratamiento térmico.

En la fig. 2.2 se muestra la variación en los patrones de difracción de las películas delgadas de TiO_2 tratadas a distintas temperaturas. Se observa que a los 350 °C el patrón de difracción no muestra claramente ningún pico de difracción lo que podría significar que la película delgada no es cristalina, o bien, que los tamaños de los cristalitos son muy pequeños como para notarse.

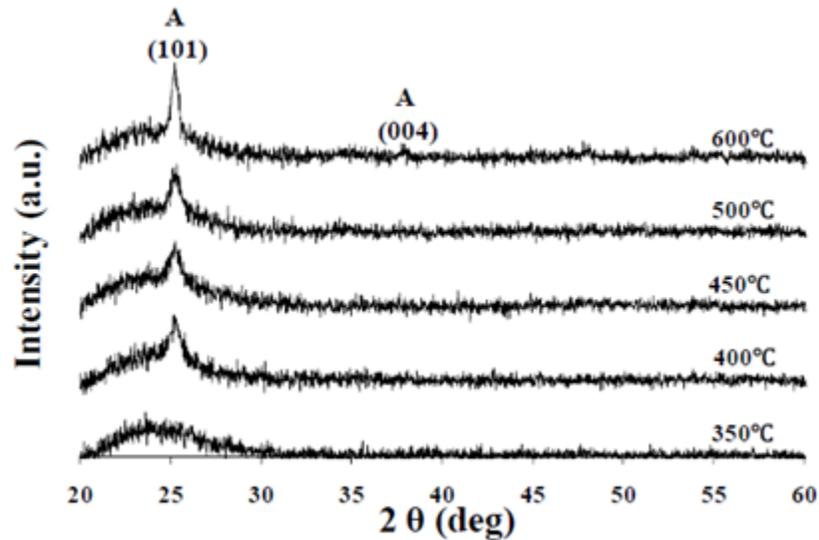


Figura 2.2: Patrones de Rayos X de películas de TiO_2 tratado térmicamente a varias temperaturas. [10]

Por otra parte, a los 400 °C se observa que los picos de difracción son cada vez más intensos a medida que varía la temperatura y se encuentran localizados a los 25.3° en el plano (101), el cual corresponde a la fase anatasa. Además se puede ver que a los 600°C aparece un pico de difracción adicional a los 37.8° que corresponde también a la misma fase anatasa.

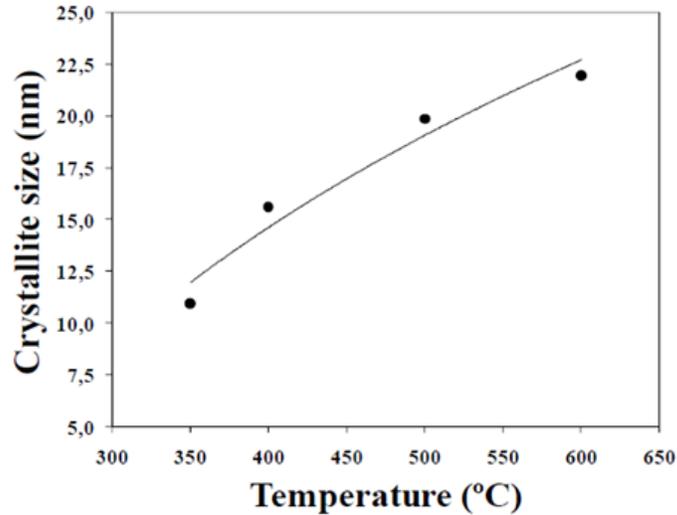


Figura 2.3: Dependencia de los tamaños de cristal de TiO_2 con la temperatura de preparación. [10]

En la fig. 2.3 se puede observar como incrementa el tamaño de cristal de 11 nm a 22 nm cuando las temperaturas de preparación fueron 350 °C y 600 °C respectivamente.

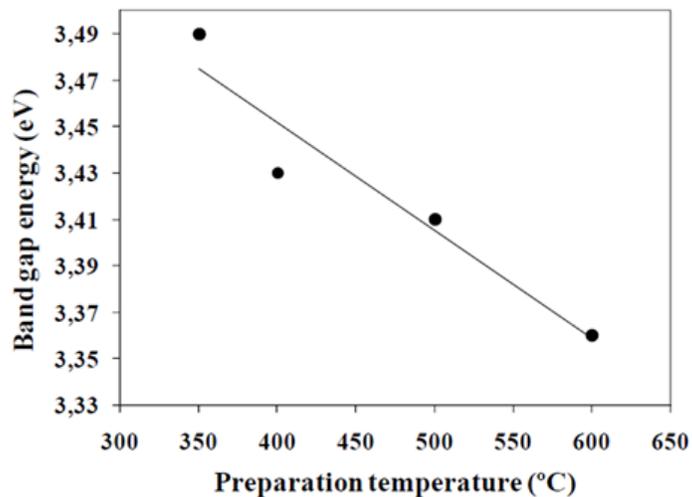


Figura 2.4: Variación de la brecha de energía respecto a las temperaturas de preparación. [10]

En la fig. 2.4 se puede ver como la brecha energética de las películas delgadas de TiO_2 decrece de 3.49 eV a 3.36 eV cuando la temperatura de preparación va de 350 °C a 600 °C respectivamente. Lo que no se muestra en esta investigación son las propiedades termodinámicas del compuesto a las temperaturas que fue sometido el TiO_2 lo cual nos daría

un panorama más detallado acerca de su comportamiento.

En 2006, Lin et al. [11] obtuvo partículas de TiO_2 con tamaños de entre 17 y 29 nm, mediante el método de deposición de vapor químico-orgánico metálico (MOCVD). Las propiedades electro-ópticas y fotocatalíticas de las nanopartículas de TiO_2 sintetizados fueron estudiados junto con varias partículas de TiO_2 ultra-finos disponibles en el mercado (por ejemplo, 3,8 a 5,7 nm).

El GAP del TiO_2 cristalino se determinó usando la técnica de reflectancia difusa transformada de acuerdo con la teoría de Kubelka-Munk. Los resultados mostrarán que la banda prohibida de TiO_2 disminuyó de forma monótona de 3,239 a 3,173 eV cuando el tamaño de partícula se redujo de 29 de 17 nm y luego aumentó de 3,173 a 3,289 eV, cuando el tamaño de partícula descendió de 17 a 3,8 nm.

En la fig. 2.5 se puede apreciar que cuando los tamaños de partícula de TiO_2 decrecen de 29 nm a 17 nm, la brecha de energía decrece también. En contraste, para las partículas de TiO_2 ultrafinas (ejemplo 3,8, 4,9 y 5,7 nm), la brecha de energía incrementa 0,05, 0,012 y 0,036 eV, respectivamente.

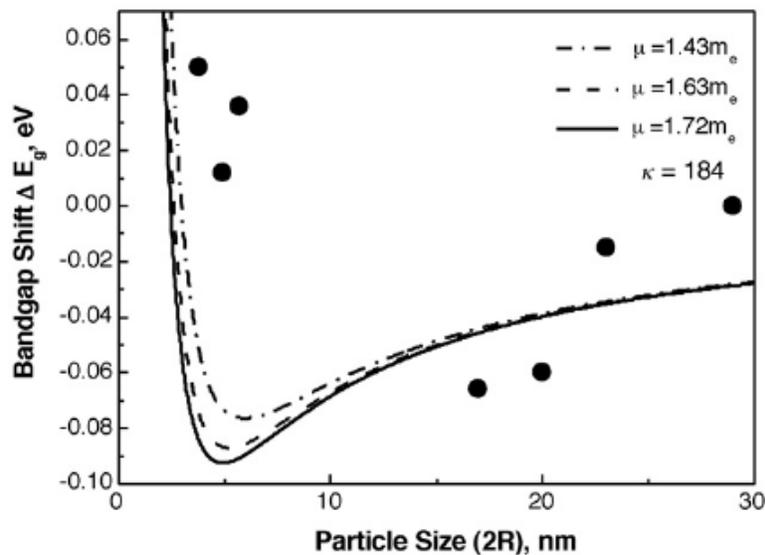


Figura 2.5: El cambio de la brecha energética vs. El tamaño de partícula de TiO_2 . Los puntos negros son los resultados experimentales. Las líneas son predichas por el modelo de Brus y EMM. [11]

Los resultados de la investigación anterior forman parte de la causa fundamental del estudio del presente trabajo, porque demuestra que existe una relación existente entre las propiedades electro-ópticas y fotocatalíticas en función del tamaño de partícula; lo que es importante notar es que en este trabajo no se encuentra una explicación que describa las variaciones obtenidas del GAP respecto al tamaño de los cristales.

2.4. Estudios teóricos

“El efecto de la nanoestructura en la fotoquímica de TiO_2 es un campo activo de investigación debido a sus aplicaciones en la fotocatálisis y fotovoltaica. A pesar de este interés, se sabe poco de la estructura de pequeñas partículas de este óxido con tamaños a escala nanométrica”, publicó Hamad et al. [8] en 2005 en su artículo. Hamad et al. presentaron un estudio computacional que localiza los mínimos globales en la superficie de energía potencial de Ti_nO_{2n} de los clusters con $n= 1-15$. En este trabajo se realizó una combinación nueva entre simulated annealing y Monte Carlo basin hopping simulations, junto con técnicas de algoritmos genéticos, calculando la energía de los sistemas mediante el uso de un potencial interatómico (Matusi-Akaogi).

Aplicaron varios métodos diferentes para aumentar la confianza de haber situado el mínimo global. Las estructuras estables son luego refinadas por medio de cálculos de la teoría funcional de la densidad y concluyeron en que los clústeres $Ti_{10}O_{20}$ y $Ti_{14}O_{28}$ son los más estables. (Véase fig. 2.6)

El autor comenta la falta de información acerca de como varían las propiedades de las nanopartículas cuando el tamaño también cambia. Además comenta que el uso de métodos que emplean potenciales interatómicos son incapaces de describir algunos efectos de estos sistemas. De manera que los resultados que obtuvieron fueron generalidades acerca de las tendencias existentes al variar el tamaño de partícula.

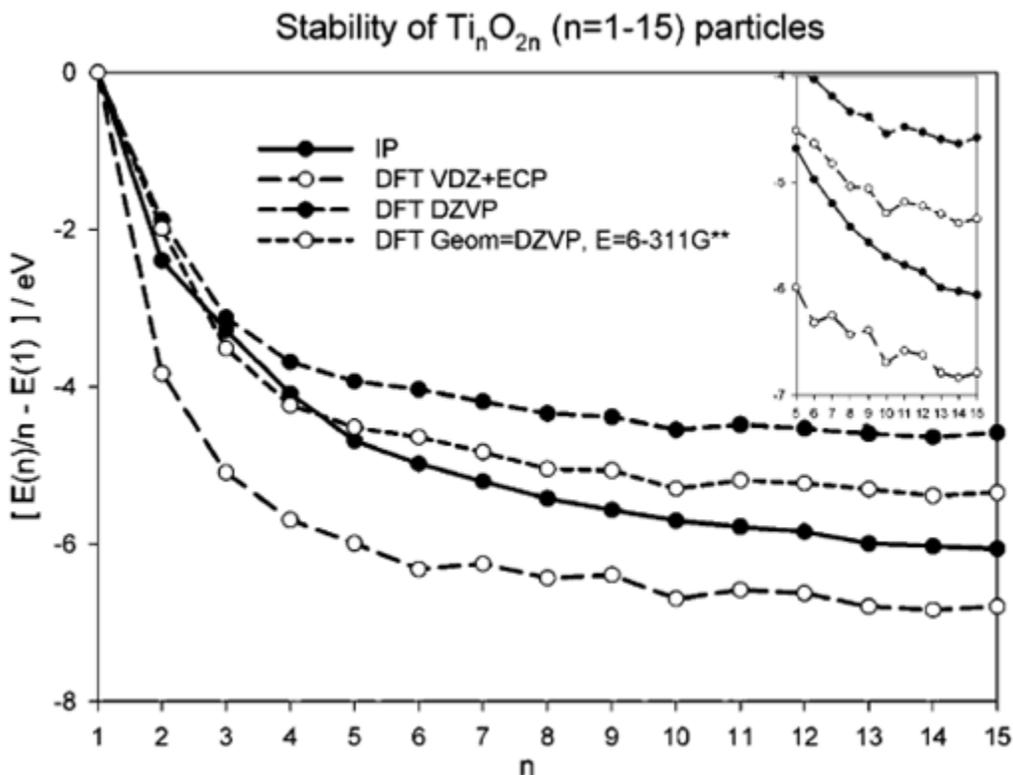


Figura 2.6: Energía de estabilización, $TiO_2 \rightarrow (1/n)Ti_nO_{2n}$, en eV, calculados con los diferentes métodos. La inserción es el mismo gráfico con una escala diferente para ambos ejes, de modo que la estabilización adicional de $Ti_{10}O_{20}$ y $Ti_{14}O_{28}$ puede verse más claramente. [8]

Por su parte en 2012, Binay et al. [7] crearon diferentes modelos de dióxido de titanio amorfo $a - TiO_2$ (dos con 96 átomos y uno con 192 átomos) utilizando el método de “templado”, y fueron capaces de reproducir las propiedades estructurales para $a - TiO_2$ proporcionado por métodos experimentales. Mostraron que la estructura local es similar a la forma cristalina de TiO_2 (tanto en las estructuras de anatasa y rutilo). Además, las estructuras electrónicas de $a - TiO_2$ fueron similares a las estructuras electrónicas cristalinas en muchos aspectos, de hecho, mucho más cerca de la TiO_2 anatasa.

Se puede observar en la fig. 2.7, que la Densidad de Estados Electrónicos (DEE) de los 3 modelos de TiO_2 son muy similares, y los cuales son comparables con las estructuras rutilo y anatasa de la fig. 2.8, pero mayormente con la fase anatasa.

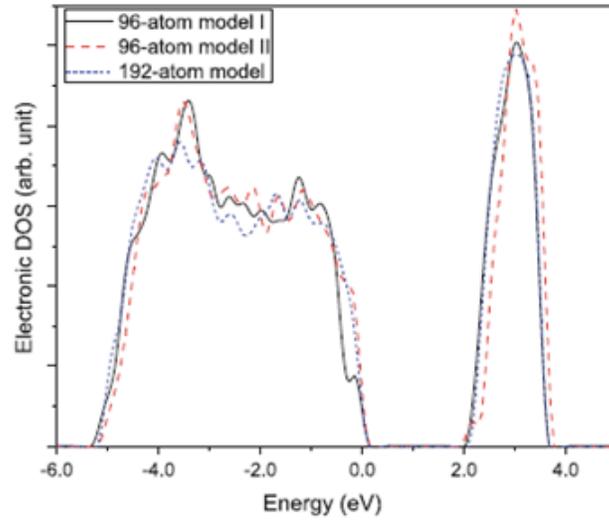


Figura 2.7: DEE de tres modelos de TiO_2 amorfos (modelo I-96 átomos, modelo II-96 átomos y modelo-192 átomos), nivel de Fermi está en 0 eV. [7]

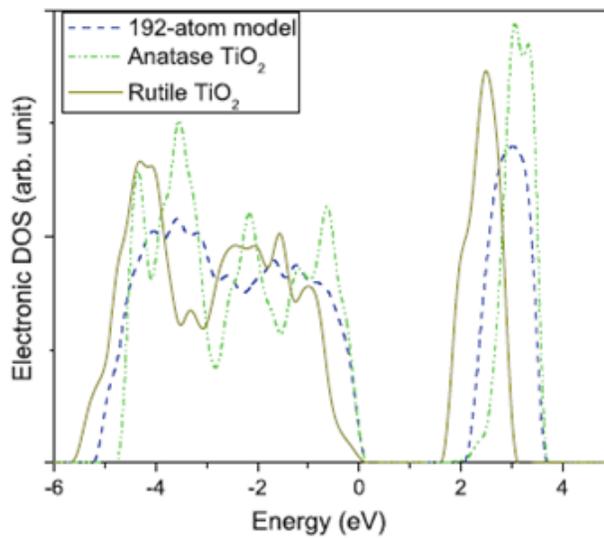


Figura 2.8: DEE para el modelo de 192 átomos de TiO_2 amorfo, comparado con rutilo y anatasa. Nivel de Fermi está en 0 eV. [7]

Otro aspecto que se logra ver es que el gap de los modelos de $\alpha-TiO_2$ son similares, tal como lo muestra la tabla 2.1.

Tabla 2.1: Comparación del GAP (eV) para diferentes estructuras de TiO_2 . [7]

	rutilo	anatasa	a- TiO_2
This study	1.73	2.02	2.22
GGAPBE	1.86	2.25	-
PWGGA	1.90	-	-
LDA	1.78	2.04	-
Expt.	3.03	3.20	3.4

En conclusión, señalaron que las propiedades estructurales, electrónicas y ópticas son comparables entre $a - TiO_2$ y TiO_2 cristalino lo cual abre la posibilidad del a- TiO_2 siendo utilizado como una alternativa al TiO_2 cristalino y por lo tanto reducir el coste de procesamiento.

Lo importante que hay que resaltar en este estudio es el hecho que Binay et al. [7] pudieron reproducir, con ayuda de la herramienta computacional y apoyado en varios modelos, las propiedades estructurales de nanopartículas amorfas de TiO_2 realizado en el experimento.

En 2011, Letizia et al. [15], identificaron una clase atómica más estable de $(TiO_2)_n$ entre cuatro estructuras preseleccionadas diferentes, la anatasa como familia, ellos predecían que, como en el caso de los clusters menos simétricos analizados en su investigación, el uso de “many-body methods” [18] se vuelve más importante cuando la simetría del sistema es baja, y los efectos de defectos puntuales u otras asimetrías afectan las propiedades electrónicas del sistema.

En este artículo se realiza el estudio usando la Teoría Funcional de la Densidad (DFT) para determinar, en general, la estabilidad de los clusters tomando en cuenta el método de muchos cuerpos. El efecto de muchos cuerpos se manifiesta en las propiedades de un sistema, pero está presente en todos los efectos electrónicos: interferencia, intercambio y correlación; DFT en sí es un método de muchos cuerpos, por ello, los resultados que se obtienen vía este método son muy aproximados a los reales.

En 2015, Tania Grajales [12], realizó un estudio para determinar las propiedades electrónicas de un punto cuántico de PbS soportado por una nanopartícula de TiO_2 . Ver fig. 2.9

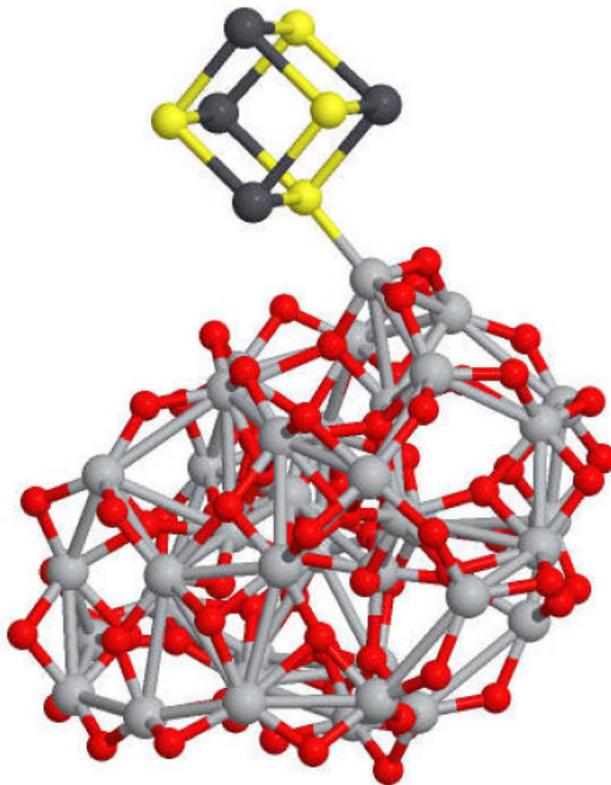


Figura 2.9: Configuración de equilibrio mecánico de la unión de las nanopartículas de $(TiO_2)_{38}$ y el punto cuántico $(PbS)_4$ [12].

En éste estudio se determinó que la densidad de estados del sistema compuesto es la superposición de las densidades de estados de las partículas aisladas. Dado que $(PbS)_4$ y $(TiO_2)_{38}$ contribuyen en total con 40 y 608 orbitales moleculares respectivamente hasta sus energías de Fermi, la densidad de estados del sistema compuesto está mayoritariamente constituida por los orbitales moleculares de $(TiO_2)_{38}$. Ver fig. 2.10

Además se estimó que las partículas están enlazadas con una energía de $-2,364$ eV y que las energías del HOMO y el LUMO del ensamblado fueron de $-6,548$ eV y $-4,461$ eV, respectivamente.

En la figura 2.10, se puede notar la contribución electrónica que aporta cada una de las partículas $(TiO_2)_{38}$ y $(PbS)_4$ separadas al sistema completo conformada por la unión de éstas.

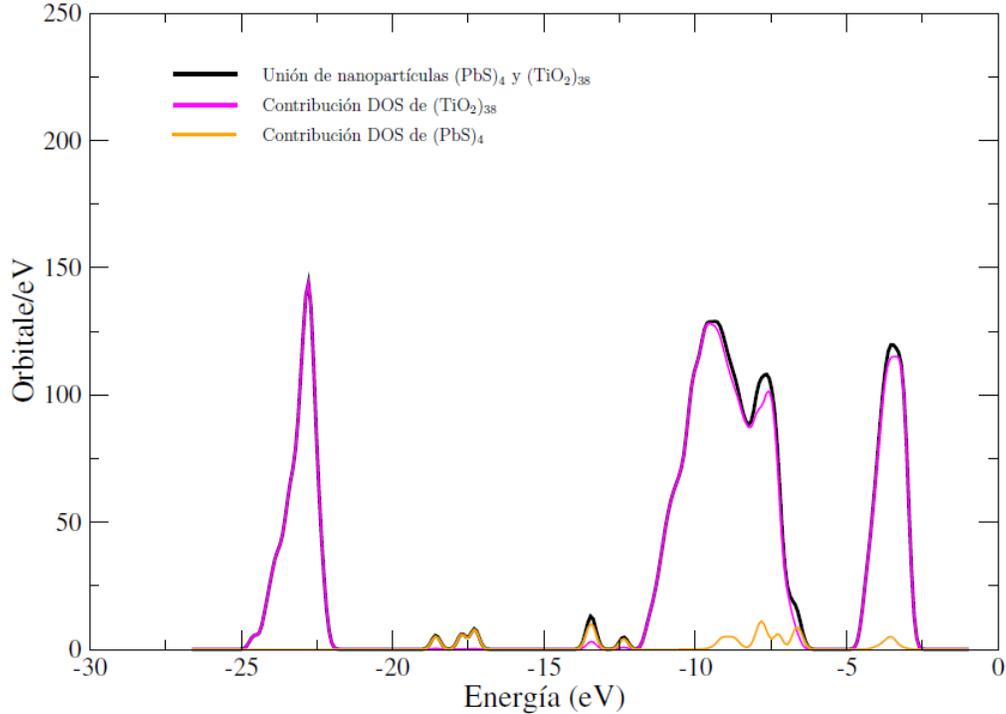


Figura 2.10: Comparación entre las contribuciones electrónicas de las nanopartículas $(TiO_2)_{38}$ y $(PbS)_4$ separadas con la partícula compuesta por éstas [12].

2.5. Conclusión

Como pudimos notar en estas investigaciones, las propiedades estructurales, ópticas, electrónicas y térmicas tienen relación con el tamaño de partícula pero no se describe la razón del porque existen variaciones de estas propiedades cuando las partículas son pequeñas cercanas a 1 nm, es decir compuestas por unos cuantos átomos, puesto que se logra apreciar el carácter no lineal de estas variaciones y en estos estudios publicados no lo explican con detalle, pero se tiene noción de que existe alguna dependencia entre ellos.

Por otra parte, la tesis de Tania Grajales [12], se convierte en el primer trabajo en donde hay evidencia de que las propiedades electrónicas de las nanopartículas están relacionadas directamente por las propiedades electrónicas de sus átomos constituyentes, de modo que el que se encuentra en mayor número es el que moldea mayormente éstas propiedades en el sistema completo.

Otro aspecto muy importante que no se toma en cuenta es el efecto que tiene la estequiometría de las nanopartículas sobre las propiedades de los cúmulos, pero ese es el propósito de este trabajo, explicar estos fenómenos.

Capítulo 3

Fundamentos

3.1. Introducción

Este capítulo tiene como finalidad, describir los fundamentos teóricos que sostiene la metodología de estudio. La descripción aquí realizada tiene un enfoque físico pero sin dejar de lado la descripción matemática. Muchas de las preguntas como, ¿qué es un clúster?, ¿porqué estudiar la estructura electrónica de un clúster de dióxido de titanio?, ¿tiene algo que ver la estequiometría en las propiedades electrónicas?, etc., que hasta ahora podremos estarnos preguntando serán contestadas y aclaradas a lo largo de esta investigación.

Para ello describiremos toda la metodología que hay detrás de la Teoría Funcional de la Densidad la cual tiene como perspectiva el estudio de la materia condensada desde el punto de vista de la mecánica cuántica, analizando cada una de las teorías fundamentales que lo sustentan (Teoría de Hohenberg-Khon, Ecuaciones de Khon-Sham, etc) y que son de vital importancia conocer para la determinación de las propiedades electrónicas y estructurales para el caso de las nanopartículas. Además se describe el funcionamiento del programa VASP el cual se empleará para la determinación de las propiedades anteriormente descritas.

3.2. Definición de cúmulo

Un clúster o cúmulo es un conjunto de átomos o moléculas enlazadas entre sí, se componen de entre 5 hasta millones de ellos. Los clústers existen en diversas estequiometrías y nuclearidades [19].

A nivel macroscópico, la materia conformada por 10^{23} átomos se considera como un bulto [20] [13]. Una importante diferencia entre la materia como bulto y como clúster (nanopartícula), radica en el número de átomos presentes en la superficie, cuando ésta es insignificante en comparación a los átomos que se encuentran en el interior, entonces nos podemos referir a la materia como un bulto, en contraste cuando hablamos de la materia como un clúster de decenas a cientos de átomos, el número de los átomos que se encuentran en su superficie es mucho mayor en comparación con los átomos que se encuentran en el interior; a esto se deben propiedades importantes para distintos procesos y aplicaciones como en la fotocatalisis, entre otros [14].

3.3. Estudio de los materiales desde la perspectiva de la Mecánica Cuántica

La comunidad científica actual se encuentra en una diligente carrera por encontrar nuevos materiales que puedan ser útiles para el desarrollo de nuevas tecnologías. Es aquí donde las propiedades de los materiales cobran su importancia debido a que de ellas depende la eficiencia de un proceso o sistema.

Desde la perspectiva de la mecánica cuántica podemos estudiar a la materia condensada y conocer sus propiedades; bajo esta premisa, se determina que el sólido como un todo se convierte en el objeto de estudio, al cual se le denomina sistema. Desde este punto de vista las características visibles del sólido, como rugosidad, brillo, dureza, color, etc., no tienen importancia puesto que no analizamos al sistema desde el exterior sino que nos adentramos hasta los fenómenos que ocurren dentro de él y que

son los que finalmente logran determinar sus propiedades como una consecuencia de las interacciones internas.

3.4. Ecuación de Schrödinger

En un sistema molecular, constituido de electrones y núcleos confinados en un volumen correspondiente al tamaño de la molécula. La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo aplicada a este sistema es [21]:

$$\hat{H}\Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) = E_i\Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \quad (3.1)$$

Donde \hat{H} es el operador Hamiltoniano para el sistema molecular compuesto de M núcleos y N electrones. Éste operador describe una propiedad importante del sistema, la energía.

El término Ψ_i se denomina función de onda. Una función de onda es una forma de representar el estado de una entidad física en este caso representa al sistema y posee propiedades ondulatorias, por ello, la mecánica cuántica es también conocida como mecánica ondulatoria. Veamos que Ψ_i es una función de vectores \vec{r} y \vec{R} , esto quiere decir que la función Ψ_i depende de los vectores \vec{r} y \vec{R} , los cuales corresponden a las coordenadas espaciales de todos los electrones y núcleos respectivamente, que conforman el sistema. Ver fig. 3.1

Este sistema en estudio se encuentra aislado, libre de corrientes de interacción. La importancia de la expresión matemática de la ec. 3.1, es que describe todos los estados estacionarios del sistema.

En el sentido físico, el estado estacionario de un sistema es aquél, en el que cuando se le prepara al sistema en un estado, éste permanece sin cambiar. Esto quiere decir, que hay ciertos estados en los que el sistema se encontrará estable (estacionario).

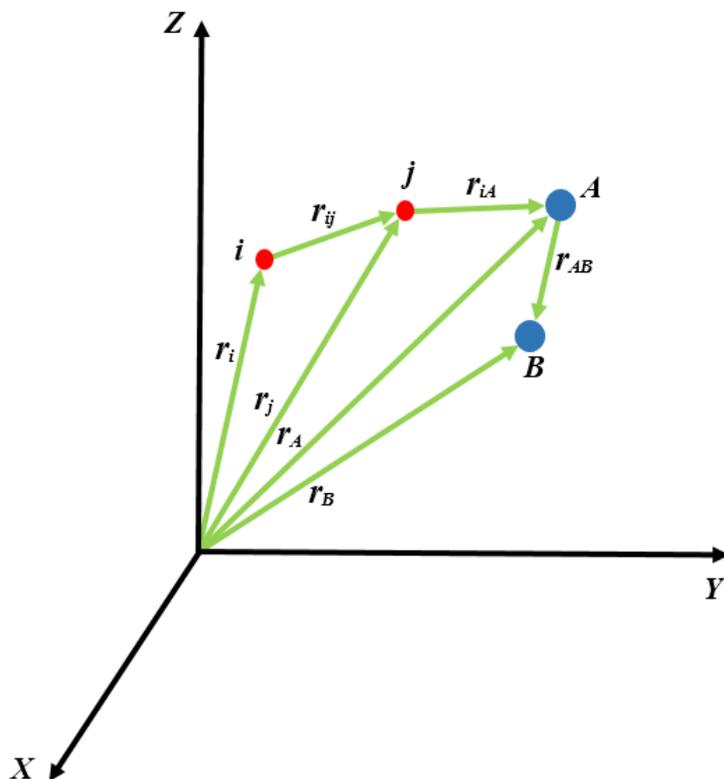


Figura 3.1: Ubicación espacial de M núcleos y N electrones mediante vectores de posición de acuerdo a lo descrito en la ecuación 3.1.

La pregunta que nos viene a la mente es, ¿qué características tienen los estados estacionarios?, antes de responder a esta pregunta, imaginemos el escenario en un laboratorio en donde nos encontramos estudiando un sistema y queremos saber la magnitud de energía de él; para ello necesitamos un dispositivo que nos permita interactuar con dicho sistema de manera que obtengamos como resultado los valores de energía.

Consideremos además que dicho sistema se encuentra en un estado estacionario y realizamos 1,000 mediciones de energía del sistema en este estado para luego graficar los resultados, lo que obtendríamos sería algo similar a lo que mostramos a continuación en la figura 3.2.

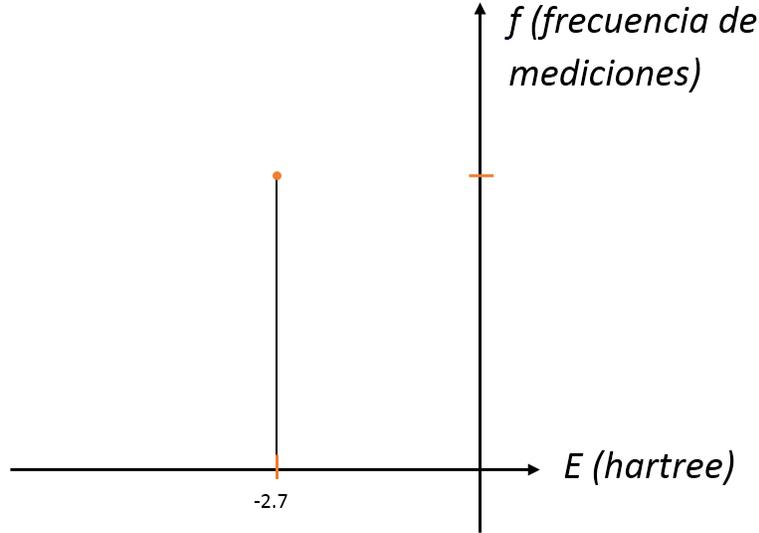


Figura 3.2: Distribución de las magnitudes de la energía del sistema en un estado estacionario.

Lo que vemos en la figura 3.2, es que todas las mediciones realizadas inciden en un único valor de energía del sistema, esta es la característica peculiar de los estados estacionarios de un sistema. Por esta razón, la mecánica cuántica define que un estado estacionario de un sistema es también un eigenestado de la energía.

Regresando a la descripción de la ec. 3.1, podemos intuir que el operador hamiltoniano que se encuentra en la parte izquierda de la expresión matemática, de alguna manera debe contener todas las interacciones que hay entre núcleos y electrones, representado en la ecuación 3.2: [21]

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (3.2)$$

Veámos en la ec. 3.2 que aparecen cinco términos, que corresponden a las interacciones entre núcleos y electrones y a sus movimientos. El primer término corresponde a la energía cinética de los electrones, el segundo, a la energía cinética de los núcleos, el tercero, describe la interacción atractiva entre núcleos y electrones, el cuarto, describe la interacción repulsiva entre electrones y el quinto término describe la interacción repulsiva entre

núcleos [21].

3.5. Aproximación de Born-Oppenheimer

Ahora bien, veamos que el sistema está completamente representado acoplado las ecuaciones 3.1 y 3.2, si analizamos la ecuación 3.1 podemos distinguir un aspecto muy importante y es el hecho de que el operador de energía del sistema completo está compuesto intrínsecamente por dos operadores hamiltonianos, uno electrónico y otro nuclear, de modo que lo podemos representar en la ecuación 3.3 [21].

$$\hat{H} = \hat{H}_{ele} + \hat{H}_{nuc} \quad (3.3)$$

La aproximación de Born-Oppenheimer desde un aspecto físico consiste en desacoplar el movimiento (en el sentido cuántico, energía de interacción y energía cinética) de los electrones del movimiento de los núcleos presentes en el sistema, para ello, considera que el operador de energía del sistema molecular se encuentra acoplado tal y como lo muestra la ecuación 3.3. Donde \hat{H}_{ele} describe el movimiento de los electrones y podemos desarrollarlo en la ecuación 3.4.

$$\hat{H}_{ele} = T_e + V_{ee} + V_{ne} \quad (3.4)$$

Donde T_e es la energía cinética de los electrones, V_{ee} es la interacción repulsiva entre electrones y V_{ne} es la interacción entre los electrones y el campo nuclear “fijo”. De la misma manera para el operador de energía nuclear \hat{H}_{nuc} ,

$$\hat{H}_{nuc} = T_n + V_{nn} \quad (3.5)$$

Donde \hat{H}_{nuc} describe el movimiento de los núcleos, T_n es la energía cinética de los núcleos y V_{nn} es la interacción entre núcleos.

Lo anterior es válido si consideramos que la masa nuclear es, cuando menos, 1,840 veces más grande que la masa del electrón y que la velocidad del electrón por consecuencia es del orden de 1,000 veces la del núcleo [21], entonces, los núcleos en el sistema molecular se mueven tan lentamente que para todo fin práctico están fijos y completamente localizados. En otras palabras, la energía cinética de los núcleos, T_n de la ecuación 3.5 es igual a cero y la energía potencial debida a la repulsión núcleo-núcleo es una constante, es decir, el término V_{nn} en la ec. 3.5 es constante.

Por lo tanto tomando en cuenta estas consideraciones podemos concluir que el operador de energía asociado al sistema molecular se reduce a,

$$\hat{H} = \hat{H}_{ele} + V_{nn} \quad (3.6)$$

Así, el hamiltoniano completo descrito aplicado al sistema total se reduce a lo que se denomina Hamiltoniano electrónico aplicado al nuevo sistema electrónico, donde \hat{H}_{ele} es [21]:

$$\hat{H}_{elec} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \quad (3.7)$$

El segundo término de la ecuación 3.7 en la literatura se le denomina potencial externo, V_{ext} y es la misma interacción que describe el término V_{ne} en la ecuación 3.4 y es de la forma:

$$V_{ext} = - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (3.8)$$

Entonces la energía total del sistema es la suma de la energía de los electrones más la energía de los núcleos,

$$E_{tot} = E_{ele} + E_{nuc} \quad (3.9)$$

donde E_{nuc} (ó V_{nn}) es:

$$E_{nuc} = \sum_{B>A}^M \sum_{A=1}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} = constante \quad (3.10)$$

y el estado en el que se encuentra el sistema molecular esta definido como:

$$\Psi_{tot} = \psi_{ele} * \psi_{nuc} \quad (3.11)$$

Por lo tanto, nuestro sistema molecular luego de haber aplicado las consideraciones de la aproximación de Born-Oppenheimer, nos encontramos con el estudio de un nuevo sistema compuesto solamente por los electrones del sistema sometidos a un campo nuclear fijo, así que la ecuación de Schrödinger aplicado al sistema multielectrónico es:

$$\hat{H}_{ele} \Psi_{ele} = E_{ele} \Psi_{ele} \quad (3.12)$$

Notemos que a medida que el sistema es más extenso, así aumenta el número de variables, por ello, con el fin de reducir las variables del sistema surgió la aproximación de Born-Oppenheimer [21]. Por otra parte, conocer los vectores y valores propios de la ecuación 3.12 es un problema insoluble y muy complejo debido a la enorme cantidad de variables.

3.6. Principio variacional

Para poder resolver la ecuación de Schrödinger aplicado a un sistema multielectrónico se requieren de técnicas de aproximaciones matemáticas para resolver dicha ecuación.

El método variacional es uno de ellos y se basa en el principio variacional, para poder entender este principio, lo explicaremos así, imaginemos que preparamos a cuatro sistemas electrónicos en distintos estados y mediante un mecanismo o dispositivo determinamos los valores esperados de energía de cada uno de los sistemas, y los graficamos así como se muestra en la figura 3.3.

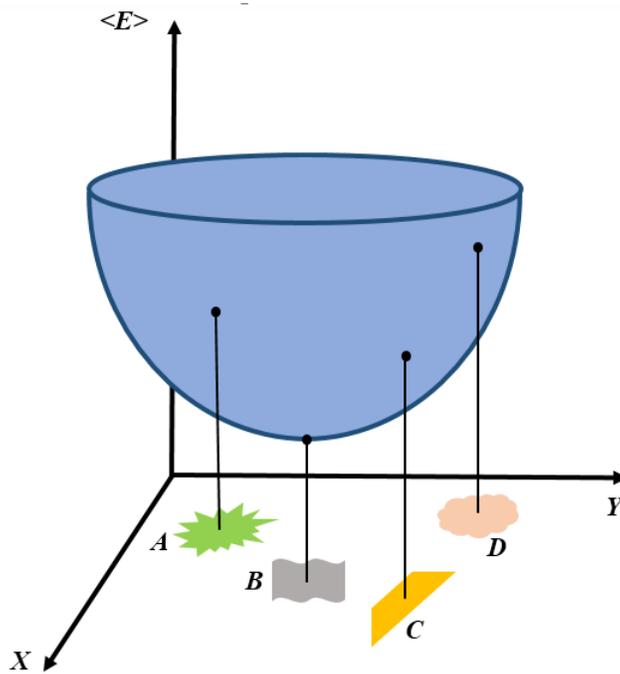


Figura 3.3: Gráfica de los valores esperados de energía de los sistemas electrónicos A, B, C y D.

Lo que podemos entender de la figura 3.3, es que por cada configuración nuclear (fija) dada, obtenemos un conjunto de estados de la nube electrónica con diferentes valores esperados de energía asociados a cada uno de ellos. Notemos que existe un estado en el que el valor esperado de energía corresponde al mínimo y no hay ningún otro que sea menor a él, este es el estado base o fundamental del sistema electrónico para una sola configuración nuclear dada.

De este hecho, concluimos que cualquier estado ϕ de un sistema electrónico sea estacionario o no, siempre será mayor o igual al estado base del sistema [21]; y lo podemos representar en la expresión 3.13.

$$E_{\phi} \geq E_0 \quad (3.13)$$

Sea ϕ es una función normalizada (función de prueba),

- La igualdad se cumple cuando $\phi \equiv \psi_0$.
- Si ϕ tiene componentes sobre otra ψ_j , entonces $E_\phi > E_0$.

3.7. Principio de antisimetría o principio de exclusión de Paulli

El Hamiltoniano electrónico depende únicamente de las coordenadas espaciales de los electrones. Los electrones quedan completamente definidos, cuando se especifican sus coordenadas espaciales y su sentido de espín. Para indicar el sentido de espín se consideran dos funciones $\alpha(\omega)$ y $\beta(\omega)$, que corresponden a espín arriba y espín abajo. Estas son funciones para un espín inespecífico de una variable ω . Se denotan las tres coordenadas colectivamente en x así [12]:

$$x = (r, \omega) \tag{3.14}$$

Por lo tanto, la función de onda de un sistema de N electrones es una función de x_1, x_2, \dots, x_N , de manera que se puede escribir como $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$. El operador Hamiltoniano no hace referencia al espín, pero una función de onda si contiene esta información.

Por otra parte, una función de onda es antisimétrica con respecto al intercambio de las coordenadas x (espacio y spin), si se cumple que:

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = -\Psi(\vec{x}_2, \vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) \tag{3.15}$$

Este requerimiento es denominado “principio de antisimetría” y es la base que sustenta el Principio de Exclusión de Paulli. [21]

Lo que quiere decir que la probabilidad de encontrar a dos electrones con el mismo espín en el mismo punto del espacio (es decir, que dos electrones se encuentren en el mismo estado cuántico) es cero.

3.8. Teoría funcional de la densidad

La Teoría Funcional de la Densidad (DFT por sus siglas en inglés) estudia la estructura de la nube electrónica de un sistema en el estado base o fundamental. DFT está basada en la idea de que las propiedades de un sistema de partículas interactuantes en el estado base está fuertemente relacionado con la densidad de estados electrónicos del sistema en este mismo estado.

El método de Hartree-Fock nos da el primer acercamiento tratando de obtener información acerca de la función de onda multielectrónica del sistema completo a partir de aproximarla a un función de onda resultado del producto de funciones de onda de un único electrón; en términos físicos, éste método consiste en construir la nube electrónica de N electrones, a partir de la superposición de nubes electrónicas de un único electrón. El problema con éste método es que trabaja con un sistema de electrones no interactuantes, en lugar de ello introduce el término de potencial promedio, lo que nos lleva a introducir un error en el cálculo conocido como correlación electrónica, ya que el término introducido de potencial promedio es un concepto insuficiente que no describe la interacción real entre electrones. [5]

La DFT es una teoría que en vez de trabajar con la función de onda y con la ecuación de Schrödinger de N electrones del sistema, trabaja con la densidad electrónica y funcionales de ella. La ventaja que se tiene con ésta teoría es que la densidad electrónica es una magnitud mucho más sencilla de calcular, debido a que sólo depende de 3 variables que corresponden a las coordenadas espaciales de los electrones. La complicación que se tiene en ésta teoría es que no se conoce de manera exacta el funcional que relaciona la densidad electrónica con la energía del sistema. En la práctica, se usan funcionales que se han comprobado que dan buenos resultados. [5]

3.9. Densidad electrónica

En un sistema electrónico, la densidad electrónica es el número de electrones por unidad volumen; matemáticamente se define como la múltiple integral sobre las coordenadas del espín de todos los electrones y sobre cada una de las variables espaciales [12].

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 ds_1 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \quad (3.16)$$

Esta expresión determina la probabilidad de encontrar a un electrón del sistema dentro de un elemento del volumen $d\vec{r}_1$; ρ comúnmente se denomina densidad electrónica, pero estrictamente es la “densidad de probabilidad”. A diferencia de un función de onda, la densidad electrónica es una propiedad observable y puede ser medida experimentalmente, por ejemplo en la difracción de rayos X. [12]

3.10. Historia

Las primeras aproximaciones a la teoría funcional de la densidad no fueron deducidas a partir de ideas claras sino a partir de representaciones intuitivas de los sistemas electrónicos.

En 1927 Llewellyn H. Thomas y en 1928 Enrico Fermi, propusieron de manera individual el cálculo de la energía de un sistema electrónico en términos de la densidad electrónica, donde la energía total del sistema electrónico estaba dada en función de la energía cinética y del intercambio y correlación electrónica, esto para el caso de un gas de electrones [22].

La base teórica para la DFT fue dada en 1964 por Hohenberg y Kohn, quienes mostraron que la energía es un funcional de la densidad y que además la densidad del sistema minimiza este funcional.

3.11. Teorema de Hohenberg-Kohn

El esquema del Teorema de Pierre C. Hohenberg y de Walter Kohn para abordar el estudio del sistema multielectrónico parte del análisis descrito en la sección 3.5

Teorema I: Nos dice que existe una correspondencia uno a uno entre la densidad electrónica del estado base de un sistema multielectrónico y el potencial externo que se genera considerando la aproximación de Born - Oppenheimer. [23]

Corolario: En otras palabras, si la densidad electrónica en el estado base del sistema determina el potencial externo, entonces, también éste determina la función de onda electrónica del estado base del sistema electrónico. Como consecuencia inmediata se tiene que el valor esperado del estado base de cualquier observable (o propiedad del sistema), es un único funcional de la densidad electrónica exacta del estado base.

$$\langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = O[\rho(r)] \quad (3.17)$$

Para un sistema multielectrónico, existe una única función de onda del sistema definida por la ecuación de Schrödinger. A partir de esta función de onda se obtiene una densidad electrónica que contiene la misma información que la función de onda exacta, lo que nos lleva al segundo teorema.

Teorema II: Dada la densidad electrónica de prueba $\rho'(r)$, tal que representa el número correcto de electrones, $\int \rho'(r) dr = N$ entonces [23]:

$$E[\rho'(r)] \geq E_0 \quad (3.18)$$

Por lo tanto, generalizando la ecuación 3.18, cualquier propiedad para el estado base del sistema electrónico se puede calcular de forma exacta a partir de la densidad electrónica, es decir que, cualquier propiedad del sistema se puede describir como funcional de la densidad electrónica para

el estado base. Esta densidad se obtiene utilizando el principio variacional de Rayleigh-Ritz.

La energía entonces, se puede escribir como la suma de la energía cinética, energía de interacción electrón-electrón y el potencial externo respectivamente como [23]:(ver sección 3.5)

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] = F[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad (3.19)$$

Donde $F[\rho(r)]$ es el funcional de energía para las contribuciones cinética y de interacción electrón-electrón.

Recordemos que un funcional es una función cuyo dominio es un conjunto de funciones, es así que para solucionar el sistema entonces solo faltaría conocer el término $F[\rho(r)]$ o en su defecto conocer los términos $T[\rho(r)]$ y $V_{ee}[\rho(r)]$.

3.12. Esquema de Kohn y Sham

Walther Kohn y Lu Jeu Sham propusieron una manera para encontrar el término $F[\rho(r)]$ descrito en los teoremas de Hohenberg y Kohn (ver sección 3.11) para lograr este propósito, ellos se apoyan en la idea de Hartree-Fock, la cual consistía en aproximar el sistema de electrones interactuantes a un sistema de electrones no interactuantes [22]. El funcional de energía queda expresado entonces como [23]:

$$E_{KS}[\rho(r)] = T_0[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{ext}[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (3.20)$$

Donde E_{ext} es la energía generada por el campo nuclear, y E_{xc} es la energía debida a los efectos de intercambio y correlación electrónica. En el formalismo del DFT es necesario contar con un conjunto de ecuaciones

de onda que logren minimizar el funcional de Kohn-Sham. Estas funciones se encuentran a continuación [23]:

$$\hat{H}_{KS}\psi_i(r) = E_i\psi_i(r) \quad (3.21)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_c}\nabla^2 + V_H(r) + V_{xc}(r) + V_{ext}(r)\right]\psi_i(r) = E_i\psi_i(r) \quad (3.22)$$

Donde $\psi_i(r)$ son las N soluciones de menor energía de las ecuaciones de Kohn-Sham.

En la ecuación 3.22, los potenciales V_{xc} y V_H son de la forma [23]:

$$V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (3.23)$$

$$V_H[\rho(r)] = \frac{\partial E_H[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (3.24)$$

“Debido a que estos potenciales dependen de la densidad electrónica y ésta depende de las funciones de onda $\psi_i(r)$ que se quiere encontrar, se presenta un problema de autoconsistencia. Este problema se resuelve usando una densidad inicial con la cual se encuentran los potenciales V_{xc} y V_H , utilizando éstos, se solucionan los orbitales de Kohn-Sham y con éste se recalcula nuevamente la densidad electrónica. Si se obtiene una densidad $\rho(r)$ que es acorde con la densidad inicial, ésta minimiza el funcional de energía y por lo tanto se obtiene la energía propia del sistema” [23].

La densidad electrónica del estado base pueden obtenerse usando la siguiente ecuación:

$$n(r) = \sum_{i=1}^N \psi_i^*(r)\psi_i(r) \quad (3.25)$$

De todos los términos presentes en el funcional de Kohn-Sham, $E_{xc}[\rho(r)]$ es el único que no se conoce exactamente; debido a esto se realizan aproximaciones que permitan expresar el funcional de intercambio y correlación en términos de la densidad electrónica [23].

Hasta el momento el funcional de intercambio y correlación E_{xc} es desconocido, por lo tanto son necesarias aproximaciones a este funcional.

3.13. Programa VASP

3.13.1. Descripción

VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) es un paquete de mecánica cuántica desarrollado por Georg Kresse, Martijn Marsman y Jürgen Furthmüller en el Departamento de Física Computacional de la Facultad de Física de la Universidad de Viena. El Paquete de simulación Ab initio de Viena (VASP) es un programa informático empleado para el modelado de materiales a escala atómica [6].

VASP calcula una solución aproximada a la ecuación de Schrödinger de muchos cuerpos, ya sea dentro de la teoría funcional de densidad (DFT), resolviendo las ecuaciones de Kohn-Sham, o dentro de la aproximación de Hartree-Fock (HF), resolviendo las ecuaciones de Roothaan.

En VASP, las cantidades centrales, como los orbitales de un electrón, la densidad de carga electrónica y el potencial local se expresan en conjuntos de base de onda plana. Las interacciones entre los electrones y los iones se describen utilizando pseudopotenciales, o el método de Projector-Augmented Wave (PAW).

3.14. Dinámica molecular

Dinámica Molecular es una herramienta que nos permite conocer aspectos fundamentales de los sistemas, como deformaciones, tensiones, temperaturas, velocidades, etc., a partir de un modelo matemático microscópico que representa las interacciones atómicas y fenómenos clásicos de dicho sistema. [24]

Dinámica molecular es una técnica que ha sido usada para describir la evolución temporal de un clúster. El clúster se encuentra libre de interacciones con el exterior y de corrientes de energía. La dinámica o la evolución de este sistema a través del tiempo estará dado únicamente por las interacciones atómicas, lo que permitirá que las posiciones atómicas que conforman el cúmulo y sus velocidades cambien a cada instante de tiempo, es decir que pasará de un estado dinámico a otro, esto es lo que define una trayectoria [13].

El objetivo es determinar las N trayectorias de un cúmulo en evolución libre. Generalmente el primer estado inicial del clúster corresponde a una configuración atómica que es cercana al equilibrio mecánico con velocidades atómicas nulas, asignándole así una determinada energía inicial. [12]

Luego de esto se deja evolucionar libremente al sistema. Cada cierto instante de tiempo se determina la energía cinética de los átomos y sus posiciones tal como se muestra en la fig. 3.4 . Este proceso se repite las veces que sean necesarias para lo que se esté analizando.

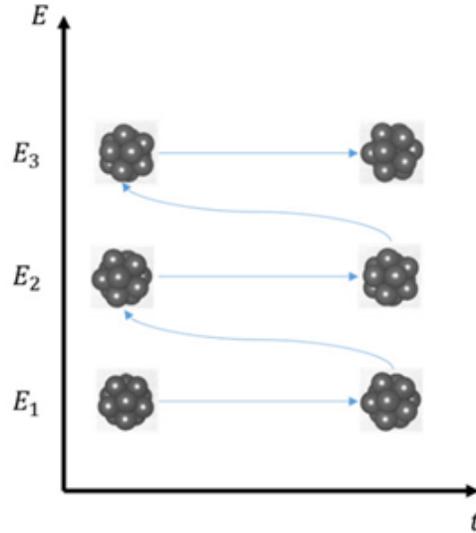


Figura 3.4: Descripción gráfica del proceso de Dinámica Molecular [13].

3.15. Modelo de interacción

Para describir la interacción entre átomos de un clúster y conocer su evolución es necesario modelar estas interacciones. Para este caso se seleccionó el modelo de Matsui - Akaogi y se presenta a continuación [8]:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \left(\frac{kq_i q_j}{r_{ij}} + A_{ij} e^{-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}} - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \right) \quad (3.26)$$

Este potencial describe la energía de repulsión de Pauli, la energía de Van Der Waals y la energía entre átomos con cargas electrostáticas, es decir, toma en cuenta la energía de atracción, repulsión y la interacción eléctrica entre átomos iónicos.

La implementación de este modelo para un cúmulo de N átomos, es peculiar ya que la interacción es modelada a pares de átomos independiente, es decir, que cada par de átomos está aislado del resto de pares de átomos. Tal que, la energía total de N átomos es la suma de las energías de interacción de todos los pares independientes de átomos.

En la realidad lo que sucede es que en un cúmulo de átomos cada átomo

es afectado por la interacción de los demás átomos que están dentro de él. La ventaja de este modelo es que aproxima las interacciones a lo real de forma tal que la expresión es muy palpable y analíticamente sencilla.

Físicamente U describe la energía contenida en un cúmulo de átomos y está determinada por el número de átomos presentes en el cúmulo, desde el punto de vista matemático U en la ecuación 3.26 es una función que depende de un conjunto de variables.

$$U = U(\psi_{12}, \psi_{23}, \dots, \psi_{N,N-1}) \quad (3.27)$$

Por lo que la composición funcional es:

$$U : R^{N(N-1)} \longrightarrow R \quad (3.28)$$

Donde el conjunto $R^{N(N-1)}$ está conformado por el conjunto de variables independientes $\psi_{12}, \psi_{23}, \dots, \psi_{N,N-1}$, los cuales son elementos del vector Ψ .

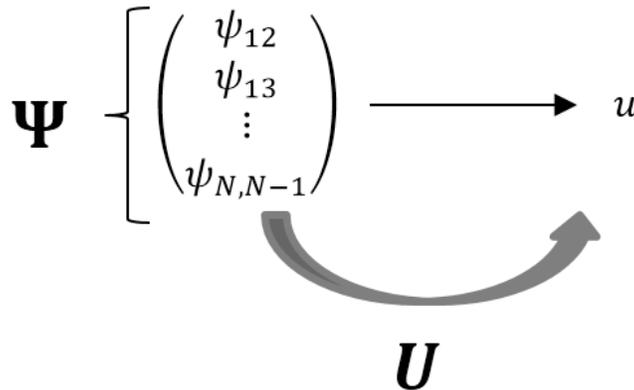


Figura 3.5: Esquema de la composición funcional entre valores u y el vector ψ .

Hemos explicado la naturaleza física como matemática del modelo de interacción que usaremos en este estudio, pero surge la pregunta: ¿cuál es la relación que existe entre la energía de interacción y la fuerza?, la respuesta a esta pregunta está definida por la mecánica clásica:

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla}_i U \quad (3.29)$$

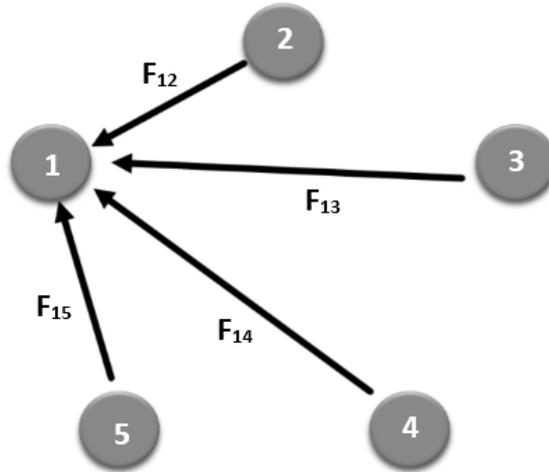


Figura 3.6: Esquema de la acción de las fuerzas sobre un átomo.

Ésta expresión nos describe la fuerza \vec{F}_i que experimenta un átomo ejercida por los demás átomos dentro del cúmulo. Así que cada átomo experimenta una fuerza particular sobre sí que depende de la interacción con los demás átomos.

Para poder obtener la expresión matemática de la fuerza necesitamos extraer el gradiente de la función U de la ecuación 3.26, ahí podemos notar que la variable independiente son los términos representados por “ r_{ij} ”, donde U es una función dependiente y r_{ij} en realidad es un vector que se constituye de todas las distancias interatómicas, la cual renombraremos como \tilde{r} ; la estructura composicional de la función $U \circ \tilde{r}$ está definida en la expresión 3.28.

De la expresión 3.28 podemos observar que a un conjunto \tilde{r} la función U le asocia un número, por ejemplo: si tenemos p elementos del conjunto del vector \tilde{r} de acuerdo a la estructura funcional le corresponderá un número s , entonces, para q elementos del vector \tilde{r} le asociará un valor t ,

tal que $s \neq t$, por lo tanto se concluye que los valores de u dependen del número de elementos del vector \tilde{r} :

$$\begin{pmatrix} r_{12} \\ r_{13} \\ \vdots \\ r_{N,N-1} \end{pmatrix} \longrightarrow (\text{valores } u)$$

Figura 3.7: Esquema de la composición funcional entre los valores u y el vector \tilde{r} .

Cada elemento del conjunto del vector \tilde{r} , está determinado por las coordenadas espaciales de cada átomo. Su relación está dada por sus definiciones:

$$r_{ij} = | \vec{r}_i - \vec{r}_j | \quad (3.30)$$

La estructura funcional entre cada elemento del vector \tilde{r} y las coordenadas atómicas está expresada por la siguiente relación:

$$\Omega : R^{3N} \longrightarrow R^{N(N-1)} \quad (3.31)$$

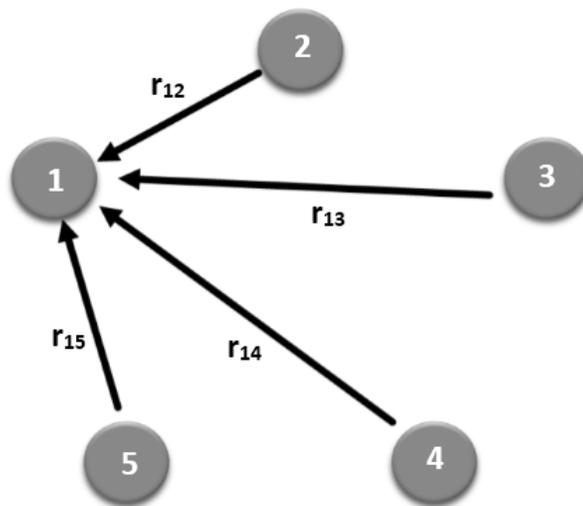


Figura 3.8: Esquema nuclear que ejemplifica las distancias interatómicas entre los átomos del cúmulo y un átomo en común.

Es decir que, a cada elemento del conjunto \tilde{r} le corresponde 6 elementos del conjunto de coordenadas atómicas:

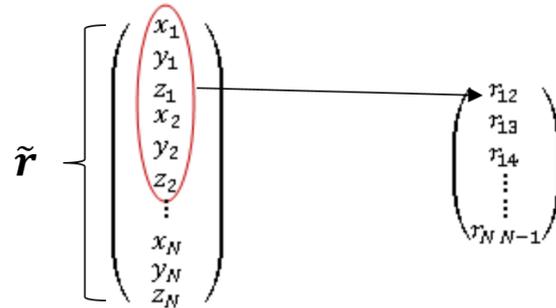


Figura 3.9: Esquema de la estructura funcional entre un elemento del conjunto de \tilde{r} y el conjunto de coordenadas atómicas.

Es así que la ecuación 3.26 es una expresión matemática donde U es una función compuesta y se representa mediante la siguiente estructura funcional:

$$U : R^{3N} \longrightarrow R^{N(N-1)} \longrightarrow R \quad (3.32)$$

Es equivalente a escribirlo así:

$$U(x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N) = U(\tilde{r}(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_N, y_N, z_N)) \quad (3.33)$$

Retomando la ecuación 3.29 y de la mecánica clásica, el gradiente consiste en las derivadas parciales respecto a las coordenadas espaciales de un átomo en cuestión, por ejemplo, respecto al átomo i -ésimo. Recordemos que U es una función compuesta y por ello el gradiente no se aplica directamente a la función U sino a las coordenadas espaciales sobre un átomo en particular, por lo tanto:

$$\nabla_i(U \circ \tilde{r}) = \left(\frac{\partial}{\partial x_i} U \circ \tilde{r}, \frac{\partial}{\partial y_i} U \circ \tilde{r}, \frac{\partial}{\partial z_i} U \circ \tilde{r} \right) \quad (3.34)$$

Para calcular las derivadas parciales de la función $U \circ \tilde{r}$ y de acuerdo a lo descrito anteriormente es necesario usar de la regla de la cadena en su forma matricial [25] aplicándola de la siguiente manera:

$$D(U \circ \tilde{r})(x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N) = DU(r_{12}, r_{13}, \dots, r_{N,N-1}) D\tilde{r}(x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N) \quad (3.35)$$

Este producto matricial podemos representarlo por el siguiente esquema con el fin de que el análisis sea más sencillo.

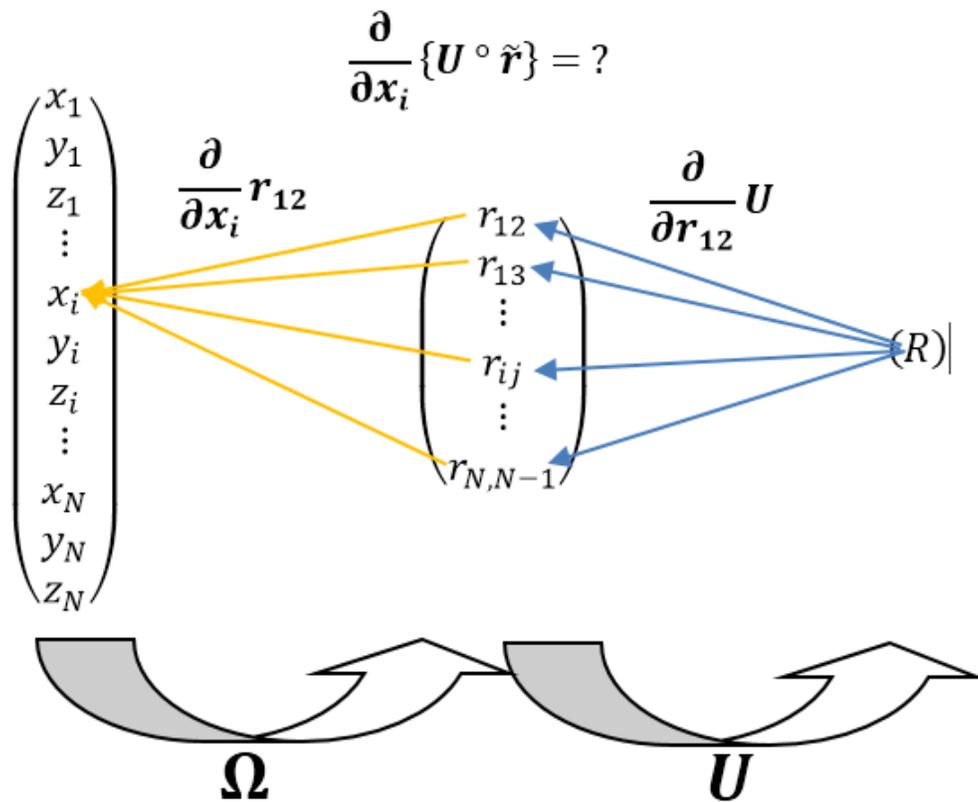


Figura 3.10: Esquema completo para la aplicación de la regla de la cadena.

El resultado del gradiente de la función compuesta $(U \circ \tilde{r})$ de la expresión 3.34 está representado por las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x_i}(U \circ \tilde{r}) &= \frac{\partial}{\partial r_{12}}U * \frac{\partial}{\partial x_i}r_{12} + \frac{\partial}{\partial r_{13}}U * \frac{\partial}{\partial x_i}r_{13} + \dots + \frac{\partial}{\partial r_{ij}}U * \frac{\partial}{\partial x_i}r_{ij} + \dots \\ &+ \frac{\partial}{\partial r_{N,N-1}}U * \frac{\partial}{\partial x_i}r_{N,N-1} \end{aligned} \quad (3.36)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial y_i}(U \circ \tilde{r}) &= \frac{\partial}{\partial r_{12}}U * \frac{\partial}{\partial y_i}r_{12} + \frac{\partial}{\partial r_{13}}U * \frac{\partial}{\partial y_i}r_{13} + \dots + \frac{\partial}{\partial r_{ij}}U * \frac{\partial}{\partial y_i}r_{ij} + \dots \\ &+ \frac{\partial}{\partial r_{N,N-1}}U * \frac{\partial}{\partial y_i}r_{N,N-1} \end{aligned} \quad (3.37)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial z_i}(U \circ \tilde{r}) &= \frac{\partial}{\partial r_{12}}U * \frac{\partial}{\partial z_i}r_{12} + \frac{\partial}{\partial r_{13}}U * \frac{\partial}{\partial z_i}r_{13} + \dots + \frac{\partial}{\partial r_{ij}}U * \frac{\partial}{\partial z_i}r_{ij} + \dots \\ &+ \frac{\partial}{\partial r_{N,N-1}}U * \frac{\partial}{\partial z_i}r_{N,N-1} \end{aligned} \quad (3.38)$$

Algo importante que podemos notar al realizar el producto matricial es que la matriz \tilde{r} contempla todas las permutaciones. Por ejemplo, de la ecuación 3.36, observemos que encontraremos términos semejantes como $\frac{\partial}{\partial x_i}r_{12}$ y $\frac{\partial}{\partial x_i}r_{21}$, donde $r_{12} = r_{21}$ de acuerdo a la definición hecha en la ecuación 3.30 se concluye que:

$$\frac{\partial}{\partial x_i}r_{ij} = \frac{\partial}{\partial x_i}r_{ji} = \frac{1}{r_{ij}}(x_i - x_j) \quad (3.39)$$

De modo que las expresiones 3.36, 3.37 y 3.38, de acuerdo a la ecuación 3.30 y 3.39, puede reducirse a:

$$\frac{\partial}{\partial x_i}U = \sum_i^N \left[\frac{\partial}{\partial r_{ij}}U + \frac{\partial}{\partial r_{ji}}U \right] * \frac{1}{r_{ij}}(x_i - x_j) \quad (3.40)$$

$$\frac{\partial}{\partial y_i} U = \sum_i^N \left[\frac{\partial}{\partial r_{ij}} U + \frac{\partial}{\partial r_{ji}} U \right] * \frac{1}{r_{ij}} (y_i - y_j) \quad (3.41)$$

$$\frac{\partial}{\partial z_i} U = \sum_i^N \left[\frac{\partial}{\partial r_{ij}} U + \frac{\partial}{\partial r_{ji}} U \right] * \frac{1}{r_{ij}} (z_i - z_j) \quad (3.42)$$

Tomemos ahora otra perspectiva observemos que la energía total del cúmulo es consecuencia de la suma de todas las interacciones entre pares de átomos independientes pero que además la naturaleza del cúmulo es diatómica y está constituido por átomos de Titanio y de Oxígeno, por consecuencia hay interacciones distintas debido a éstas dos especies atómicas de manera que surgen cuatro tipos de interacciones los cuales podemos representar mediante la figura 3.11.

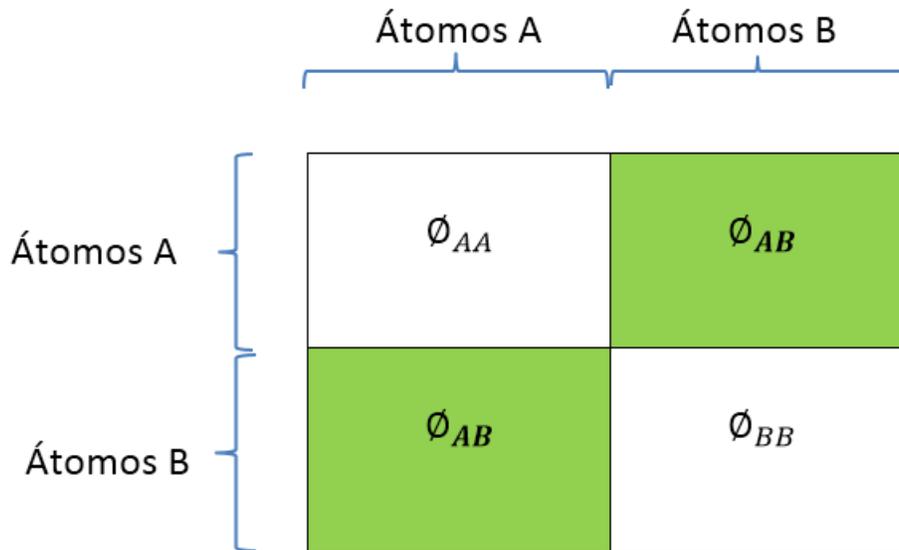


Figura 3.11: Esquema de todas las interacciones existentes en un cúmulo diatómico.

Como ya hemos mencionado, los cúmulos que abordaremos en este estudio están conformados por átomos de Titanio y Oxígeno, debido a éste aspecto nos vemos en la necesidad de nombrarlos de forma tal que podamos distinguir la naturaleza de cada uno del resto de átomos, por ello, definimos una numeración adecuada la cual nos ayude a clasificarlos, la propuesta queda a continuación:

Átomos A: $1, 2, 3, \dots, N_A$

Átomos B: $N_A + 1, \dots, N_B$

Figura 3.12: Clasificación de las especies atómicas.

Donde se cumple que el número total de átomos N dentro del cúmulo es igual a la suma de átomos A (N_A) y de átomos B (N_B).

$$N = N_A + N_B \quad (3.43)$$

Con la finalidad de hacer más visible todas las interacciones entre los N átomos del cúmulo se presenta la siguiente figura 3.13.

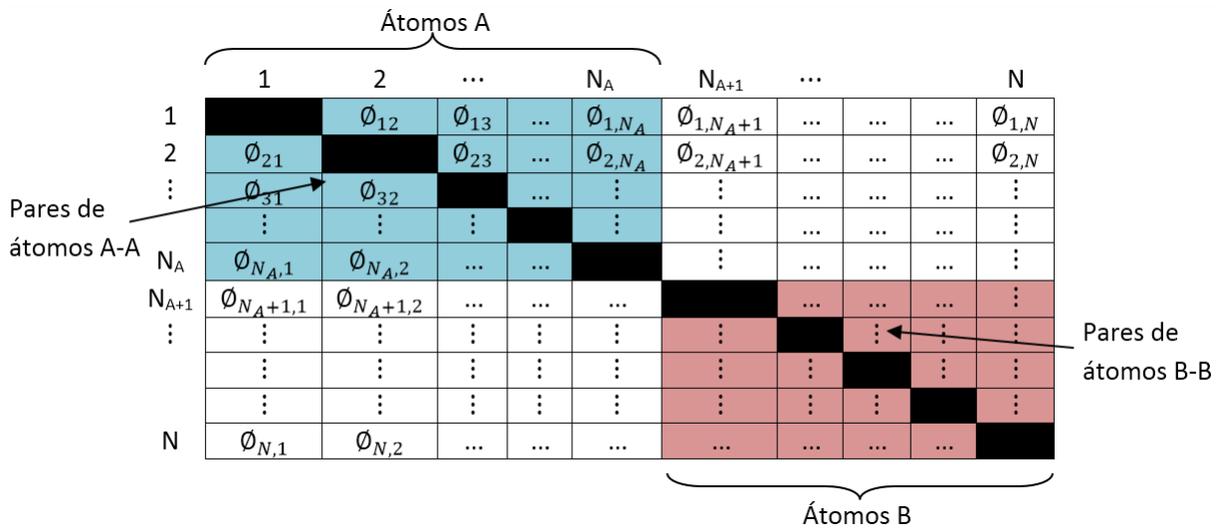


Figura 3.13: Representación de todas las interacciones dentro del cúmulo, descrita en términos de la interacción entre todos los pares atómicos.

La figura 3.13 es una representación de pares de átomos, en los cuales se distinguen tres áreas correspondientes a las interacciones atómicas, interacción A-A (zona azul), interacción A-B o B-A (zona blanca) e interacción B-B (zona rosa).

La zona en color negro corresponde a interacciones inexistentes, es decir, interacciones de átomos con sí mismos.

Si tomamos de referencia la figura 3.13 y suponemos que cada cuadrado

representado es una variable que corresponde a una energía de interacción entre dos átomos independientes del resto, tal que la energía de interacción total es la suma de todas las energías de interacción entre pares de átomos, entonces podemos describirla mediante de la siguiente expresión:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j \neq 1}^{N_A} \phi_{AA}(r_{ij}) + \sum_{N_A+1}^N \phi_{AB}(r_{ij}) + \frac{1}{2} \sum_{N_A+1}^N \sum_{j=1}^{N_A} \phi_{AB}(r_{ij}) + \sum_{j \neq i}^N \phi_{BB}(r_{ij}) \quad (3.44)$$

La ecuación 3.44 es una expresión construida que podría adoptar el modelo de interacción de Matsui y Akaogi de forma tal que incluye todas las interacciones atómicas, aún entre átomos de distinta naturaleza. Las funciones ϕ_{AA} , ϕ_{AB} , ϕ_{BB} están asociadas con las energías de interacción y son diferentes entre sí porque dependen de la naturaleza de los átomos en interacción.

Si analizamos con detenimiento la ecuación 3.44, podemos ver que la función ϕ representa solo las interacciones y que es la misma función en los tres casos ϕ_{AA} , ϕ_{AB} , ϕ_{BB} con la diferencia que está sujeta a distintas variables. Recordemos que cada cuadrado de la figura 3.8 es una variable que corresponde a la energía de interacción entre un par de átomos.

Así que los objetos que están representados en la ecuación 3.44 son las interacciones que pueden ser de repulsión o de atracción.

Por ello si tomamos a un cuadrado de la figura 3.10, por ejemplo tomemos el caso donde $\mu = 1$ y $\nu = N_A$, y sacamos la derivada parcial obtenemos:

$$\frac{\partial}{\partial r_{1,N_A}} U = \frac{1}{2} \phi'_{AA}(r_{1,N_A}) \quad (3.45)$$

Recordemos que en la representación gráfica de la figura 3.13, cada cuadrado es una variable, por ello si aplicamos la derivada respecto a una variable, solo obtenemos un sólo término, lo cual nos demuestra la inde-

pendencia de cada variable, es decir, la independencia de la interacción entre pares de átomos con el resto de pares dentro del cúmulo. Generalizando lo anterior, obtenemos:

a) $\mu = 1, \dots, N_A ; \nu = 1, \dots, N_A$

$$\frac{\partial}{\partial r_{\mu\nu}} U_{par} = 12\phi'_A(r_{\mu\nu}) \quad (3.46)$$

b) $\mu = 1, \dots, N_A ; \nu = N_A + 1, \dots, N$

$$\frac{\partial}{\partial r_{\mu\nu}} U_{par} = 12\phi'_{AB}(r_{\mu\nu}) \quad (3.47)$$

c) $\mu = N_A + 1, \dots, N ; \nu = 1, \dots, N_A$

$$\frac{\partial}{\partial r_{\mu\nu}} U_{par} = 12\phi'_{AB}(r_{\mu\nu}) \quad (3.48)$$

d) $\mu = N_A, \dots, N ; \nu = N_A + 1, \dots, N$

$$\frac{\partial}{\partial r_{\mu\nu}} U_{par} = 12\phi'_B(r_{\mu\nu}) \quad (3.49)$$

Si tomamos las ecuaciones 3.40, 3.41, 3.42 e incluimos la función ϕ y además consideramos solo las interacciones en un solo sentido entonces $\frac{\partial}{\partial r_{\mu\nu}} U = \frac{\partial}{\partial r_{\nu\mu}} U$ obtenemos lo siguiente:

Para $\mu = 1, \dots, N_A$

$$\frac{\partial}{\partial x_\mu} U = \sum_{\nu=1}^{N_A} \sum_{\nu \neq \mu} [\phi'(r_{ij})] * \frac{1}{r_{\mu\nu}} (x_\mu - x_\nu) + \sum_{\nu=N_A+1}^N [\phi'(r_{ij})] * \frac{1}{r_{\mu\nu}} (x_\mu - x_\nu) \quad (3.50)$$

$$\frac{\partial}{\partial y_\mu} U = \sum_{\nu=1}^{N_A} \sum_{\nu \neq \mu} [\phi'(r_{ij})] * \frac{1}{r_{\mu\nu}} (y_\mu - y_\nu) + \sum_{\nu=N_A+1}^N [\phi'(r_{ij})] * \frac{1}{r_{\mu\nu}} (y_\mu - y_\nu) \quad (3.51)$$

$$\frac{\partial}{\partial z_\mu} U = \sum_{\nu=1}^{N_A} \sum_{\nu \neq \mu} [\phi'(r_{ij})] * \frac{1}{r_{\mu\nu}} (z_\mu - z_\nu) + \sum_{\nu=N_A+1}^N [\phi'(r_{ij})] * \frac{1}{r_{\mu\nu}} (z_\mu - z_\nu) \quad (3.52)$$

Para $\mu = N_A + 1, \dots, N$

$$\frac{\partial}{\partial x_\mu} U = \sum_{\nu=1}^{N_A} [\phi'(r_{ij})] * \frac{1}{r_{\mu\nu}} (x_\mu - x_\nu) + \sum_{\nu=N_A+1}^N \sum_{\nu \neq \mu} [\phi'(r_{ij})] * \frac{1}{r_{\mu\nu}} (x_\mu - x_\nu) \quad (3.53)$$

$$\frac{\partial}{\partial y_\mu} U = \sum_{\nu=1}^{N_A} [\phi'(r_{ij})] * \frac{1}{r_{\mu\nu}} (y_\mu - y_\nu) + \sum_{\nu=N_A+1}^N \sum_{\nu \neq \mu} [\phi'(r_{ij})] * \frac{1}{r_{\mu\nu}} (y_\mu - y_\nu) \quad (3.54)$$

$$\frac{\partial}{\partial z_\mu} U = \sum_{\nu=1}^{N_A} [\phi'(r_{ij})] * \frac{1}{r_{\mu\nu}} (z_\mu - z_\nu) + \sum_{\nu=N_A+1}^N \sum_{\nu \neq \mu} [\phi'(r_{ij})] * \frac{1}{r_{\mu\nu}} (z_\mu - z_\nu) \quad (3.55)$$

De manera que la derivada de la función ϕ es:

$$\phi'(r_{ij}) = \left(-\frac{kq_i q_j}{r_{ij}^2} - \frac{A_{ij}}{\rho_{ij}} e^{-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}} + \frac{6C_{ij}}{r_{ij}^7} \right) \quad (3.56)$$

A_{ij} , ρ_{ij} y C_{ij} son constantes y pueden obtenerse de la tabla 3.1.

Tabla 3.1: Parámetros del Potencial de Buckingham para TiO_2 [8]

i-j	$A_{ij}/kcal\ mol^{-1}$	$\rho_{ij}/\text{Å}$	$C_{ij}/kcal\ mol^{-1}\ \text{Å}^6$
Ti-O	391 049.1	0.194	290.3317
O-O	271 716.3	0.234	696.8883
O-Ti	717 647.4	0.154	121.0676

3.16. Conclusión

Como pudimos ver, el estudio de las nanopartículas aborda muchos temas de vital importancia que son necesarios para la descripción de estos sistemas bajo estudio y que finalmente nos permiten obtener propiedades electrónicas de estas partículas.

Por otra parte, debido a que el programa de VASP tiene su fundamento en la teoría funcional de la densidad (DFT), nos permitirá estudiar la estructura de la nube electrónica de un sistema en el estado base o fundamental. El Paquete de simulación Ab initio de Viena (VASP) es un programa informático empleado para el modelado de materiales a escala atómica.

El modelo de interacción de Matsui y Akaogi [8] es peculiar ya que describe la interacción de todos los átomos dentro del cúmulo, como la suma de las energías de interacción entre cada par de átomos independientes, aislado del resto de pares de átomos. La descripción matemática se vuelve más compleja al considerar la naturaleza de los átomos involucrados Ti y O, por lo que es necesario detallar la aplicación del modelo para las diferentes interacciones Ti-Ti, Ti-O, O-O.

Capítulo 4

Metodología

4.1. Introducción

En esta sección se expondrá la metodología que se empleó para poder cumplir cada uno de los objetivos y para realizar las actividades que corresponden a cada uno de ellos.

La metodología general consiste en:

1. Seleccionar al menos 3 tamaños de partícula de dióxido de titanio como estructuras candidatas.
2. Las estructuras candidatas se someterán a un estudio de DFT donde se estabilizarán cada una de las partículas a una configuración de equilibrio mecánico (la mas cercana), según ésta metodología, efectuado por el software VASP.
3. Determinar propiedades geométricas y electrónicas de las estructuras obtenidas por VASP.
4. Por último, analizar y comparar las estructuras y sus propiedades obtenidas para luego determinar las variaciones existentes entre las propiedades electrónicas y geométricas de dichas estructuras.

En primer lugar, se plantea realizar una detallada investigación para buscar y seleccionar al menos 3 tamaños de partícula candidatas que nos puedan ser de utilidad para realizar este estudio. La información que requerimos obtener consta de varias características inherentes a los sistemas de estudio como pueden ser estructura cristalina, geometría, número de átomos, dimensiones de partícula, etcétera. Estos aspectos son importantes para la construcción de las partículas ya que posteriormente se someterán a un procedimiento de estudio el cual describiremos a lo largo de este capítulo.

Así mismo realizaremos una guía con todos los pasos para poder realizar un cálculo en el software VASP para determinar las propiedades electrónicas de un cúmulo, como interpretar los resultados y donde identificar propiedades como el HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), energía de Fermi, entre otras.

4.2. Procedimiento de selección de partículas

Para poder seleccionar los tamaños de partícula de dióxido de titanio es necesario seguir una metodología de selección, para ello, se necesitan cumplir ciertos requisitos los cuales se detallan a continuación.

Metodología de selección de partículas:

1. Realizar una detallada investigación en la literatura para buscar al menos tres tamaños de partícula de dióxido de titanio.
2. Los tamaños de partícula a elegir tienen que haberse estudiado y mencionado en al menos un artículo de investigación de algún tipo de estudio: práctico o experimental.
3. El tamaño de cada partícula seleccionada debe ser cercana a 1 nm. Nota: esta característica es primordial. (Ver sección Problema y ver artículo “Structure and Stability of Small TiO_2 Nanoparticles” [8])

En caso de no encontrar información sobre tamaños de partícula específicos en estos campos de estudio realizar lo siguiente:

1. Indagar en la literatura tamaños de partícula que hayan sido investigados en estudios teóricos.
2. El tamaño de cada partícula seleccionada debe ser cercana a 1 nm. Nota: esta característica es primordial.

Si aún no se encontrara información se procedería a realizar lo siguiente:

1. Seleccionar una estructura cristalina de dióxido de titanio: rutilo, anatasa, brookita.
2. Construir una partícula de referencia con la estructura cristalina elegida.
3. Construir otra partícula seleccionando una estructura cristalina y definiendo su forma geométrica.
4. Construir otra partícula seleccionando una estructura cristalina pero sin que guarde una relación estequiométrica, en este caso puede o no tener forma geométrica.

La finalidad de realizar ésta selección de tamaños de partículas consiste en comparar propiedades termodinámicas y electrónicas e investigar variaciones de estas propiedades con relación al tamaño, geometría y estequiometría de las partículas.

4.3. Método de construcción de partículas

Para poder realizar la construcción de las partículas seleccionadas necesitamos buscar una base de datos donde podamos obtener información acerca de las estructuras cristalinas que adopta el dióxido de titanio de forma natural: anatasa, rutilo y brookita.

La segunda parte consiste en la construcción de un programa que nos permita generar un “slab” de partículas mediante traslaciones de una estructura cristalina-base dada, es decir, crear un cristal de ciertas dimensiones resultado de copiar varias veces una celda convencional cierto número de veces a lo largo de los ejes canónicos espaciales, para luego extraer fragmentos monocristalinos los cuales posteriormente estudiaremos.

Para realizar esta segunda parte necesitamos construir un algoritmo de programación que nos permita definir los elementos de entrada y los elementos de salida lo cual nos servirá para posteriormente construir el programa. Se propone trabajar en FORTRAN ya que es un lenguaje de programación de alto nivel que se usa principalmente en investigaciones científicas además de que es un lenguaje fácil de usar.

Además se recomienda trabajar con LINUX ya que es un sistema operativo gratuito con grandes atributos para trabajos de investigación y cuenta con una alta capacidad para llevar a cabo múltiples tareas y funcionalidades. Dentro de las ventajas, el sistema Linux tiene pocas probabilidades de colapsar, es muy eficiente y tiene la capacidad para ejecutar múltiples programas al mismo tiempo además de que es más seguro que muchos otros sistemas operativos.

4.4. Programa para generar un slab de partículas

Lo primero que debemos hacer para generar un programa que construya un slab o conglomerado de partículas debidamente reproducidas, necesitamos desarrollar un algoritmo que nos sirva como guía para determinar los datos de entrada y definir los datos de salida que se pretende obtener. Se muestra a continuación un algoritmo de programación.

Tabla 4.1: Algoritmo para generar un slab de partículas de dióxido de titanio

Algoritmo 1.1 Generar Slab de partículas.

Entrada: estructura cristalina, coordenadas cristalográficas de cada átomo de la celda base, átomos A, átomos B, número de átomos A de la celda base, número de átomos B de la celda base, número de traslaciones de la celda base en el eje “x”, número de traslaciones de la celda base en el eje “y”, número de traslaciones de la celda base en el eje “z”.

Salida: slab de partículas.

Inicio

Abrir archivo .PDB

Leer estructura cristalina

Leer átomos A, número de átomos A

Leer átomos B, número de átomos B

Leer coordenadas cristalográficas de cada átomo de la celda base de la estructura cristalina seleccionada

Definir términos del formato .PDB

Ciclo de construcción de todas las coordenadas atómicas del slab, usando las coordenadas atómicas de la celda base seleccionada.

Escribir coordenadas cristalográficas atómicas del slab en el archivo .PDB con el formato definido.

Fin

4.5. Construcción de un programa para generar un cúmulo.

En esta fase, lo que se pretende es construir un programa por a parte que nos permita extraer fragmentos cristalinos (de tres partículas) de dióxido de titanio que necesitamos del slab que hallamos contruidos.

Lo primero que debemos hacer es identificar los átomos a extraer para ello utilizaremos RASMOL, este software es una herramienta que nos permitirá visualizar la estructura tridimensional de las estructuras cristalinas. Es un programa de libre distribución. Fig 4.1

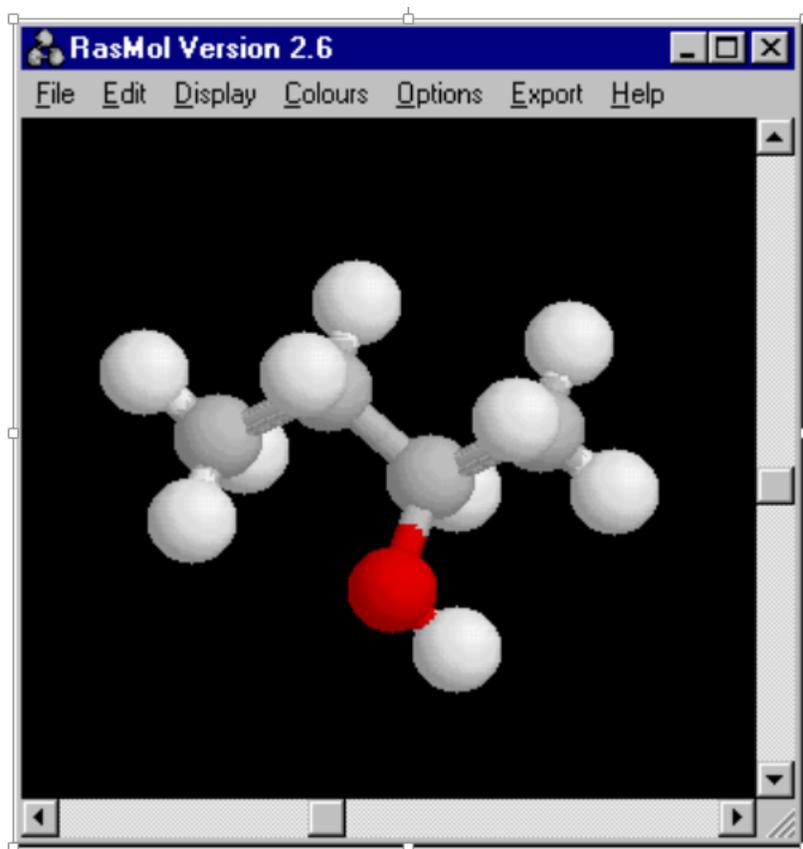


Figura 4.1: Entorno de visualización de moléculas en RASMOL.

Para poder visualizar una estructura debemos tener un documento PDB (Protein Data Bank). Los ficheros PDB son archivos de texto (se pueden abrir y editar con el Notepad o con cualquier otro editor de texto) que contienen información diversa sobre una molécula y en la que se almacenan, entre otras cosas, las coordenadas tridimensionales de sus átomos y cómo se conectan éstos entre sí.

Para poder identificar los átomos que conformarán a la partícula que deseamos extraer, se propone colorear los átomos constituyentes y hacer una lista de éstos guardando las coordenadas cristalográficas en un archivo de texto.

Debemos tener cuidado en la organización de los datos, ya que debemos escribirlos en bloques, es decir, primero las coordenadas atómicas de un tipo de átomo, una vez que hayamos terminado, a continuación empezaremos a colocar las coordenadas atómicas del siguiente tipo de átomo, hasta terminar todos. En caso de tener más de dos tipos de átomos,

4.6. DESCRIPCIÓN DEL PROTOCOLO DE CONEXIÓN REMOTA Y DE LOS ARCHIVOS

repetiríamos esta secuencia varias veces, tantas como tipos de átomos tengamos.

Posteriormente usaremos la información guardada en el archivo de texto para convertirlo en un archivo PDB, para ello construiremos otro programa que realice esta transformación, para lo cual podemos guiarnos del algoritmo que mostramos a continuación. Tabla 6.2.

Tabla 4.2: Algoritmo para generar archivo PDB

Algoritmo 1.2 Partícula construida en formato PDB.
Entrada: coordenadas cristalográficas de cada átomo seleccionado, átomos A, átomos B, número de átomos A seleccionados, número de átomos B seleccionados.
Salida: coordenadas atómicas de la partícula deseada.
Inicio Abrir archivo .PDB
Leer coordenadas cristalográficas atómicas seleccionadas.
Leer átomos A, número de átomos A
Leer átomos B, número de átomos B
Definir términos del formato .PDB
Escribir coordenadas cristalográficas atómicas seleccionadas en el archivo .PDB con el formato definido.
Fin

4.6. Descripción del protocolo de conexión remota y de los archivos de entrada de VASP.

Antes de realizar un cálculo necesitamos crear y entrar con una cuenta especialmente hecha para trabajar con VASP ya que se requiere tener licencia para ejecutar este programa. Es clave comentar que aunque este software no es de libre distribución, una vez que se compra la licencia se facilita su utilización desde cualquier equipo de cómputo.

Es importante notar que para poder realizar nuestros cálculos necesitamos contar con un equipo de supercómputo el cual tenga cargado el programa y todas sus librerías, así como la licencia para poder usarla. Esto es esencial ya que los tiempos de cálculo son más cortos usando estos equipos que si se hicieran en una computadora convencional.

Lo anterior no implica que sea indispensable contar con un equipo de supercómputo, pero si es importante tomar en cuenta este criterio. En caso de no tener un equipo propio es factible usar algún equipo de supercómputo de algún instituto, para ello es necesario gestionar la posibilidad de poder usarlo con el administrador del equipo el cual debería otorgar una cuenta de usuario para poderse conectar desde cualquier equipo de cómputo desde una terminal, que cuente con un sistema operativo UNIX (Linux o Mac). Para nuestro caso usaremos la terminal de Ubuntu 12.04 (sistema operativo Linux) instalado de nuestra computadora portátil Dell Latitude E6410 y contamos con una cuenta que tiene licencia vigente del software VASP.

Para poder conectarnos a una supercomputadora necesitamos ejecutar un protocolo de conexión remota, para ello ingresar un comando ssh, este comando ejecuta un protocolo de conexión y por medio del cual podremos ingresar. Ejemplo para entrar desde una cuenta:

```
abraham@abraham-Latitude-E6410:~$ ssh abraham@123.456.78.91
pass:*****
```

Figura 4.2: Ejemplo de ejecución del protocolo ssh para conexión remota.

En este punto ya estaremos conectados a la supercomputadora con la que vayamos a trabajar, que en el caso del ejemplo se llama “Dirac”.

Una vez estemos conectados a la supercomputadora lo siguiente que haremos será crear un directorio de trabajo en donde guardaremos toda la información correspondiente al estudio: datos de entrada, librerías, datos de salida, entre otros archivos. Ejemplo de directorio:

La forma en como se hace un cálculo de la estructura de la nube electrónica de un cúmulo, es introduciendo primeramente 4 archivos de entrada

4.6. DESCRIPCIÓN DEL PROTOCOLO DE CONEXIÓN REMOTA Y DE LOS ARCHIVOS

```
[abraham@dirac~]$ mkdir Ti38xy76/Anatasa/electon0
```

Figura 4.3: Ejemplo para la creación de carpeta de trabajo

que contienen información detallada del cúmulo en estudio,

```
INCAR KPOINTS POTCAR POSCAR
```

Figura 4.4: Archivos de entrada que necesita el software de VASP.

El archivo INCAR es el archivo de entrada central de VASP. Determina “qué hacer y cómo hacerlo”. Ver Fig 4.5.

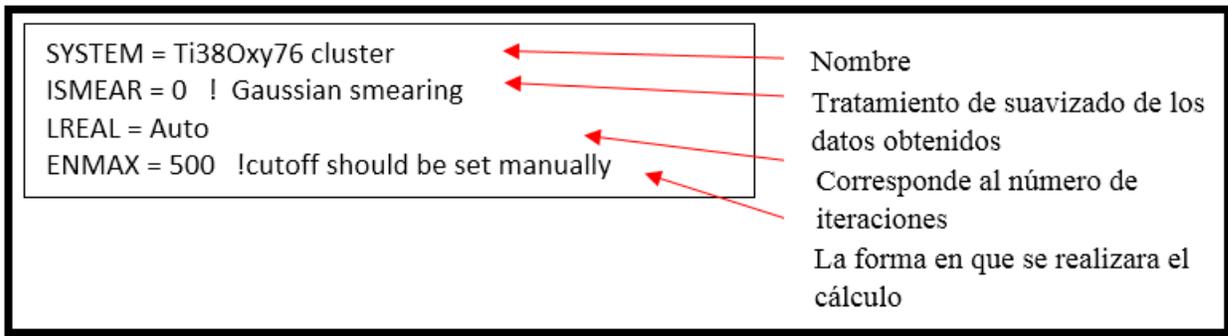


Figura 4.5: Parámetros del archivo INCAR.

El archivo KPOINTS contiene información de una red cristalina, se especifican las coordenadas y el peso. Este archivo nos demuestra la forma en la que VASP determina la estructura de la nube electrónica de un cúmulo, y lo hace considerando que las propiedades de una red cristalina conformada por un cierto número finito de cúmulos idénticos son iguales a las propiedades que tiene el cúmulo en cuestión. Para el programa le resulta más sencillo trabajar con la red cristalina que con el cúmulo en sí.

La peculiaridad de esta red cristalina que construye VASP, es que cada cúmulo dentro de la red se encuentra lo suficientemente alejado como para que no exista interferencia. Generalmente y específicamente para nuestros cálculos estos parámetros se mantendrán tal y como se muestran en la Fig 4.6.

El archivo POTCAR contiene el pseudopotencial para cada especie atómica utilizada en el cálculo. Si el número de especies es mayor que uno

```

Gamma-point only
 1          ! one k-point
rec         ! in units of the reciprocal lattice vector
0 0 0 1    ! 3 coordinates and weight

```

Figura 4.6: Parámetros del archivo K-POINTS.

simplemente se deben concatenar los archivos POTCAR individuales de cada especie atómica en un solo archivo POTCAR. Véase la Fig. 4.7.

```

PAW_PBE Ti 08Apr2002 ----- Funcional de intercambio
4.0000000000000000 ----- y correlación
parameters from PSCTR are: ----- Electrones de valencia
VRHFIN =Ti: d3 s1 ----- Configuración
LEXCH = PE ----- electrónica
EATOM = 94.7928 eV, 6.9671 Ry

TITEL = PAW_PBE Ti 08Apr2002
LULTRA = F use ultrasoft PP ?
IUNSCR = 1 unscreen: 0-lin 1-nonlin 2-no
RPACOR = 2.200 partial core radius
POMASS = 47.880; ZVAL = 4.000 mass and valenz
RCORE = 2.800 outmost cutoff radius
RWIGS = 2.500; RWIGS = 1.323 wigner-seitz radius (au A)
ENMAX = 178.330; ENMIN = 133.747 eV
RCLOC = 2.215 cutoff for local pot
LCOR = T correct aug charges
LPAW = T paw PP
EAUG = 328.883
DEXC = 0.000
RMAX = 2.868 core radius for proj-oper
RAUG = 1.300 factor for augmentation sphere
RDEP = 2.885 radius for radial grids
RDEPT = 2.320 core radius for aug-charge

```

Figura 4.7: Estructura del archivo POTCAR.

Los archivos POTCAR se encuentran en la base de datos de VASP.

El archivo POSCAR contiene datos estructurales, vectores base, posiciones atómicas del cúmulo en estudio. La primera línea es una etiqueta que nosotros colocamos para poder recordar la partícula en estudio; la segunda línea, nos muestra la escala con la que trabajaremos; las siguientes tres líneas corresponden a las dimensiones de una celda de estudio que VASP emplea para el cálculo numérico, las dimensiones de esta celda debe ser por lo menos dos veces mayor que el cúmulo en estudio. Hay que tener mucho cuidado con estas dimensiones ya que todo lo que esté dentro de esta celda será estudiado por VASP. En la sexta línea se define el número de átomos por cada especie que conforman el cúmulo en

4.7. PROCEDIMIENTO PARA REALIZAR LA OPTIMIZACIÓN ESTRUCTURAL

estudio. A partir de la octava línea se especifican las posiciones atómicas dadas en coordenadas cartesianas. Es importante ser consistentes con las dimensiones con las que trabajaremos, si trabajamos con Armstrongs, todas las dimensiones deben escribirse bajo esta misma unidad de medida. Además debemos colocar las posiciones atómicas de forma ordenada de acuerdo a la especie atómica definida primeramente en la sexta línea y siguiendo con las siguientes especies. Véase Fig. 4.8.

```
Ti380xy76 Anatase cluster                               Sistema de estudio
1.0                                                       ! universal scaling parameters
35.0  0.0  0.0 ! lattice vector a(1)
0.0 35.0  0.0 ! lattice vector a(2)                       Celda de estudio
0.0  0.0 35.0 ! lattice vector a(3)
38 76                                                    ! number of atoms           Número de átomos por cada especie ordenados.
cart                                                       ! positions in cartesian coordinates
5.59500 5.59500 4.68500
5.59500 3.73000 7.02750
5.59500 1.86500 4.68500
5.59500 -0.00000 7.02750
3.73000 -0.00000 9.37000                               Coordenadas atómicas del sistema
                                                         ordenados por especie.
```

Figura 4.8: Estructura del archivo POSCAR.

Luego de completar estos archivos procedemos a enviar una corrida ejecutando un script ya especificado en un protocolo de uso mediante el comando qsub. Ejemplo:

```
[abraham@dirac~]$ qsub vasp-5.4.1.pbs
```

Figura 4.9: Comando para mandar a correr el cálculo.

4.7. Procedimiento para realizar la optimización estructural de un cúmulo.

Hasta aquí hemos descrito la metodología para la selección de las partículas de dióxido de titanio, como realizar una conexión remota de cualquier equipo de cómputo que trabaje con un sistema operativo Unix y también hemos descrito la estructura de cada uno de los archivos de entrada que requiere VASP para realizar un cálculo.

VASP es un programa computacional muy poderoso que ha sido usado ultimamente en múltiples investigaciones para poder estudiar las propiedades electrónicas y estructurales de los materiales a nivel nanométrico, está basado, como bien se menciona en el capítulo tres, en la Teoría del Funcional de la densidad y estudia la estructura de la nube electrónica de un sistema (cúmulo) en el estado fundamental.

El procedimiento que llevaremos a cabo consiste en realizar una “Optimización estructural” de las partículas candidatas puesto que es muy probable que no sean estables y nos interesa que si lo sean, para ello es necesario buscar la configuración nuclear de equilibrio mecánico estable más cercana a la estructura nuclear proporcionada al programa, para luego obtener el estado base de la nube electrónica para esa configuración y posteriormente determinar y describir las propiedades electrónicas.

Este proceso se realiza de la siguiente manera: a VASP se le introduce la configuración nuclear inicial del cúmulo, el programa toma esta configuración y calcula el estado (fundamental) de mínima energía de la nube electrónica, si la configuración nuclear dada es estable, entonces el software termina el cálculo, si no, el software modifica la configuración nuclear y calcula nuevamente el estado base de la nube electrónica, este procedimiento lo realiza tantas veces como sea necesario para encontrar la configuración nuclear equilibrio estable más cercana, mediante un algoritmo matemático conocido como “Gradiente Generalizado (GGA)”. Esta operación se realiza modificando el archivo INCAR, en donde agregamos dos condiciones más del cálculo, así que la forma de este archivo queda como se puede ver en la figura 4.10.

```
SYSTEM = Ti40_Oxy77 cluster
LREAL= Auto      ! for larger cells it might be more efficient
                  ! to use real space projection opertators
ISMEAR = 0       ! Gaussian smearing
NSW = 50         ! 50 ionic steps
IBRION = 2       ! Use conjugate gradient algorithm to converge
```

Figura 4.10: Modificación del archivo INCAR para realizar la optimización estructural del sistema.

Esas dos condiciones le indica al programa que debe realizar una estabilización del sistema en cuestión. Ésta tarea se lleva a cabo por medio

4.7. PROCEDIMIENTO PARA REALIZAR LA OPTIMIZACIÓN ESTRUCTURAL I

de un algoritmo conocido como Gradiente Conjugado (GGA). Es muy importante notar, que VASP no determina la configuración nuclear más estable, sino la configuración de equilibrio mecánico estable más próxima a la asignada al programa.

Para el software VASP es casi imposible determinar la configuración nuclear más estable puesto que el tiempo de cálculo sería muy grande además de que existe otro factor, el tamaño del sistema de estudio, lo que también representa un mayor incremento en el tiempo de cálculo. Para poder tener una idea del trabajo que realiza VASP en ambos casos presentamos una gráfica que nos ayudaría a entender este hecho. Ver figura 4.11.

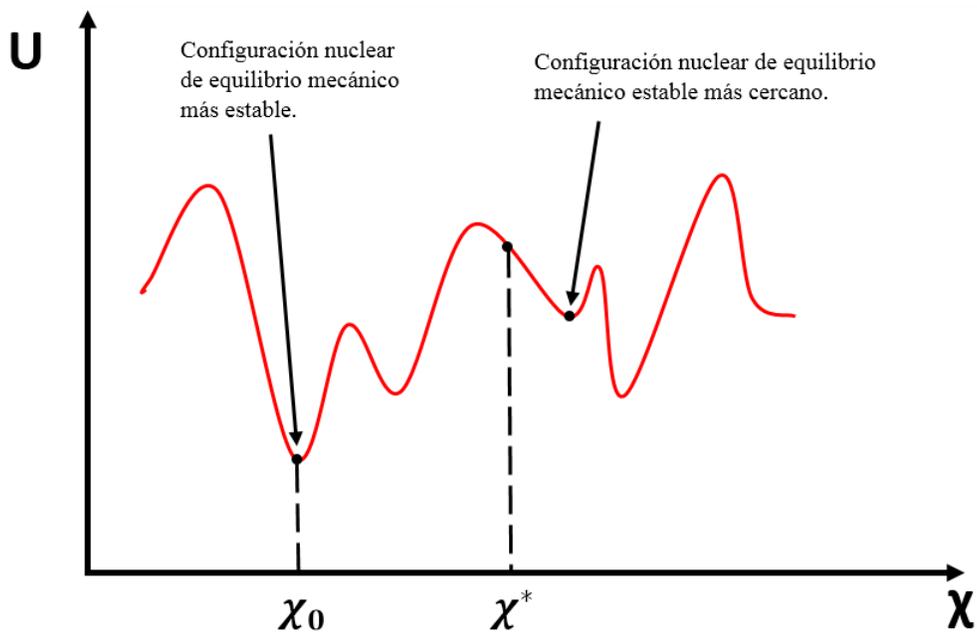


Figura 4.11: Gráfica de la energía de interacción (U) vs configuración nuclear (χ); χ_0 representa la configuración nuclear más estable y χ^* representa cualquier configuración nuclear dada.

Este procedimiento está basado en el principio variacional descrito en el capítulo tres y podemos tomar nuevamente el esquema gráfico propuesto para representar el procedimiento que realiza VASP. Ver figura 4.12.

Los cálculos se realizan utilizando el método PAW (projector-augmented wave), implementado en el paquete de simulación computacional Vienna ab initio. Para las tres partículas candidatas se aplica un funcional de intercambio y correlación Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE).

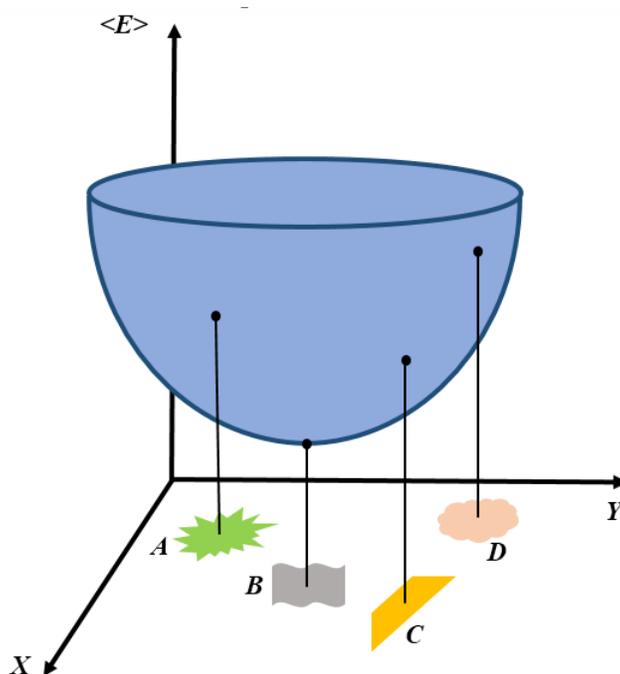


Figura 4.12: Esquema gráfico complementario de la figura 4.11, donde se muestra el estado de la nube electrónica del sistema de mínima energía en comparación con otros estados.

4.8. Interpretación de los resultados en los archivos de salida

Al terminar de realizar un cálculo con VASP [6] obtendremos los siguientes archivos en el directorio de trabajo: OUTCAR, CONTCAR, CHG, CHGCAR, WAVECAR, EIGENVAL, DOSCAR, OSZICAR, entre otros. Nosotros comentaremos los más importantes para poder identificar algunas propiedades del sistema.

DOSCAR es un archivo de salida que contiene información en forma de tabla en tres columnas, la primera columna contiene las energías de amarre de los electrones a los núcleos, la segunda columna corresponde a la integral de la Densidad de Estados, la tercera columna es la densidad de estados que nos da información del número de estados por unidad de energía de la nube electrónica del sistema. Ver figura 4.13.

Para poder visualizar los resultados del archivo DOSCAR, podemos emplear cualquier programa para obtener las funciones a partir de la tabla,

4.8. INTERPRETACIÓN DE LOS RESULTADOS EN LOS ARCHIVOS DE SALIDA

```
117 117 0 0
0.3664530E+03 0.3500000E-08 0.3500000E-08 0.3500000E-08 0.5000000E-15
1.0000000000000000E-004
CAR
Ti40_Oxy77 cluster
-1.09691074 -26.40156661 301 -4.39951963 1.00000000
-26.402 0.0000E+00 0.0000E+00
-26.317 0.0000E+00 0.0000E+00
-26.233 0.0000E+00 0.0000E+00
-26.149 0.0000E+00 0.0000E+00
-26.064 0.0000E+00 0.0000E+00
-25.980 0.0000E+00 0.0000E+00
-25.895 0.0000E+00 0.0000E+00
-25.811 0.0000E+00 0.0000E+00
-25.727 0.0000E+00 0.0000E+00
-25.642 0.0000E+00 0.0000E+00
-25.558 0.7897E-16 0.6661E-17
-25.474 0.8555E-14 0.7283E-15
```

Figura 4.13: Visualización de la estructura del archivo de salida DOSCAR.

se puede trabajar con GNUPLOT, XMGRACE, entre otros; lo recomendable es que sean programas que trabajen con imágenes de alta calidad para poder distinguir con claridad los resultados. Como observación, los datos de la columna de la densidad de estados y de la columna de la integral de la densidad de estados están dados en escala, cuando se grafican cada una de éstas respecto de la energía, estas columnas corresponden a los valores sobre la ordenada (eje y), por lo tanto hay que hacer la modificación mediante la expresión: $y = 50 * y$.

Los archivos de salida CHG, CONTCAR y CHGCAR contienen información gráfica del cúmulo en estudio, antes de la optimización estructural inicial asignada a VASP (archivo CHG), después de la estabilización (archivo CONTCAR) y el último archivo CHGCAR contiene la densidad de carga electrónica en la configuración nuclear estabilizada. Estos archivos son compatibles con el programa VESTA (Visualization for Electronic and STructural Analisis) para poder visualizarlos de manera gráfica. Ver ejemplo figura 4.14.

El archivo CONTCAR contiene las posiciones del último paso iónico de la relajación estructural, si el proceso de optimización no tiene aún convergente uno debe copiar CONTCAR a POSCAR antes de continuar con este proceso en caso, de que se haya detenido. Para cálculos estacionarios,

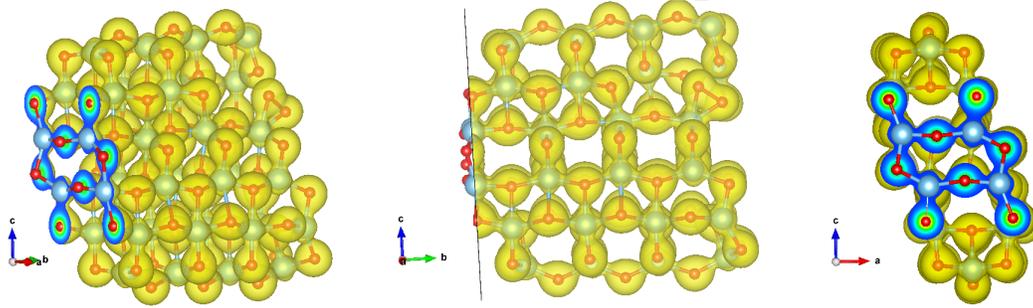


Figura 4.14: Visualización del archivo de salida CHGCAR en el programa VESTA.

la estructura del archivo CONTCAR es idéntico al archivo POSCAR.

El archivo EIGENVAL contiene los valores propios de las ecuaciones de Kohn-Sham para todos los puntos k , al final de la simulación. Para cálculos estacionarios y relajaciones los valores propios son la solución de ecuaciones de Kohn-Sham para el último paso iónico.

4.9. Conclusión

En este capítulo se describen todas las actividades que se realizaron para poder realizar el estudio de las propiedades electrónicas de nanopartículas de dióxido de titanio, y por ende conforma una guía para poder usar el software VASP.

La primera metodología consistió en describir la manera en que debemos obtener las nanopartículas de estudio, para lo cual se necesitaron 3 programas, en el entorno de Ubuntu 12.04. El primer programa hecho en FORTRAN usando el editor Vi en Linux, tuvo la finalidad de crear un slab de partículas, es decir un cristal de un tamaño determinado, resultado de la traslación de una celda unitaria mediante la cual se construye dicho slab. Posteriormente con ayuda de RASMOL, realizamos la identificación de los átomos que conforman cada una de las partículas; el segundo programa hecho también en FORTRAN usando el editor Vi en Linux, tuvo el propósito de guardar las posiciones atómicas de los átomos constituyentes de cada partícula.

La segunda metodología consistió en determinar la estructura de la nube electrónica de las partículas seleccionadas para analizar la densidad de estados electrónicos y determinar las propiedades electrónicas de éstos cúmulos para luego compararlas y ver sus variaciones.

Capítulo 5

Resultados y discusión

5.1. Introducción

Una de las primeras actividades consistió en realizar una búsqueda en la literatura para identificar las partículas que se estuvieran estudiando ya fuese como investigación o que se estuvieran empleando en algún sistema o dispositivo, pero lamentablemente no se encontró ningún trabajo que caracterizará con precisión las partículas que se empleaban, por ello se determinó que se construyeran tres partículas siguiendo la metodología descrita en el capítulo 4.

Se construyeron tres partículas de dióxido de titanio en donde la pieza de construcción fundamental fue la celda base anatasa. Las tres partículas seleccionadas fueron extraídas de un cristal de anatasa.

En la naturaleza la anatasa es una estructura que se encuentra en equilibrio mecánico, esto lo podemos comprobar de dos maneras; la primera de ellas es debida al simple hecho de que la estructura anatasa es estacionaria y la segunda razón es que, si tomamos un trozo de material de anatasa y lo caracterizamos mediante la técnica de Difracción de rayos X (DRX) y realizamos este experimentos muchas veces, lo que obtendremos será el mismo patrón de difracción característico de la anatasa. Los parámetros de red y características de la celda cristalina base de anatasa

se tomarón de la base de datos “American Mineralogist Crystal Structure Database”. Ver fig. 5.1

Anatase

 Howard C J, Sabine T M, Dickson F

 Acta Crystallographica B47 (1991) 462-468

Structural and thermal parameters for rutile and anatase

Locality: synthetic

_database_code_amcsd 0019093

3.7845 3.7845 9.5143 90 90 90 I4_1/amd

atom	x	y	z	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(1,2)	U(1,3)	U(2,3)
Ti	0	0	0	.0052	0	0	.0052	0	.0070
O	0	0	.20806	.0117	0	0	.0027	0	.0072

[Download AMC data \(View Text File\)](#)

[Download CIF data \(View Text File\)](#)

[Download diffraction data \(View Text File\)](#)

[View JMOL 3-D Structure \(permalink\)](#)

Figura 5.1: Características cristalográficas de la celda base anatasa.

La anatasa también es conocida como octaedrita y es una de las tres formas cristalinas en las que se puede encontrar el dióxido de titanio en la naturaleza, pertenece al sistema cristalino tetragonal (Ditetragonal Dipiramidal), tiene una densidad de $3,8 \text{ g/cm}^3$ a $3,9 \text{ g/cm}^3$, con un ancho de banda prohibida indirecta reportada de 3.2 eV [11]. Ver fig. 5.2

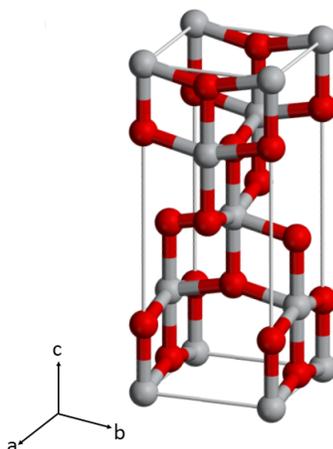


Figura 5.2: Celda unitaria anatasa. Parámetros de red $a = b = 3.7842 \text{ \AA}$ y $c = 9.5146 \text{ \AA}$ [9].

Los resultados obtenidos se describen a continuación.

El cúmulo $Ti_{24}O_{42}$ tiene una extensión de 1.285 nm, como tal la estructura se puede considerar como una estructura estable, debido a que al realizar la optimización estructural con el software VASP (DFT), la geometría no tuvo cambios significativos, pudiéndose apreciar a simple vista que las geometrías de la estabilización son muy parecidas entre sí, esta partícula no guarda la relación estequiométrica TiO_2 y posee simetría, ver fig 5.3.

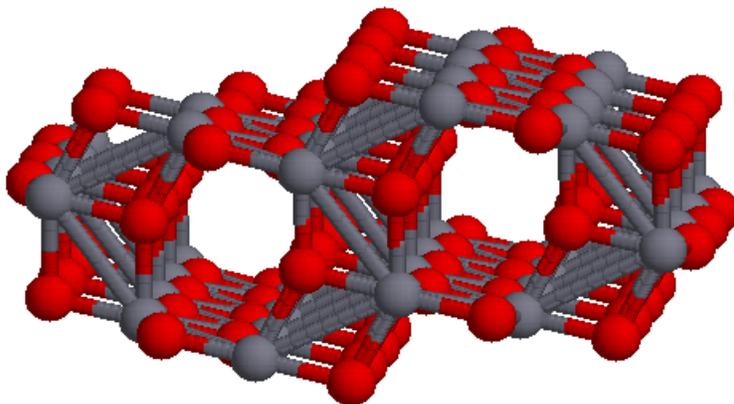


Figura 5.3: Partícula $Ti_{24}O_{42}$.

El cúmulo $Ti_{38}O_{76}$ tiene una extensión de 1.687 nm, esta partícula al igual que la anterior también es estable, debido a que de la misma manera, la geometría del cúmulo se conserva en la configuración nuclear más estable, es de vital importancia notar que aunque ésta partícula guarda la relación estequiométrica del TiO_2 no posee simetría debido a que tiene un espacio vacío en una región de la estructura cristalina. Ver fig 5.4.

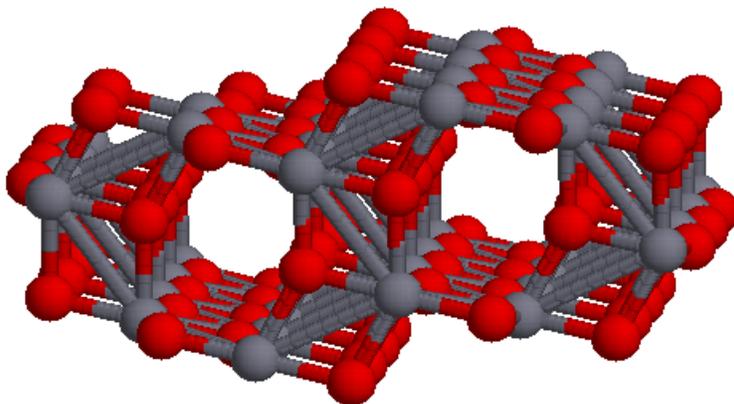


Figura 5.4: Partícula $Ti_{38}O_{76}$.

El cúmulo $Ti_{40}O_{77}$ tiene una extensión de 1.687 nm, de la misma manera como sucedió con los dos cúmulos candidatos anteriores, también esta partícula es estable por la misma razón que se ha descrito en los otros dos casos comprobando las investigaciones reportadas por Letizia et al. [15] de que la estructura geométrica anatasa es muy estable. Este cúmulo no guarda la relación estequiométrica del TiO_2 y posee simetría ver figura 5.5.

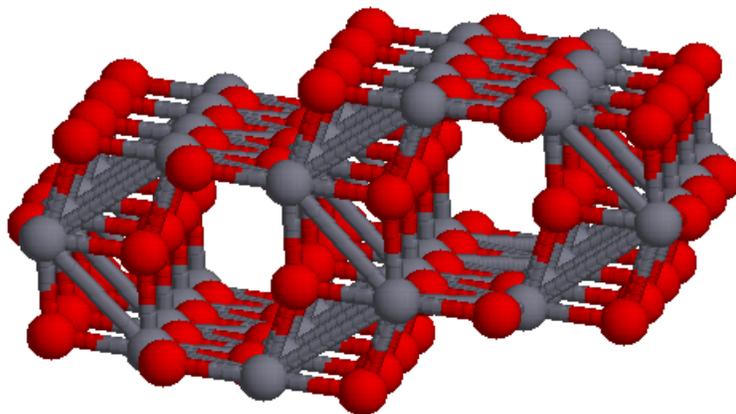
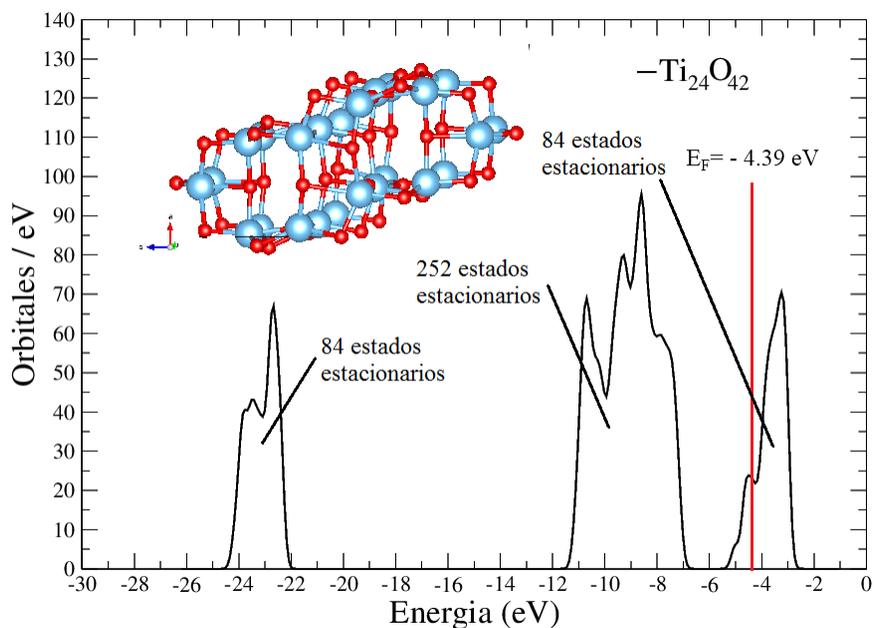
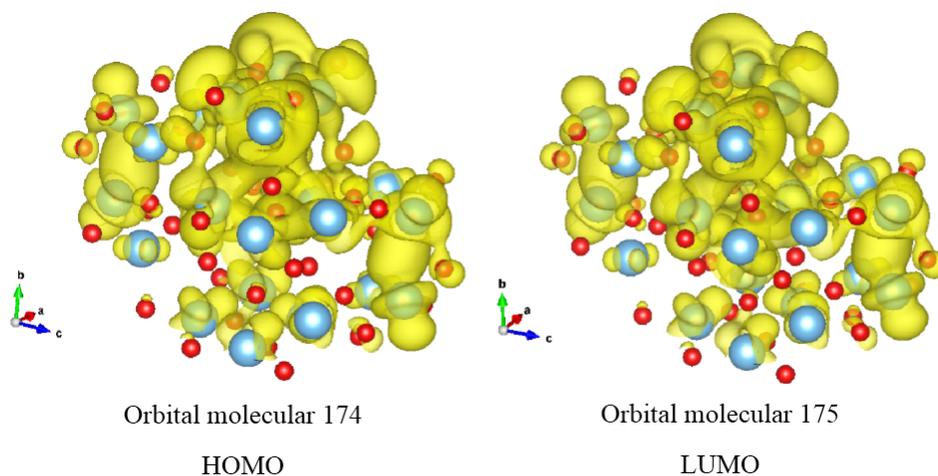


Figura 5.5: Partícula $Ti_{40}O_{77}$.

5.2. Densidad de Estados de la partícula $Ti_{24}O_{42}$

La Densidad de Estados (DOS por sus siglas en inglés) es una función que nos da información acerca de la distribución de los electrones sometidos a un campo nuclear, las regiones de energía en donde vemos que existe la función nos indica que tan amarrados se encuentran los electrones al campo nuclear, por ello, las energías son negativas.

En la figura 5.6 presentamos la densidad de estados de la partícula estabilizada $Ti_{24}O_{42}$, ésta partícula no tiene brecha energética de acuerdo a los datos obtenidos del archivo de salida de VASP. La energía del HOMO correspondiente al estado estacionario ocupado de mayor energía se encuentra a $-4,39$ eV y la energía del LUMO correspondiente al estado estacionario no ocupado de menor energía se encuentra a $-4,4$ eV. Véase fig. 5.7

Figura 5.6: Densidad de estados electrónicos del cúmulo equilibrado $Ti_{24}O_{42}$.Figura 5.7: Densidades de carga electrónica de los orbitales HOMO y LUMO de la nanopartícula $Ti_{24}O_{42}$.

Por lo tanto, que la partícula no tenga brecha de energía, quiere decir que el cúmulo es conductor. Sin embargo si nos fijamos en la función DOS de la figura 5.7 hay un GAP entre la segunda y tercera banda (de izquierda a derecha) lo que indica que en realidad la partícula no es conductora, este GAP es de 1.59 eV, lo que indica que aunque los cálculos nos arrojan diferentes valores de energía del HOMO y LUMO, los valores obtenidos son bastante cercanos.

Comprobemos que la estructura nuclear del fragmento extraído del cúmulo $Ti_{24}O_{42}$ luego de haberse realizado la optimización estructural, no tuvo un cambio significativo con el fragmento extraído originalmente.

En la gráfica de la función integral de la DOS de la partícula (ver fig.5.8, vemos que hay una primera banda constituida de 84 estados electrónicos a una energía de -22 eV, la segunda banda que consta de 252 estados electrónicos a energías de -6.84 eV y la tercera banda constituida de 84 estados electrónicos disponibles con una energía de -2.66 eV.

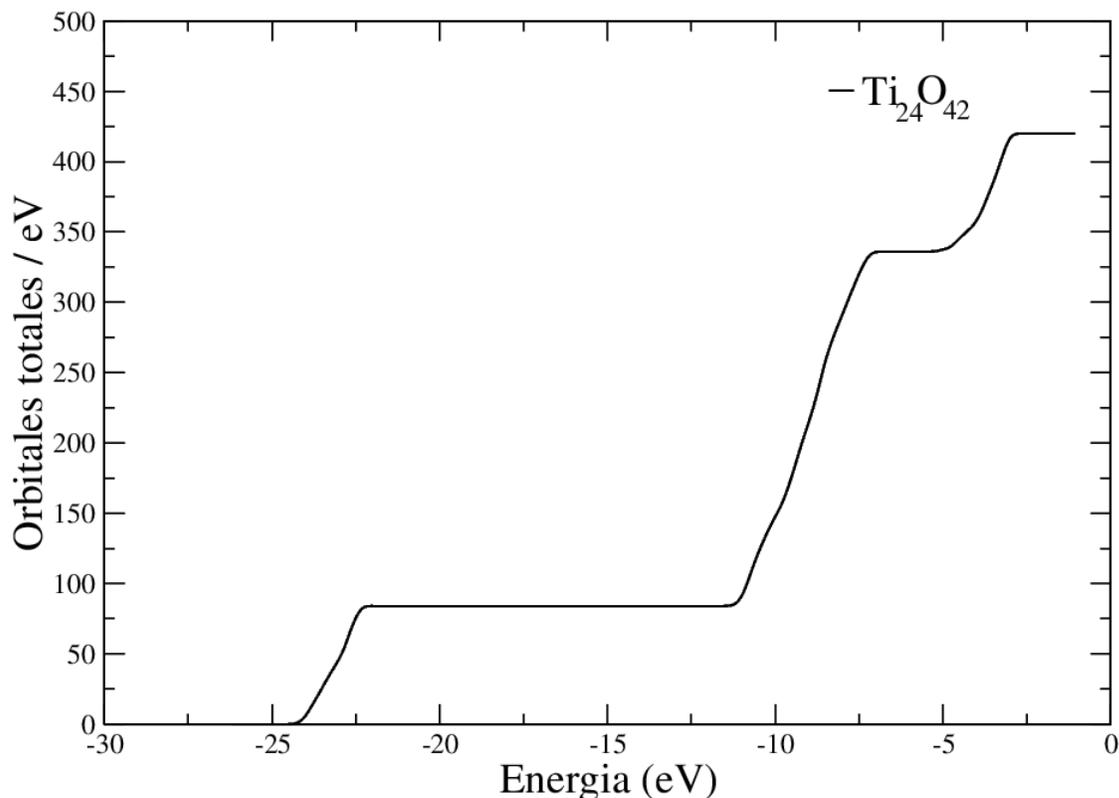


Figura 5.8: Integral de la DOS del cúmulo equilibrado $Ti_{24}O_{42}$.

Veamos que la nube electrónica de la partícula $Ti_{24}O_{42}$ está constituida

por 348 electrones, ya que cada átomo de Titanio tiene 4 electrones de valencia, que multiplicados por 24 átomos de ésta especie suman 96 electrones de valencia y cada átomo de Oxígeno tiene 6 electrones de valencia que multiplicados por 42 átomos de esta especie suman 252 electrones de valencia, al sumar tenemos que la nube electrónica de esta partícula esta conformada por 348 electrones que se encuentran en distintos estados estacionarios.

5.3. Densidad de Estados de la partícula $Ti_{38}O_{76}$

En la figura 5.9 presentamos la densidad de estados electrónicos de la partícula estabilizada $Ti_{38}O_{76}$. El HOMO se encuentra a $-4,52eV$ y el LUMO a $-4,52eV$. Véase fig 5.10

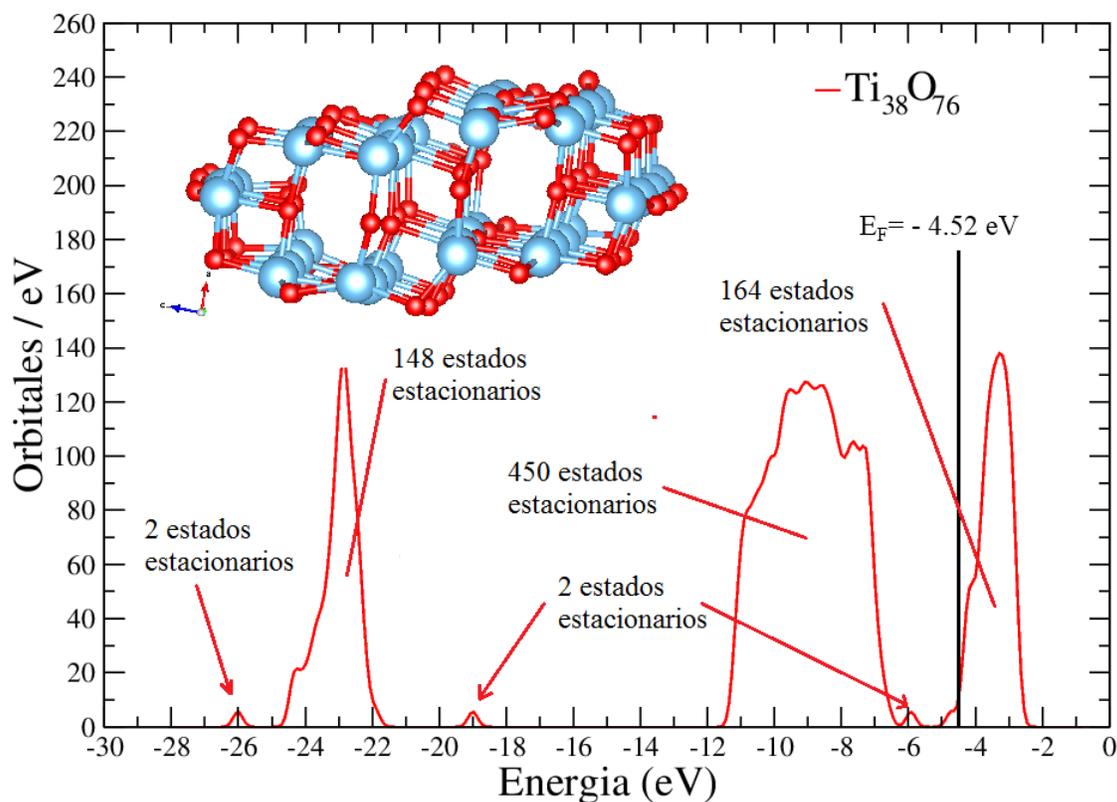


Figura 5.9: Densidad de estados electrónicos del cúmulo equilibrado $Ti_{38}O_{76}$.

En este caso, podemos fijarnos que hay un GAP entre la quinta y la sexta banda, este GAP es de 0.63 eV, de manera que también en esta partícula, el valor de energía del HOMO (energía de Fermi) está ubicada hacia la derecha de donde realmente es, pero es bastante cercano.

Al igual que en el caso de la partícula anteriormente descrita ($Ti_{24}O_{42}$) comprobamos también en este caso que la estructura nuclear del fragmento extraído del cúmulo $Ti_{38}O_{76}$ luego de haberse realizado la optimización estructural, tampoco cambió significativamente con el fragmento extraído originalmente.

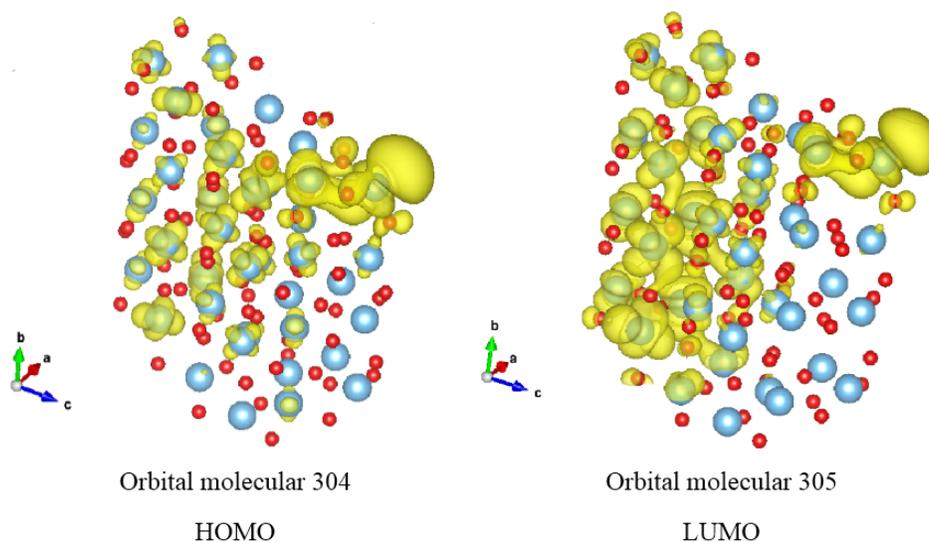


Figura 5.10: Densidades de carga electrónica de los orbitales HOMO y LUMO de la nanopartícula $Ti_{38}O_{76}$.

Veamos que la nube electrónica de la partícula $Ti_{38}O_{76}$ está constituida por 608 electrones, ya que cada átomo de Titanio tiene 4 electrones de valencia, que multiplicados por 38 átomos de ésta especie suman 152 electrones de valencia y cada átomo de Oxígeno tiene 6 electrones de valencia que multiplicados por 76 átomos de esta especie suman 456 electrones de valencia, al sumar tenemos que la nube electrónica de esta partícula esta conformada por 608 electrones que se encuentran en distintos estados estacionarios.

En la gráfica de la función integral de la DOS de la partícula (ver fig.5.11, la primera banda energía está constituida de dos estados electrónicos a una energía de -25.52 eV, la segunda banda que consta de 148 estados

electrónicos a energías de -21.61 eV, enseguida tenemos una tercer banda que se constituye de dos estados electrónicos con energías de -8.71 eV, una cuarta banda constituida de 450 estados a una energía de -6.45 eV, una quinta banda de 2 estados a una energía menor de -5.72 eV y la sexta banda constituida de 164 estados electrónicos disponibles con energías a -2.55 eV.

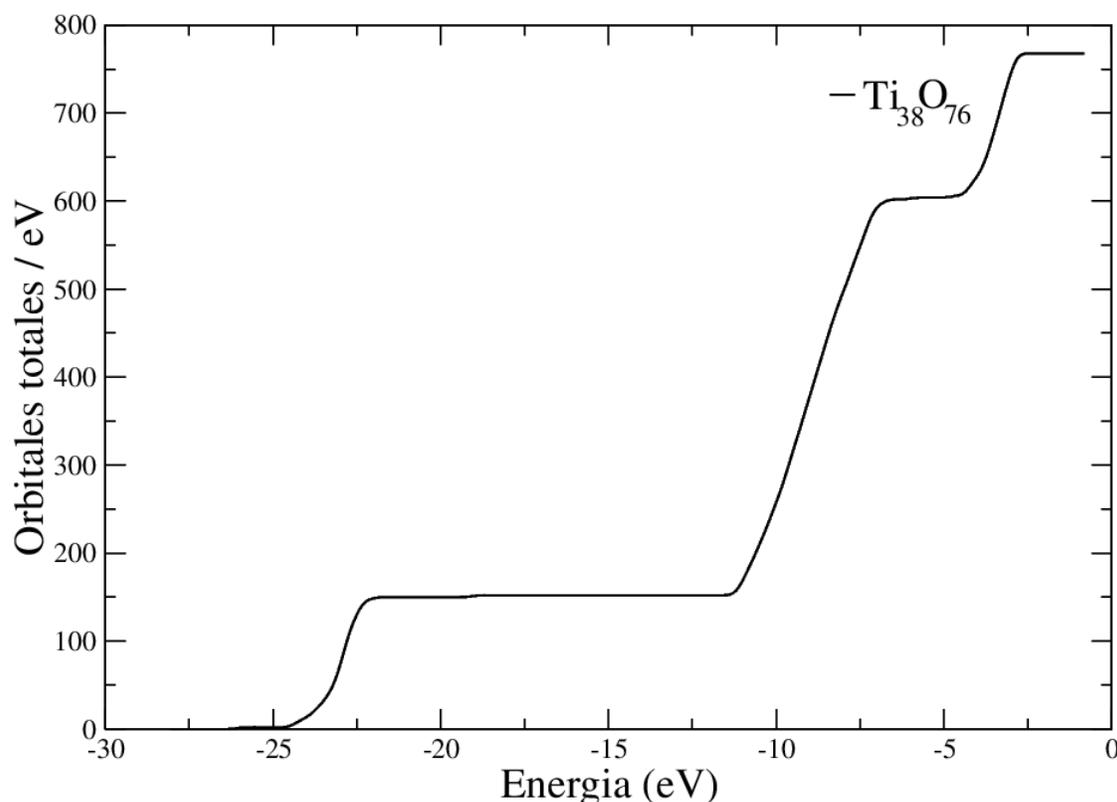


Figura 5.11: Integral de la DOS del cúmulo equilibrado $Ti_{38}O_{76}$.

5.4. Densidad de Estados de la partícula $Ti_{40}O_{77}$

En la figura 5.12 presentamos la densidad de estados electrónicos de la partícula estabilizada $Ti_{40}O_{77}$. El HOMO se encuentra a una energía de $-4,4$ eV, muy similar a lo obtenido por la partícula $Ti_{24}O_{42}$ en esta misma región; el LUMO se encuentra a una energía $-4,32$ eV según los datos obtenidos de los archivos de salida de VASP. Véase fig 5.13

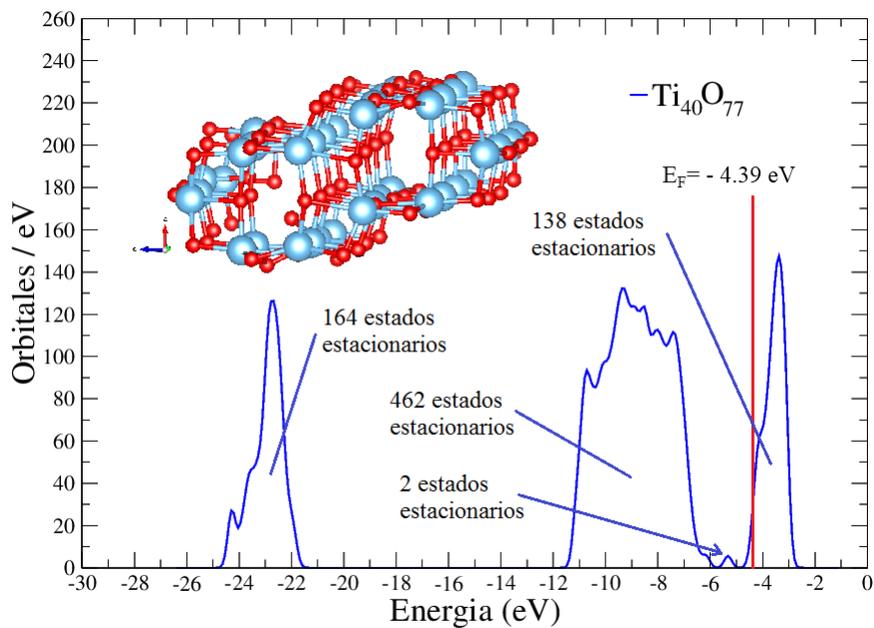


Figura 5.12: Densidad de estados electrónicos del cúmulo equilibrado $Ti_{40}O_{77}$.

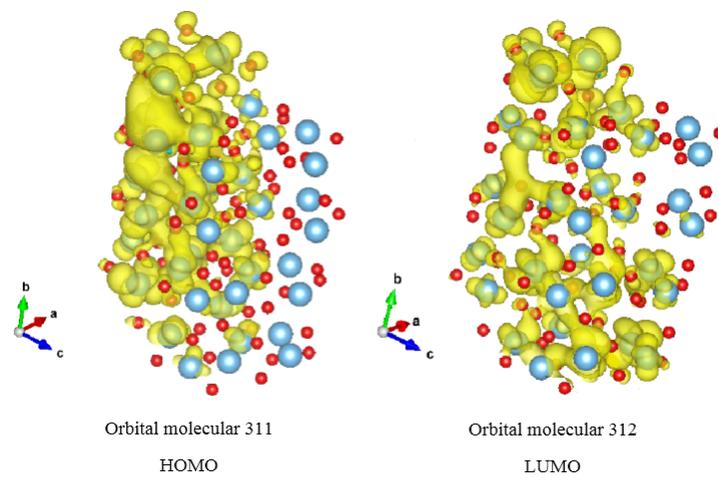


Figura 5.13: Densidades de carga electrónica de los orbitales HOMO y LUMO de la nanopartícula $Ti_{40}O_{77}$.

En este caso podemos notar que aunque la función DOS es casi continua entre la tercera y cuarta banda, es muy claro ver que aun aquí hay un GAP y corresponde a un $\Delta E \approx 0,33 eV$, de la misma manera, el valor de la energía se encuentra ligeramente desplazado.

Al igual que en el caso de la partícula anteriormente descrita ($Ti_{40}O_{77}$) comprobamos también en este caso que el fragmento extraído $Ti_{40}O_{77}$ del cristal de anatasa también conservo su geometría nuclear.

Veamos que la nube electrónica de la partícula $Ti_{40}O_{77}$ está constituida por 622 electrones, ya que cada átomo de Titanio tiene 4 electrones de valencia, que multiplicados por 40 átomos de ésta especie suman 160 electrones de valencia y cada átomo de Oxígeno tiene 6 electrones de valencia que multiplicados por 77 átomos de esta especie suman 462 electrones de valencia, al sumar tenemos que la nube electrónica de esta partícula esta conformada por 622 electrones que se encuentran en distintos estados estacionarios.

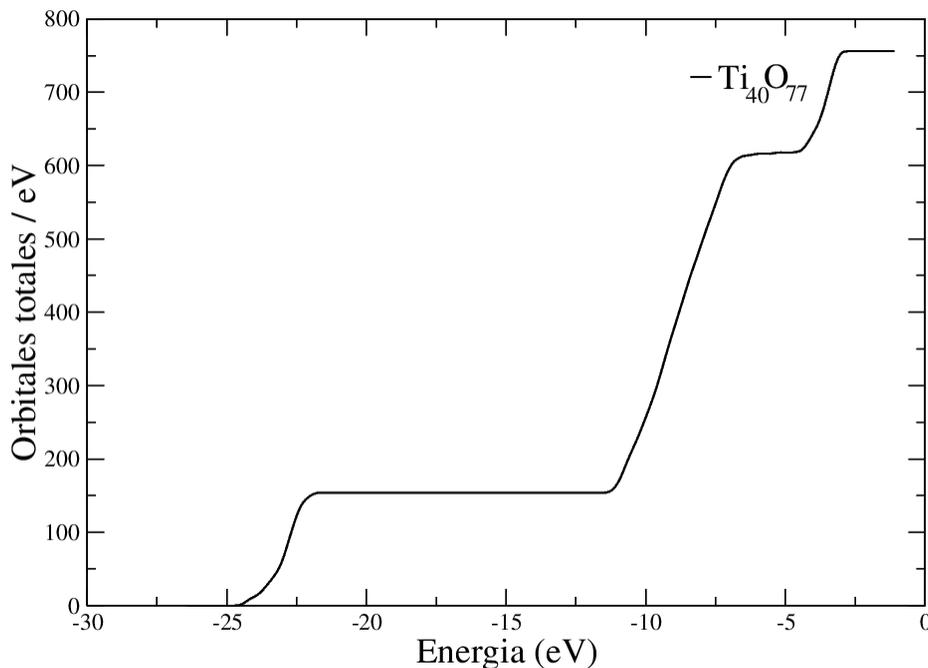


Figura 5.14: Integral de la DOS del cúmulo equilibrado $Ti_{40}O_{77}$.

En la gráfica de la función integral de la DOS de la partícula (ver fig.5.14, la primera banda energía está constituida de 154 estados electrónicos a una energía de -21.51 eV, la segunda banda que consta de 462 estados

electrónicos a energías de -5.99 eV, enseguida tenemos una tercera banda que se constituye de dos estados electrónicos con energías de -5.15 eV y una cuarta banda constituida de 138 estados electrónicos disponibles con energías a -2.39 eV.

5.5. Densidad de Estados Electrónicos del átomo de Titanio

En la figura 5.15, podemos ver que en la DOS del átomo de Ti no tiene una gran extensión y es visible que hay estados electrónicos con energías positivas, lo que demuestra que si un electrón ocupara esos estados se comportarían como electrones libres, lo que indicaría que los electrones están débilmente amarrados al campo nuclear, esto nos demuestra su naturaleza conductora y es característica de los metales.

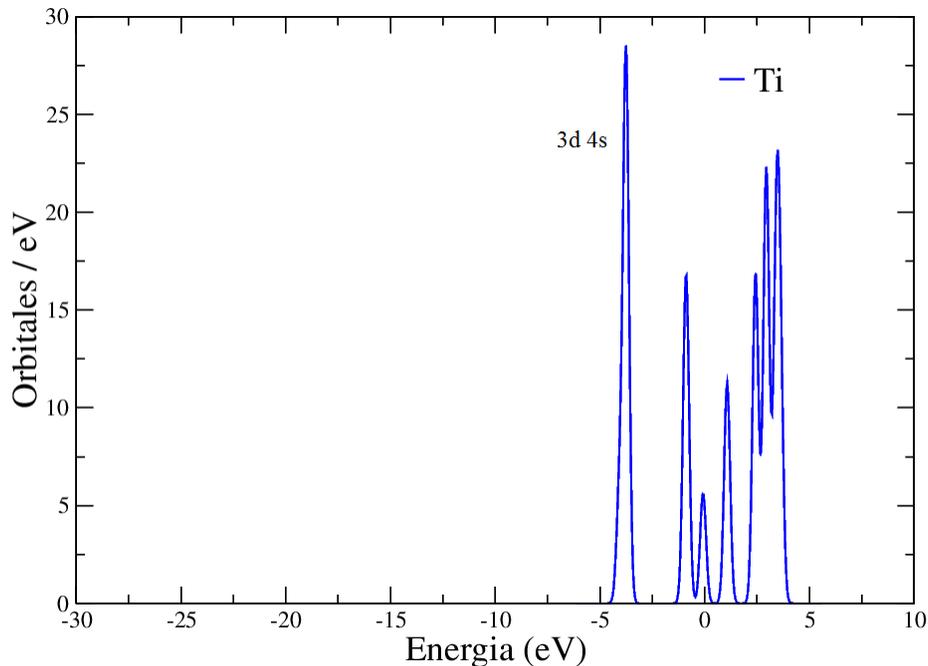


Figura 5.15: Densidad de Estados Electrónicos del átomo de Titanio.

El átomo de titanio tiene 4 electrones de valencia distribuidos así $3d^34s^1$, el orbital atómico $3d4s$ se encuentra a una energía de -3.71 eV.

5.5. DENSIDAD DE ESTADOS ELECTRÓNICOS DEL ÁTOMO DE TITANIO 83

Si vemos la función integral de la densidad de estados del átomo de Ti (ver fig. 5.16) notamos que la primera banda suma un total de 12 estados, ahora bien, veamos que el titanio tiene 4 electrones de valencia donde tres de ellos se encuentran en la capa 3d y uno en la capa 4s. La capa s se llena colocando dos electrones, uno con spín arriba y el otro con spín abajo, mientras que la capa 3d tiene 10 espacios, en donde los 3 electrones restantes pueden colocarse en varios estados considerando los sentidos de spín, dando como resultado varias configuraciones electrónicas. Para nuestro caso de estudio los 4 electrones de valencia se encuentran con spín arriba y están desapareados, lo anterior respeta el principio de exclusión de Pauli.

De la función integral de la DOS del átomo de Ti, veamos que la primera banda coincide perfectamente con los estados disponibles de la capa d y de la capa s, ya que en total suman 12 espacios disponibles. Por lo tanto la primera banda corresponde a la banda de valencia conformada por los orbitales 3d 4s.

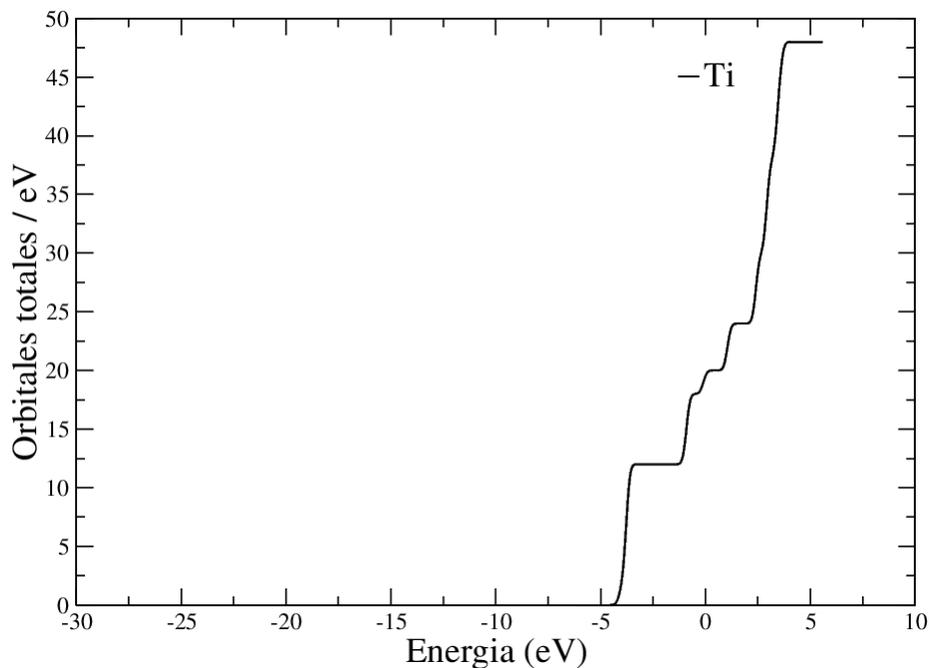


Figura 5.16: Integral de la DOS del átomo de Titanio.

5.6. Densidad de Estados Electrónicos del átomo de Oxígeno

Ahora bien si analizamos la DOS del átomo de oxígeno, lo que notamos es que existen electrones que se encuentran separados por espacios de energías muy grandes lo que da lugar a que la función DOS tenga una distribución más extendida que en el caso del átomo de Ti.

El átomo de oxígeno tiene 6 electrones de valencia distribuidos así $2s^2 2p^4$ de acuerdo a su configuración electrónica ya descubierta. El orbital $2s$ se encuentra a una energía de -23.3 eV y el orbital $2p$ se encuentra a una energía de -8.33 eV, como se puede apreciar en la figura 5.17.

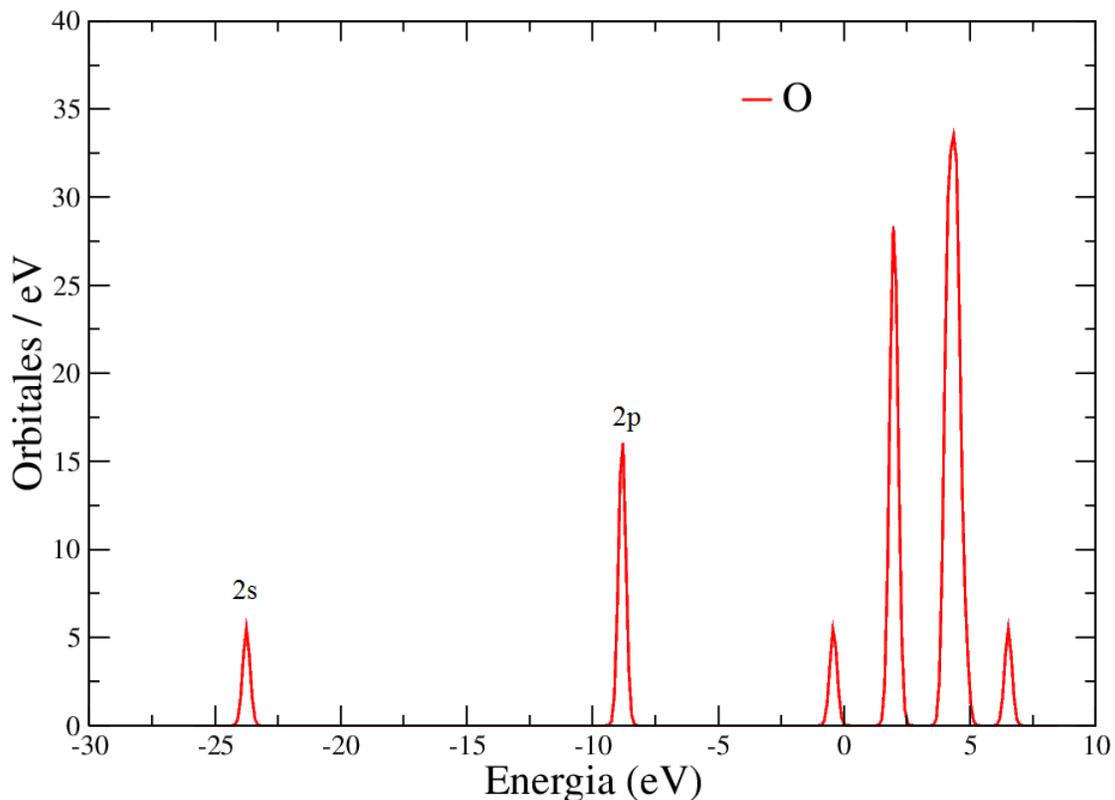


Figura 5.17: Densidad de Estados Electrónicos del átomo de Oxígeno.

De la función integral de la densidad de estados del átomo de Oxígeno (ver figura 5.18), notamos que la primera banda se conforma por dos estados electrónicos disponibles y si verificamos las configuración electrónica podemos confirmar que esta banda corresponde al orbital atómico $2s$ y

tenemos aquí dos electrones de valencia, la segunda banda suma un total de ocho estados la cual coincide con la suma de estados disponibles de la capa 2s y 2p, donde la capa s se llena con dos electrones y la capa p con seis electrones con un total de ocho electrones, por ello la segunda banda corresponde al orbital 2p. Para el caso del átomo de Oxígeno, hay cuatro electrones de los seis disponibles en la capa 2p ocupados.

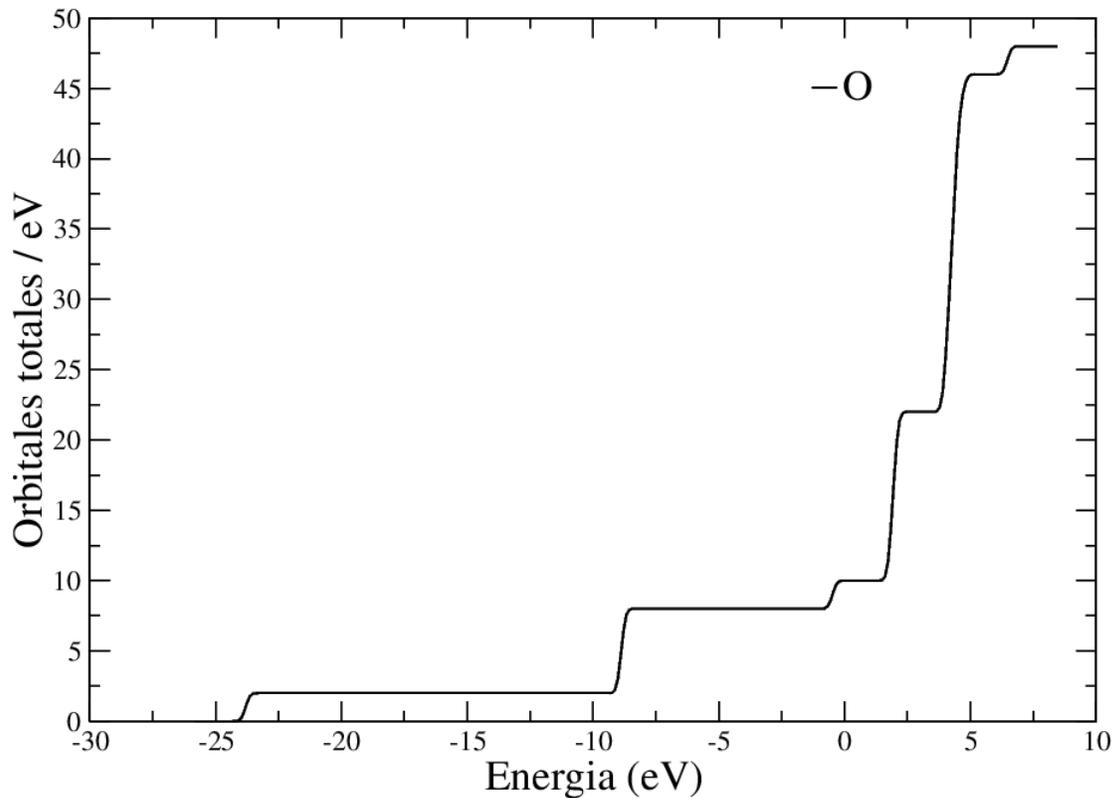


Figura 5.18: Integral de la DOS del átomo de Oxígeno.

Por lo tanto, la segunda banda correspondiente al orbital 2p en el átomo de Oxígeno es la banda de valencia.

5.7. Discusión

Se seleccionó la anatasa como estructura cristalina fundamental para la construcción de un cristal de anatasa de mayores dimensiones para luego extraer de él, tres fragmentos aleatorios para su estudio, esto se realizó

como consecuencia de la nula información de trabajos que abarquen estudios sobre partículas pequeñas de dióxido de titanio, alrededor de 1 nm. Además se seleccionaron partículas construidas con geometría anatasa debido a que es una estructura que se ha reportado como estructural y electrónicamente estable.

Detengámonos un momento para estudiar un poco lo que hicimos para analizar las consecuencias físicas o fenómenos que conllevan realizar la extracción de fragmentos de cristal desde un aspecto físico. Una pregunta que nos hicimos fué, ¿qué es lo que le pasaría a un fragmento cristalino al extraerlo de un cristal de anatasa?, tomando en cuenta que dicho cristal como un todo esta en equilibrio ya que se encuentra en un estado estacionario (sólido), entonces cada parte de él está en equilibrio pero cuando decidimos extraer un fragmento del cristal pueden ocurrir dos fenómenos; el primero de ellos es que al extraer dicho fragmento, éste no cambie de estado, y se quede estacionario; en otro caso, el fragmento se desequilibra y como consecuencia cambiará de estados hasta encontrar un estado de equilibrio. Lo más probable es que ocurra el segundo fenómeno pero aunque el fragmento no fuese de equilibrio, éste podría encontrarse en una configuración nuclear cercana a él.

Cuando comparamos las DOS de las partículas estabilizadas logramos ver que la estructura de la nube electrónica (DOS) es diferente para cada configuración nuclear; lo que podemos observar es que hay una relación intrínseca entre la nube electrónica y la configuración nuclear. De modo que si cambian las posiciones nucleares, cambiará también la distribución electrónica y viceversa.

Si nos adentramos a analizar un sistema molecular en un estado estacionario en particular, notamos que la nube electrónica sometido a un campo nuclear se encuentra en equilibrio debido a que las fuerzas de interacción entre ellos están equilibrados, con ello, queremos decir, que las fuerzas repulsivas y atractivas están en equilibrio.

Entonces la distribución de carga en un sistema molecular está determinada en principio por la geometría de la configuración nuclear, pero además depende fundamentalmente de la naturaleza de los átomos constituyentes. Comparemos la densidad de estados de la partícula $Ti_{24}O_{42}$ con

las densidades de estado del átomo de Titanio y del átomo de Oxígeno. Ver figura 5.19.

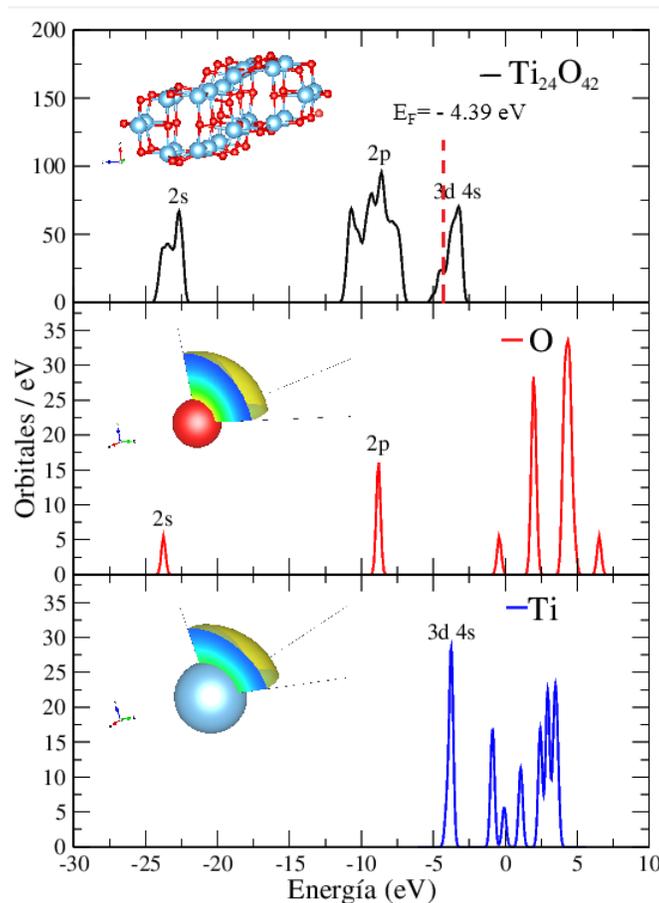


Figura 5.19: Comparación entre la densidad de estados de la partícula $Ti_{24}O_{42}$ y las densidades de estados del átomo de Titanio y del átomo de Oxígeno.

Lo que observamos es que la DOS de la partícula tiene similitudes con la DOS de los átomos constituyentes.

Los átomos de Oxígeno tienen contribuciones electrónicas del orbital atómico 2s que se encuentran amarrados a sus respectivos átomos con una energía de -23.3 eV. similar a la de los electrones que se encuentran en el orbital molecular 2s en la partícula amarrados con una energía -22 eV y que es visible notar en la figura 5.19.

Pero eso no es todo, si hacemos un conteo del número de electrones en estados de energía de ~ -22 eV en la partícula, notamos que en esta banda hay 84 electrones en diferentes estados estacionarios, y que corresponden

al número de electrones en el orbital atómico 2s de 42 átomos de oxígeno y que es el número de átomos de oxígeno que tiene la partícula.

Algo similar notamos con la contribución electrónica de los átomos de Titanio. Recordemos que el orbital atómico 3d 4s del átomo de Titanio está ocupado por 4 electrones de valencia a una energía de $-3,71eV$, mientras que en la partícula el orbital molecular 3d 4s correspondiente a la tercera banda de energía de la partícula hay 84 electrones en distintos estados estacionarios a una energía de $-2,66eV$, aunque si bien las diferencias de energías en ambos casos difiere un poco más que en el caso de los electrones en el átomo de oxígeno, es posible comprobar esta idea ya que existe una correspondencia entre la DOS de la partícula y la DOS del átomo de Ti, tal como lo muestra la figura 5.19.

Si hacemos el conteo de los electrones del orbital molecular 3d 4s de la partícula veremos que no coincide exactamente con el número de electrones del orbital atómico 3d 4s del átomo de Titanio de los 24 átomos de Titanio, pero lo que si podemos asegurar es que la contribución electrónica mayoritaria es dada por los átomos de Titanio.

El caso más complejo de explicar recae en el orbital molecular 2p de la partícula, debido a que esta capa de energía no sólo es resultado de la contribución electrónica de los electrones en el orbital atómico 2p en los átomos de oxígeno sino que existe contribución electrónica del átomo de Titanio aunque en menor proporción.

Una consecuencia directa de este hecho es visible en la fig 5.19, donde vemos que la gráfica de la densidad de estados de la partícula $Ti_{24}O_{42}$ tiene picos un poco más anchos que lo que vemos en la DOS de los átomos de Titanio y Oxígeno, pero en el orbital molecular 2p de la partícula es aún mayor este aspecto.

La variación en el ancho de los picos de la gráfica de la DOS de la partícula $Ti_{24}O_{42}$ es atribuible a que la extensión de cada uno de los electrones es variable, es decir, que el estado de los electrones cambia aunque no significativamente, ya que en esencia los electrones quedan amarrados a sus respectivos núcleos atómicos, pero algunos de ellos se extienden y otros se achatan por efecto de la interacción entre los demás electrones

del cúmulo; esto podemos verlo en a figura 5.20.

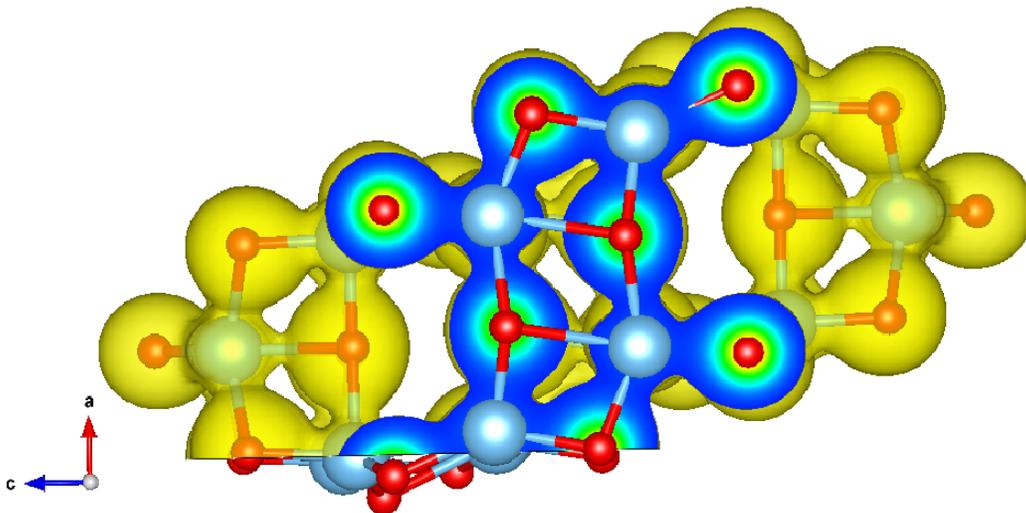


Figura 5.20: Densidad de carga de la partícula $Ti_{24}O_{42}$.

La misma premisa hecha con la partícula $Ti_{24}O_{42}$ es aplicable con las otras dos partículas, para evidenciar lo comentado podemos visualizar en la figura 5.21 las contribuciones electrónicas de los orbitales atómicos de los átomos de Titanio y de Oxígeno en la DOS de la partícula $Ti_{38}O_{76}$ y se ve claramente como los orbitales atómicos de cada una de las especies atómicas son los que crean fundamentalmente los orbitales moleculares de esta misma nanopartícula.

Puede verse claramente también que la DOS de la partícula $Ti_{38}O_{76}$ es muy parecida a la DOS de la partícula $Ti_{24}O_{42}$, aunque a diferencia de aquél sistema, éste no posee simetría en su configuración estructural; ésta partícula también está construida a partir de estructuras anatasa y además este sistema guarda la estequiometría del dióxido de titanio; aun así, vemos que la función DOS de ambas partículas son similares en forma debido a su composición atómica.

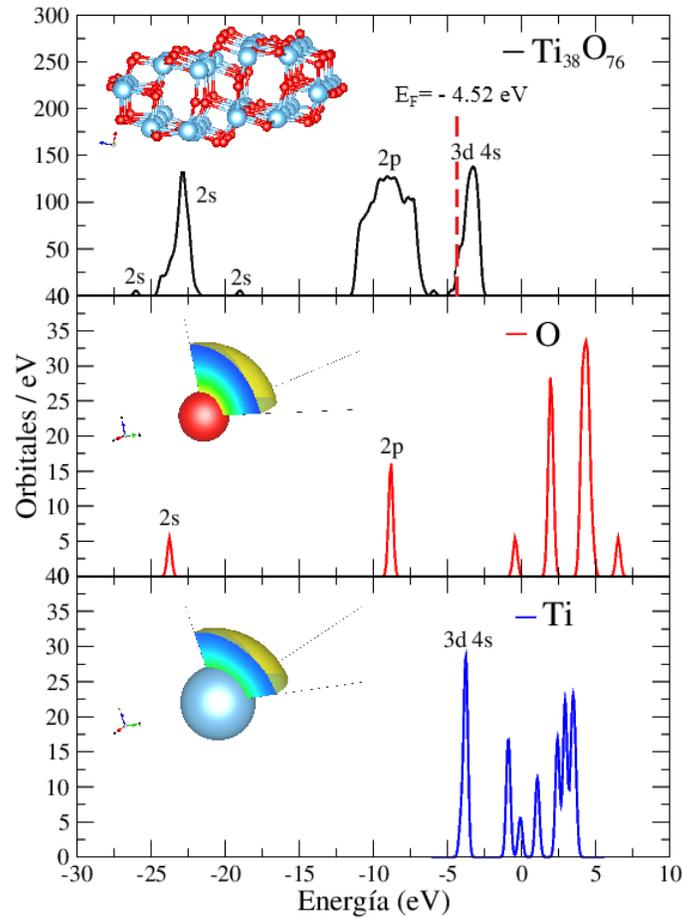


Figura 5.21: Comparación entre la densidad de estados de la partícula $Ti_{38}O_{76}$ y las densidades de estados del átomo de Titanio y del átomo de Oxígeno.

Así mismo podemos ver en la figura 5.22 que la partícula $Ti_{40}O_{77}$ tiene una DOS muy similar a las dos partículas anteriores, y es claramente apreciable las contribuciones electrónicas de los orbitales atómicos de los átomos de Titanio y Oxígeno en la DOS de este sistema, por ende las propiedades electrónicas también es muy cercana a las propiedades electrónicas de las partículas anteriores.

Para poder entender las variaciones de las propiedades electrónicas de las nanopartículas de dióxido de titanio podemos imaginarnos a un sistema diatómico (compuesto por átomos de dos especies) en una configuración específica estable, en donde separamos de algún modo a todos los átomos colocándolos a distancias suficientemente lejanas de manera que no hay interacción entre ellos, en este punto, los electrones se encuentran en estados estacionarios sometidos a un campo nuclear producido por el

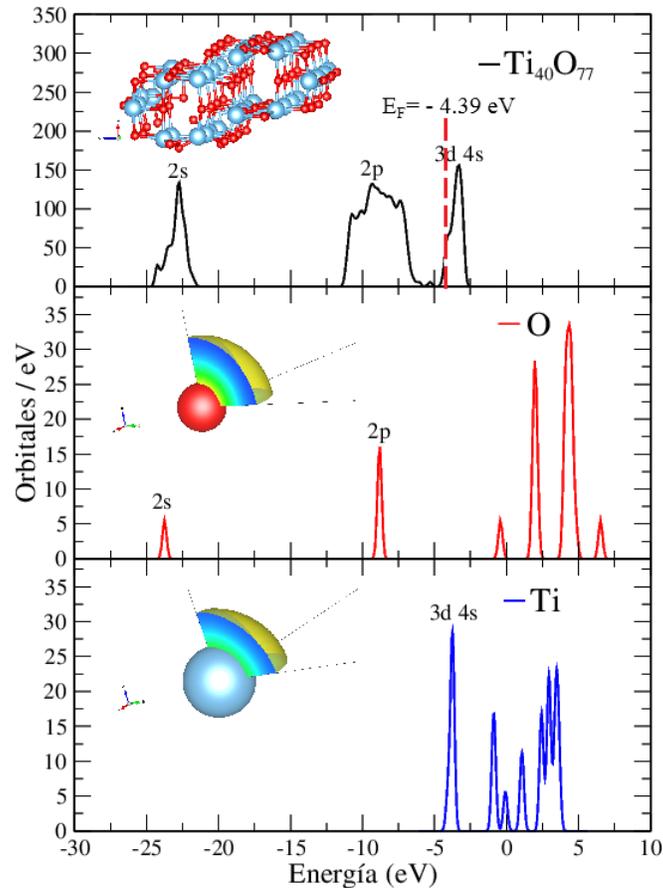


Figura 5.22: Comparación entre la densidad de estados de la partícula $Ti_{40}O_{77}$ y las densidades de estados del átomo de Titanio y del átomo de Oxígeno.

núcleo de cada átomo respectivo, y que además los electrones tienen una distribución específica, imaginemos que todos los electrones tienen una distribución espacial esférica perfecta, pensando en algo más concreto, y que luego procedemos a juntar a todos los átomos simultáneamente hasta colocarlos en la configuración estable del sistema, lo que veríamos es que entre más cerca estén los átomos, más interactuarán entre ellos. Si nos enfocamos a ver lo que pasa con los núcleos y electrones, lo que veríamos sería que al colocar los núcleos en una configuración estable, la distribución espacial de cada electrón se modifica con respecto a la distribución espacial de los demás electrones y también por la interacción con el campo nuclear.

Capítulo 6

Conclusiones

Se logró la identificación y construcción de tres sistemas de estudio $Ti_{24}O_{42}$, $Ti_{38}O_{76}$ y $Ti_{40}O_{77}$, aunque el único sistema estudiado con anterioridad es la partícula $Ti_{38}O_{76}$ en la tesis de Tania [12] titulada “Propiedades electrónicas de un punto cuántico de PbS soportado por una nanopartícula de TiO_2 ”, pudimos reproducir los resultados encontrados en este trabajo y lo que podemos evidenciar es que la metodología de DFT es muy confiable y de gran precisión.

Para poder apreciar el tamaño de los sistemas que manejamos para este trabajo se presenta la siguiente tabla donde comparamos los parámetros de red del cristal de anatasa respecto a las dimensiones de las partículas estabilizadas. Ver tabla 6.1.

Tabla 6.1: Tabla comparativa entre los parámetros de red del cristal de anatasa [7] [9] vs dimensiones de los fragmentos obtenidos.

	Parámetros de red		
Estructura	a	b	c
Anatasa	3.78 Å	3.78 Å	9.5 Å
Partículas	Dimensiones		
$Ti_{24}O_{42}$	~ 5.56 Å	~ 8.2 Å	~ 13 Å
$Ti_{38}O_{76}$	~ 5.67 Å	~ 13 Å	~ 13 Å
$Ti_{40}O_{77}$	~ 5.84 Å	~ 13 Å	~ 13 Å

En la tabla 6.2, podemos comparar la dependencia existente entre el tamaño de partícula y estequiometría respecto al GAP de las partículas, aunque ambas características determinan las propiedades electrónicas de estos sistemas, la estequiometría es la que tiene mayor impacto.

Tabla 6.2: Tabla comparativa que relaciona el tamaño y estequiometría de las partículas respecto al GAP.

Sistema	Tamaño	GAP
Anatasa	31 átomos	~ 3.2 eV
$Ti_{24}O_{42}$	66 átomos	~ 1.59 eV
$Ti_{38}O_{76}$	114 átomos	~ 0.63 eV
$Ti_{40}O_{77}$	117 átomos	~ 0.33 eV

Hemos podido comprobar, empleando la metodología de DFT, que los tres sistemas de estudio $Ti_{24}O_{42}$, $Ti_{38}O_{76}$ y $Ti_{40}O_{77}$ no tuvieron un cambio significativo en su geometría después de realizar la optimización estructural, lo que indica que las configuraciones nucleares con estructura anatasa son estables.

Emplear la metodología de DFT para estudiar propiedades electrónicas de nanopartículas compuestas de decenas hasta cientos de átomos representa una herramienta muy útil, de bajo costo (económico y temporal) y de buena precisión y con el cual podemos predecir las propiedades electrónicas que tendrían las partículas sintetizadas en un laboratorio.

Como toda metodología, DFT tiene sus limitaciones, porque la rapidez de cálculo depende de las características del equipo de cómputo, así como también depende del tamaño de los sistemas moleculares de estudio; cuando un sistema (clúster) sobrepasa los 200 átomos, los tiempos de cálculo se prolongan. Sin embargo, para sistemas conformados con menos de 200 átomos, realizar los cálculos son muy rápidos. Como dato, el sistema con mayor cantidad de átomos fué la partícula $Ti_{40}O_{77}$ compuesto por 117 átomos, el tiempo que tomó realizar cada una de las optimizaciones estructurales de las partículas estudiadas en esta tesis tomaron alrededor de 6 horas por cada cálculo.

Referencias

- [1] Tripathi Manoj Gupta Shipra Mital. A review of tio_2 nanoparticles. *Chinese Science Bulletin*, 2010.
- [2] La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Lasallista de Investigación*.
- [3] Rodolfo Zanella. Celina E. Barrios, Elim Albiter. La fotosíntesis artificial, una alternativa para la producción de combustibles. *Mundo Nano*, 2015.
- [4] Cálculos computacionales de estructuras moleculares.
- [5] Estructura electrónica de los sólidos, 2005.
- [6] Martijn Marsman Georg Kresse and Jurgen Furthmüller. Vasp the guide, 2016.
- [7] M. Kylee Underwood James P. Lewis D. A. Drabold Binay Prasai, Bin Cai. Properties of amorphous and crystalline titanium dioxide from first principles. *Springer Science+Business Media*, 2012.
- [8] C. R. A. Catlow S. Hamad, S. Lago S. M. Woodley, and J. A. Mejías. Structure and stability of small tio_2 nanoparticles. *Journal Chemistry Physics*.
- [9] E. Rauls Landmann and W.G. Schmidt. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite tio_2 . *Journal of physics: condensed matter*, 2012.
- [10] Liviu Sacarescu Marilena Bartic and Valeria Harabagiu. Optical and electrical properties of tio_2 thin films deposited by sol-gel method. *Revue Roumaine de Chimie*, 2013.

- [11] Size dependency of nanocrystalline tio_2 on its optical property and photocatalytic reactivity exemplified by 2-chlorophenol. *Elsevier*, 2006.
- [12] Propiedades electrónicas de un punto cuántico de pbs soportado por una nanopartícula de tio_2 , 2015.
- [13] Roberto Omar Torres Couti no. Propiedades termodinámicas de cúmulos de paladio, 2017.
- [14] Claudia E. Gutiérrez Wing. Las nanopartículas pequeñas estructura con gran potencial, ¿ por qué el interés en estos materiales?, ¿qué aplicaciones tienen?
- [15] Aldo H. Romero Savio Laricchia Fabio Della Sala et al Letizia Chiodo, Martin Salazar. Structure, electronic, and optical properties of tio_2 atomic clusters: An ab initio study. *The Journal of Chemical Physics*, 2011.
- [16] Zeljko Senić; Sonja Bauk; Maja Vitorović-Todorović; Natasa Pajić; Aleksandar Samolov; Dusan Rajić. Application of tio_2 nanoparticles for obtaining self-decontaminating smart textiles. *Scientific Technical Review*, 2011.
- [17] R.J. Camargo Amado. Efecto fotocatalítico del tio_2 — au sobre células de cáncer de cuello uterino. *Ingeniera y Competitividad*, 2012.
- [18] José Barba-Ortega Cristian Andrés Aguirre-Téllez. Breve argumentación didáctica de la mecánica cuántica de muchos cuerpos. *Respuestas*, 2017.
- [19] Jesús Emmanuel Pinto Preciado. Fusión de nanopartículas de platino, 2017.
- [20] Termodinámica, introducción a las teorías físicas de la termostática del equilibrio y de la termodinámica irreversible.
- [21] A chemist's guide to density functional theory, 2001.
- [22] Julián Andrés Rico Vanegas. Estudio dft de las propiedades estructurales y electrónicas del x_2o ($x = \text{cu}, \text{ag}, \text{au}$), 2016.

- [23] Uso de la teoría del funcional de la densidad (dft) en la caracterización estructural y electrónica de la perovskita triple $sr_3cob_2o_9$ sinterizada en el laboratorio, 2013.
- [24] Keila Berenice Escobar Gómez. Cohesión y morfología de nanopartículas de oro, 2017.
- [25] Anthony J. Tromba Jerrold E. Marsden. Calculo vectorial, 1991.