Casa abierta al tiempo

Universidad Autónoma Metropolitana
Azcapotzalco

Desarrollo teórico de
fotocatalizadores de TiO_2 activos en
la región visible para la degradación
del colorante Anaranjado Ácido 7

Tesis

Para obtener el grado académico de
Doctor en Ciencias e Ingeniería

Presenta:

Julio César González Torres

Asesor:

Dr. Óscar Olvera Neria

Ciudad de México, Enero de 2019

CONSTANCIA DE PRESENTACION DE EXAMEN DE GRADO

La Universidad Autónoma Metropolitana extiende la presente CONSTANCIA DE PRESENTACION DE DISERTACIÓN PÚBLICA de DOCTOR EN CIENCIAS E INGENIERIA (DE MATERIALES) del alumno JULIO CESAR GONZALEZ TORRES, matrícula 2121800013, quien cumplió con los 270 créditos correspondientes a las unidades de enseñanza aprendizaje del plan de estudio. Con fecha dieciséis de enero del 2019 presentó la DEFENSA de su DISERTACIÓN PÚBLICA cuya denominación es:

Desarrollo teórico de fotocatalizadores de TiO_2 activos en la región visible para la degradación del colorante Anaranjado ácido 7

Cabe mencionar que la aprobación tiene un valor de 90 créditos y el programa consta de 360 créditos.

El jurado del examen ha tenido a bien otorgarle la calificación de:

APROBAR

JURADO

Presidenta

DRA. ANNIA GALANO JIMENEZ

Secretario

DR. ALBERTO RUBIO PONCE

Vocal

CANCELAR

DRA. RUBICELIA VARGAS FOSADA

Vocal

DR. OSCAR OLVERA NERIA

Vocal

DRA. PATRIZIA CALAMINICI

A mi mamá por quererme de manera incondicional.
mi papá por apoyarme cuando lo he requerido.
mi tía Liz y Sofía por quererme; sin su casa mis
estudios hubieran sido tortuosos.

A Alejo y Carlos que han sido como hermanos para
mí – ingeniosos y mordaces –, su apoyo es constante.
mi tía Lilia que siempre ha estado en mi vida.

A mi abuela; sus cuidados me mantuvieron vivo.
mi abuelo, sus palabras seguro resonarán en mi boca.
Indira por ver lo que hay en mí y quererme.

Estoy en deuda con la Universidad Autónoma Metropolitana, no sólo me brinda los servicios académicos con los cuales adquiero los conocimientos que solo mi capacidad limita; sino que a través de sus espacios me permite vivir de manera digna. Sus jardines aíslan a las personas de la ciudad – monocroma, tóxica, ruidosa y caliente – creando una atmósfera propicia para el estudio. Sus jacarandas – con su color característico – despejan la mente y dan sombra tanto a los que repasan sus lecciones como a los que ensayan – rodando de izquierda a derecha – lo que posiblemente será el drama de su vida.

Agradezco:

A mi asesor, el Dr. Óscar Olvera Neria quien me ha permitido desarrollar la tesis doctoral bajo su dirección, apoyándome siempre para concluir satisfactoriamente mi formación académica.

A las Dras. Annia Galano, Patrizia Calaminici y Rubicelia Vargas, quienes a pesar de tener numerosas actividades – más placenteras e importantes –, se tomaron el tiempo para poner a prueba mis conocimientos, revisando sentencia a sentencia el compendio de argumentos que soportan mi trabajo de tesis. Sus observaciones, sin duda, han mejorado y enriquecido el contenido de este trabajo.

Al Dr. Alberto Rubio Ponce por haber aceptado la invitación como miembro del jurado; por la revisión detallada de mi tesis y por el apoyo que me ha brindado durante todo el periodo mis estudios de posgrado, sus comentarios han servido para mejorarme a mí y a este trabajo.

A la Dra. Mabel Vaca, por sus comentarios y su disponibilidad para revisar este trabajo.

A los miembros del área de física atómica molecular aplicada, en especial a los Dres. Héctor Luna, Víctor Uc, Guadalupe Hernández y a Gabriela del Valle Díaz, quienes me han apoyado para iniciar y concluir mis estudios. A Jovita Palafox por brindarme su amistad y darme palabras de aliento para continuar. A la Dra. Luz María García Cruz quien me ayudó durante la primera etapa de la redacción de mi tesis, a ella le debo el no verme tan desaliñado cuando llego a la universidad. Además me ha ayudado y aconsejado de muchas formas durante mi estancia en la universidad.

A los miembros del laboratorio de FAMA, al Dr. Enrique Poulain por brindarme – voluntario o no – un espacio para trabajar y estudiar. A Luis que sin duda tendremos importantes colaboraciones científicas, a Raúl quien es mi amigo y par (aunque el opuesto) desde la licenciatura. A Arnulfo que siempre está cuando se le necesita. Y al Dr. Víctor Domínguez quien me ayudó no solo con la corrección de la tesis sino que también colaboró en los artículos publicados.

Al CONACYT por otorgarme la beca de doctorado para el desarrollo de este trabajo de investigación.

Abstract

In this work, the physical and chemical properties of the catalyst and reactants involved in the degradation of the acid orange 7 dye are studied to design new photocatalytic materials active and efficient under solar radiation.

In the first section, the arguments that have contributed for building the selection criteria of an efficient photocatalyst are presented. These criteria are: *a)* the proposed materials have to exhibit an oxidation potential similar to the TiO_2 ; *b)* the photo-generated charge carriers must reach the reactive sites; *c)* the charge carrier mobility plays an important role in the degradation reaction; *d)* the energy states generated by the impurities must be located at the energy bands edges; and at last *e)* the absorbance of visible radiation must be enough to generate the necessary amount of charge carriers to produce the $\text{HO}^\bullet$ radicals.

To tune the optical and electronic properties of the TiO_2 , based upon these criteria, the doping with two sets of atoms was performed: the main group elements C, N, S, and F and the transition metals Co, Fe, Ni, Pd, and Pt. The calculations were done using the solid state calculations – obtaining the electronic density of states and band structures – and using density functional theory – for the electronic and geometric description of the systems.

C- TiO_2 and S- TiO_2 systems, within the first set, and Pd- TiO_2 and Pt- TiO_2 , within the second, enhance the TiO_2 photocatalytic properties. These system generate the least amount of unoccupied states within the energy band gap of the materials – both transition metals generate electronic states in the boundaries of the valence and conduction band and do not reduce the charge carrier mobility. Oxygen vacancies fill the empty states of the dopants and shift them towards to the valence band, “cleaning” the gap and reducing the recombination sites.

Finally, the codoping of TiO_2 was done using the best candidates of both element sets. The Pt-C- TiO_2 codoped system is the most efficient according to the described rules. This codoped material introduces occupied states at the valence band edge, moreover in the (101) surface, the only unoccupied state of the dopant is mixed with the surface unoccupied TiO_2 states.

Resumen

En este trabajo se estudian las propiedades físicas y químicas del catalizador y los reactivos involucrados en la degradación del colorante anaranjado ácido 7, con el fin de proponer nuevos materiales fotocatalíticos que sean activos y eficientes utilizando la radiación del sol.

En la primera parte se presentan los diferentes argumentos que han contribuido a crear los criterios de selección de los fotocatalizadores, estos criterios son: *a)* los materiales propuestos deben tener un potencial de oxidación similar al TiO_2 ; *b)* los portadores de carga deben estar en los sitios reactivos; *c)* la movilidad de los portadores de carga juega un papel importante en la reacción; *d)* los estados energéticos generados por las impurezas deben ubicarse en los bordes de la bandas de conducción y de valencia; y por último, *e)* la absorbancia de radiación en la región visible debe ser alta para generar la cantidad necesaria de portadores de carga que permitan la formación de los radicales $\text{HO}^\bullet$.

Para ajustar las propiedades ópticas y electrónicas del TiO_2 , basándonos en estos criterios, se realizó el dopaje con dos grupos de átomos: los elementos del grupo principal C, N, S y F; y los metales de transición Co, Fe, Ni, Pd y Pt. Se utilizó la física del estado sólido para la descripción de los materiales – generando densidades de estados y estructuras de bandas electrónicas – y la teoría del funcional de la densidad para la descripción electrónica y geométrica de los sistemas.

Los sistemas C- TiO_2 y S- TiO_2 , dentro del primer grupo, y el Pt- TiO_2 y Pd- TiO_2 , en el segundo, mejoran las propiedades fotocatalíticas del TiO_2 . Estos generan la menor cantidad de estados desocupados dentro de la brecha de energía prohibida del material – los metales de transición generan los estados electrónicos en los bordes de ambas bandas y no reducen la movilidad de los portadores de carga. Las vacancias de oxígeno llenan los estados desocupados del dopante y los recorren hacia la banda de valencia “limpiando” la brecha y reduciendo los sitios de recombinación.

Por último, se realizó el codopaje del TiO_2 , utilizando los mejores candidatos de ambos grupos de elementos. El sistema codopado Pt-C- TiO_2 es el sistema más eficiente siguiendo las reglas antes descritas, introduce estados ocupados en el borde de la banda de valencia, además, en la superficie (101), el único estado desocupado de los dopantes se mezcla con los orbitales desocupados de los Ti superficiales.

Contenido

Introducción.....	1
1. Antecedentes experimentales	5
1.1 Fotocatálisis	6
1.2 TiO_2 dopado con metales de transición	8
1.3 TiO_2 dopado con elementos del grupo principal	11
2. Estado del arte de la estructura electrónica del TiO_2 dopado	13
2.1 Estructura electrónica del TiO_2 dopado con elementos metálicos.....	13
2.2 Estructura electrónica del TiO_2 dopado con elementos del grupo principal.....	15
3. Estrategia de investigación	18
4. Metodología computacional.....	19
4.1 Metodología para el diseño de fotocatalizadores de TiO_2	19
4.2 Metodología computacional para el estudio del mecanismo de degradación del colorante AA7.....	21
5. Resultados	23
5.1 Selección del funcional para representar al colorante AA7	23
5.2 Estructura electrónica y geométrica del colorante AA7.....	26
5.3 Selección entre tautómeros para el mecanismo de degradación	28
5.4 Dióxido de titanio puro.....	29
5.5 Adsorción del colorante AA7 a la superficie TiO_2 (101)	31
5.6 Mecanismo de degradación del AA7.....	33
5.7 TiO_2 dopado con EGP	36
5.7.1 TiO_2 dopado con carbono	36
5.7.2 TiO_2 dopado con nitrógeno	37
5.7.3 TiO_2 dopado con flúor	39
5.7.4 TiO_2 dopado con azufre	40
5.7.5 Vacancias de oxígeno en la superficie de TiO_2 (101)	42
5.7.6 Respuesta óptica en la región visible del TiO_2 (101) dopado con EGP	44
5.7.7 Discusión de los resultados TiO_2 dopado con elementos orgánicos	46
5.8 TiO_2 dopado con MT	47
5.8.1 TiO_2 en volumen dopado con MT	47
5.8.2 Superficie TiO_2 (101) dopada con MT	54
5.8.3 Respuesta óptica en la región visible del TiO_2 dopado con MT.....	57
5.8.4 Discusión de los resultados TiO_2 dopado con MT	60

5.9	TiO ₂ codopado con MT y EGP	61
5.9.1	TiO ₂ codopado con MT y EGP en volumen.....	62
5.9.2	Superficie de TiO ₂ (101) codopado con MT y EGP.....	65
5.9.3	Discusión de resultados del TiO ₂ codopado con MT y EGP	67
Conclusiones		71
Perspectivas		73
Apéndice A.....		75
A.1	Teoría de Funcionales de la Densidad.....	75
A.2	Primer Teorema de Hohenberg y Kohn	76
A.3	Densidad de pares.....	77
A.4	Segundo teorema de Hohenberg y Kohn	79
A.5	La aproximación de Kohn–Sham	79
Apéndice B		81
B.1	El método U de Hubbard para Estructura de Bandas	81
B.2	Hamiltoniano de Potencial U-Hubbard para estructuras de bandas.....	81
B.3	Efecto del HU-BS en la estructura de bandas del TiO ₂	83
Apéndice C		85
C.1	Propiedades ópticas	85
Apéndice D.....		87
D.1	Frecuencias de vibración de los tautómeros de los derivados del colorante AA7	87
Apéndice E		93
E.1	Estructura electrónica del TiO ₂ anatasa dopado con Pd y Pt calculado con el funcional HSE06	93
Referencias.....		95
Publicaciones en revistas indexadas.		105

Glosario de abreviaturas

AA7	Anaranjado ácido 7.	LUMO	Orbital molecular desocupado de menor energía.
CAS.....	Espacio activo completo.	MBC	Mínimo de la banda de conducción.
CI	Interacción de configuraciones.	MBV	Máximo de la banda de valencia.
DB 14	Azul directo 14.	MCSCF ...	Campo de auto-consistencia multi-configuracional.
DFT	Teoría de funcionales de la densidad.	MT	Metales de transición.
DMS	Semiconductores magnéticos con impurezas diluidas.	POA	Procesos de oxidación avanzada.
DOS	Densidad de estados.	PCM	Modelo continuo polarizable
EGP	Elementos del grupo principal.	SO	Espín órbita.
ERD	Espectro de reflectancia difusa.	TDDFT ..	Teoría de funcionales de la densidad dependiente del tiempo.
GGA	Aproximación de gradiente generalizado.	TS.....	Estado de transición.
HOMO....	Orbital molecular ocupado de mayor energía.	UV-Vis	Ultravioleta-visible.
HT.....	Transferencia de hidrógeno.	VO	Vacancia de oxígeno.
IRC	Coordenada de reacción intrínseca.	XPS	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.
LDA	Aproximación local de la densidad.		

Introducción

Pero dime, ¿Quiénes son ellos, esos vagabundos, un poco más fugaces aún que nosotros, a los que desde muy pronto, de manera imperiosa, retuerce como a ropa – para quién, por amor a quién – una voluntad nunca satisfecha?

Rainer Maria Rilke. Fragmento de la Quinta Elegía del Duino.

Los beneficios sociales que ha traído el crecimiento acelerado de la industria – la calidad de vida y la reducción del tiempo de trabajo – vienen acompañados del consumo exacerbado de recursos naturales, del desecho de los productos secundarios debido a su transformación (contaminantes) y finalmente de la basura en que se convierten los productos al cumplir su vida útil.

La tasa de generación de residuos ha aumentado de manera alarmante en las últimas décadas, ya que la vida útil de los productos se ha reducido intencionalmente. Si miramos detenidamente, las grandes industrias se han dedicado a maximizar sus ganancias a expensas de la salud, la desintegración del tejido social y el deterioro del medio ambiente, todo bajo dos premisas: que los recursos naturales tienen una capacidad de recuperación mayor a la explotación que sufren y que la producción (o mejor dicho la sobreproducción) de artículos genera mayor capital para todos y cada uno de los participantes en este sistema económico. Es claro que el “cada uno” al que se refieren es una cantidad mucho más pequeña al “todos”, que son la mayoría que no incrementa en absoluto su capital.

Regresar a un estado en el cual los procesos productivos sean artesanales y cada comunidad sea auto sustentable es muy difícil, se necesitaría una enorme fuerza de voluntad para dejar de desear lo que hoy en día obtenemos de la industria. Si bien la solución a los problemas de la producción industrial no solo se encuentra en la esfera de lo técnico, sino también en todas las demás esferas del conocimiento, como en la filosofía y en la política; la necesidad de productos básicos seguirá siendo satisfecha por la producción a gran escala, no como la conocemos actualmente, sino administrada y dirigida de manera diferente.

Por lo tanto, el desarrollo de tecnología que mejore las eficiencias tanto de producción como de tratamiento de los residuos, es una de las áreas indispensables para nuestro porvenir (o sobrevivir siendo sutil). Estas eficiencias no deben estar determinadas únicamente por variables económico-monetarias, sino que también deben entrar en juego variables de sustentabilidad ambiental y de bienestar social, aparentemente incluidas en las anteriores, pero difícilmente tangibles.

En 1998, la organización mundial de la salud reportó que por cada tonelada de fibra de algodón producida, se descargan 50 m³ de desechos debidos al teñido a los efluentes por las industrias textiles [1] . Con la demanda creciente de fibras textiles, el uso de colorantes y sus desechos han aumentado de manera desproporcionada. Actualmente se estima que existen más de 100,000 tipos de colorantes disponibles en el mercado, y que la producción anual es de más de 700,000 T [2]. Simplemente para el colorante índigo, el colorante más utilizado debido al teñido de los jeans, se tiene reportado que se producen más de 50,000 T al año [3].

La industria de la moda desechable – *fast fashion industry* – se ha convertido en la segunda más contaminante, después de la industria del petróleo y sus derivados [4-7], debido a la enorme cantidad de ropa que produce para todas las estaciones del año. Las diferentes temporadas en la moda, el precio tan bajo, y el bombardeo constante de los medios de comunicación, hacen que los consumidores entren en una vorágine de compras compulsivas. La competencia entre los grandes distribuidores, fuerzan a que los fabricantes bajen sus precios para obtener los contratos de producción. Para hacer competitivos los precios de sus productos, los fabricantes sacrifican salarios, automatizan los procesos (reduciendo el número de trabajadores) y reducen los costos en la línea de producción (teñido, lavado, secado) [8]. Como no pueden disminuir significativamente los costos en los procesos que ponen en peligro la calidad de la ropa – dejarían de obtener contratos de estos clientes tan preocupados por la calidad – los procesos sacrificados, en la mayoría de los casos, son los del tratamiento de sus residuos.

Los mayores fabricantes de textiles en el mundo se encuentran en países en desarrollo donde los salarios son bajos y las leyes para el cuidado del medio ambiente son flexibles: Bulgaria, Bangladesh, Costa Rica, China, India, Pakistán, México, Vietnam y Uzbekistán [9]. La mayoría de los desechos de colorantes no son tratados, ya que el costo de instalación y operación de una planta de tratamiento de aguas eleva en demasía el costo de producción.

En 2007 F. J. Daniel reportó como *“docenas de industrias textiles algunas de las cuales ponen los toques finales a los jeans para exportar, descargan un coctel de blanqueadores, colorantes y detergentes al valle de Tehuacán México, sin ningún control gubernamental”* [10].

Sumado al problema de la producción de textiles se encuentra el tratamiento de los excedentes finales de esta industria, es decir ropa o telas que no se venden. Los países “desarrollados” desechan grandes cantidades de ropa sin ser utilizada jamás; con cada cambio de temporada los distribuidores regresan toneladas de ropa para ser tratada o reciclada a los mismos países que la produjeron. Esta ropa “basura” se rompe y se hace jirones por trabajadores utilizando sierras y tijeras, lo que ocasiona que el contacto directo entre los obreros y los colorantes sea por tiempos prolongados, aún mayores que en el caso de la producción de la ropa. Los artículos finales son estopas, franelas de baja calidad y aislantes térmicos o acústicos [11].

Los colorantes textiles son químicamente estables y resistentes a la degradación que provoca el sol, el agua y los detergentes. Estas propiedades son resultado de la exigencia a la no decoloración y la flexibilidad que deben presentar los colorantes ante la gran variedad de aplicaciones. La estabilidad química resulta en un problema al momento del tratamiento de los residuos, debido a que muchos contienen grupos aromáticos los cuales se encuentran entre los más difíciles de eliminar [12].

Los colorantes tipo azo contienen el grupo funcional $R-N=N-R'$, donde R y R' son grupos aromáticos con diferentes sustituyentes (inclusive biciclo y triciclo bencenos). El color de los compuestos tipo azo resulta de la deslocalización de los orbitales π de los grupos aromáticos, lo que da lugar a la absorción de luz en la región visible del espectro electromagnético [12]; el intercambio de los grupos sustituyentes en estas moléculas genera una gran variedad de colorantes azo. Este tipo de colorantes son los más usados para teñir las fibras de algodón y representan el 70% de la producción total de colorantes [13].

Los efectos de los colorantes que se encuentran en los efluentes van desde simples problemas estéticos en los cuerpos de agua [14], la reducción de la eficiencia de otros procesos de purificación debido a la toxicidad (matan los agentes microbianos de las plantas de tratamiento residual); y llegan hasta el daño a la salud de los seres vivos: inhiben el desarrollo de las algas marinas y demás biodiversidad, y pueden generar enfermedades crónicas en los humanos si se está expuesto a los colorantes por un periodo prolongado [15, 16]. Las más altas tasas de toxicidad se encuentran entre los colorantes tipo azo [17, 18].

T. Platzek y colaboradores encontraron que las bacterias *staphylococci* y *micrococci*, al estar en contacto con el colorante azo azul directo 14 (DB 14), producen a la amina 3,3'-dimetilbencidina (o-toluidina) [19], quien es promotora del cáncer de vejiga [20]. Estas bacterias están presentes de manera importante en la microflora de la piel de los humanos y de las ratas. Después de un tratamiento cutáneo, la piel de las ratas fija y absorbe al colorante DB 14, con lo que T. Platzek *et al.*, concluyen que es muy probable que la piel humana muestre el mismo comportamiento, lo que desencadenaría la generación de la o-toluidina [19]. M. Oplatowska *et al.*, reportaron que la exposición al verde brillante implica riesgo de cáncer [21]. El colorante se absorbe y se acumula subcutáneamente generando tumores en las ratas. Para determinar el grado y el tiempo de exposición que se requiere para generar patologías, expusieron un modelo de piel humana – piel neonatal porcina *in vitro* – a trozos de papel teñidos con el colorante. Se detectó la migración del colorante del papel hacia la piel, con una acumulación importante, en un periodo de 30 a 300s. Además, se ha reportado que los colorantes sudan azo inhiben el crecimiento de las células de algunas bacterias que se encuentran en la flora intestinal, inclusive a bajas concentraciones [22].

Una de las alternativas para eliminar los colorantes de las aguas residuales de manera eficiente son los procesos de oxidación avanzados (POA). Los POA representan una alternativa, relativamente nueva, para la degradación de colorantes orgánicos en las aguas residuales, sin generar residuos contaminantes. Los POA están basados en la producción química, fotoquímica, electrolítica y fotocatalítica de los radicales $\text{HO}^\bullet$ y $\text{O}_2^{\bullet-}$. Estas especies son altamente oxidantes, por lo que causan una serie de reacciones que rompen las moléculas orgánicas en productos pequeños inocuos [23]. El TiO_2 es el compuesto más utilizado en los POA debido a su alta estabilidad química, resistencia térmica y, por último, a que el potencial de oxidación es suficiente para formar a los radicales $\text{HO}^\bullet$ a partir de la lisis del H_2O o del H_2O_2 , sin embargo su utilización es reducida debido a que aún no se alcanzan las cotas de degradación de colorantes necesarias para su uso masivo.

En este trabajo se presenta un estudio teórico de los diferentes factores que modifican la degradación del colorante AA7. En la primera parte, se estudia el mecanismo de degradación del colorante AA7 vía el ataque de radicales $\text{HO}^\bullet$. En la segunda se estudia los factores electrónicos que benefician la formación de radicales libres, para esto realizamos el dopaje del TiO_2 con elementos del grupo principal, metales de transición, y por último un codopaje con los mejores de cada conjunto de elementos.

1. Antecedentes experimentales

“[...] por lo tanto, las descripciones históricas son necesariamente ordenadas por el estado actual de conocimiento, ellas se incrementan con cada transformación y nunca cesan, a su vez, de romper con ellas mismas”

Michel Foucault. La Arqueología del Saber.

La contaminación del agua producida por el desecho de colorantes es menor respecto de la contaminación provocada por los demás desechos orgánicos. Sin embargo, la presencia de los colorantes inclusive en pequeñas concentraciones es más dañina, ya que sus propiedades fotoluminiscentes hacen que absorba luz que es necesaria para los organismos en los cuerpos de agua y además causa afecciones en la salud de los seres humanos. La mayoría de los sistemas de tratamiento municipales dependen de procesos biológicos que resultan eficientes para la remoción de los desechos orgánicos y algunos colorantes, pero nulos en la eliminación de colorantes tóxicos [24]. Existen distintos procesos para la remoción de los colorantes y pueden ser clasificados a grandes rasgos en: tratamientos físicos, biológicos y químicos.

Los tratamientos físicos separan los colorantes de las aguas de desecho utilizando principalmente los procesos de adsorción, filtración y decantación [25]. El principal problema en estos procesos es que no resuelven de manera definitiva los desechos de los colorantes, los separan del caudal, pero aún quedan almacenados en contenedores. La adsorción utiliza muchas veces como adsorbente materiales de residuo de las industrias [26], residuos de aserraderos y desechos orgánicos [27, 28], sin embargo la mayoría de las veces la incineración es el destino final de los adsorbentes junto con el colorante.

Los tratamientos biológicos ofrecen una solución al problema de almacenamiento que surge en el proceso anterior. Los microorganismos involucrados en estos procesos utilizan como fuente de carbono (de energía) a los contaminantes [29]. El problema aquí es que los colorantes tipo azo son tóxicos para muchas bacterias que se utilizan en las plantas de tratamiento de agua [30]. Además, las condiciones del medio deben ser suaves para que los microorganismos presenten buenas eficiencias (temperatura y presión ambiente con una acidez cercana a la del agua [31]). Los efluentes de la industria llegan a tener temperaturas superiores a los 330 K y un pH de 4. No obstante, se han reportado cultivos de microorganismos capaces de resistir estas condiciones, y se espera que en un futuro se logre el aislamiento de cultivos (hongos o bacterias) termotolerables y resistentes a un amplio espectro de acidez [29].

Por último, los tratamientos químicos tratan la degradación del colorante, a través de reacciones químicas, para formar compuestos que no sean tan agresivos con la biodiversidad y el medio ambiente. Estas reacciones tienen como actores principales a los radicales libres, los cuales deben ser generados a través de un proceso catalítico, ya que no se encuentran de forma natural. Uno de los procesos más importantes es el Fenton [32], el cual engloba una serie de reacciones entre peróxidos y iones de hierro para formar las especies reactivas. Sin embargo el proceso Fenton tiene una baja eficiencia debido a que los iones se desactivan rápidamente y forman lodos de precipitado que son tóxicos [33, 34].

1.1 Fotocatálisis

Al fenómeno químico en el cual la velocidad de reacción, entre productos y reactivos, se ve modificada por la interacción de la luz con un catalizador se le llama fotocatálisis. En esta reacción el catalizador es un material semiconductor que se activa con los fotones para interactuar con especies como el agua o el peróxido – presentes en el medio de reacción – y formando especies altamente reactivas ($\text{HO}^\bullet$, H^+).

El TiO_2 es el semiconductor más empleado como fotocatalizador, este había sido utilizado comúnmente como pigmento blanco. La titania – que engloba a las tres fases cristalinas del TiO_2 : anatasa, bruquita y rutilo – es abundante en la naturaleza lo cual la hace económica, y además es “químicamente estable”. Los polvos de titania no absorben luz visible, de aquí su color blanco, a pesar de ello, tanto los pigmentos como los colorantes que contienen TiO_2 , no ofrecen la resistencia a la decoloración requerida en textiles ni la adherencia necesaria en las pinturas, cuando se encuentran expuestos a la luz del sol [35]. Esta inestabilidad se debe a que la luz ultra violeta ($>3 \text{ eV}$) activa a la titania generando especies reactivas.

En los años 70's A. Fujishima comenzó su investigación de la fotoelectrólisis del agua usando electrodos semiconductores de TiO_2 . Escogió este semiconductor debido a que es resistente a ataques químicos, requisito del que dependía debido a la naturaleza reactiva de las soluciones electrolíticas utilizadas. Hashimoto, Irie y Fujishima reportaron: *“Cuando la superficie de TiO_2 es irradiada con luz de longitud de onda cercana al ultravioleta (3.0 eV), la corriente fluye desde el contra electrodo de platino hacia el de titania a través del circuito externo. La dirección de la corriente revela que la reacción de oxidación ocurre en el electrodo de TiO_2 , mientras que la de reducción en el electrodo de Pt”* [35]. Con este arreglo mostró que se podía descomponer el agua en H_2 y O_2 sin la aplicación de un voltaje externo.

En las reacciones anteriores e^- y TiO_2^+ (que también se conoce como hueco h^+) representan a los portadores de carga, electrones y huecos, generados por la excitación fotónica de los electrones de la banda de valencia hacia la banda de conducción. En esta reacción fotocatalítica las moléculas de agua fluyen hacia el ánodo guiados por la carga parcial negativa del oxígeno, los huecos h^+ generados por los fotones interactúan con este par de electrones lo que provoca la ruptura del enlace entre los átomos de hidrógeno y el átomo de oxígeno (lisis). Los electrones fluyen a través del alambre que conecta los electrodos ocasionando la formación de O_2 y la generación de las especies H^+ . El flujo de electrones llega al cátodo, el cual atrae los cationes H^+ mediante fuerzas electrostáticas. El cátodo les brinda los electrones necesarios a los protones del H para formar la molécula H_2 .

A pesar del boom en el siglo pasado, la fotoelectrólisis, aún hoy en día, no es rentable a nivel industrial; el alto costo de producción y la baja estabilidad de los electrodos – de aquellos que presentan mayores índices de eficiencia – dificultan su implementación [35]. Para que esta técnica se pueda comercializar, la eficiencia de producción de H_2 debe estar por arriba del 16% respecto de la energía solar recibida, desafortunadamente los electrodos que son estables en soluciones acuosas no ofrecen estas eficiencias [36].

En un intento por mejorar las eficiencias de producción de hidrógeno, empleando electrodos estables, se utilizaron polvos de TiO_2 dopados con Pt, así el electrodo y el contra electrodo se encontrarían en el mismo material. Aquí se reproduciría la celda electroquímica a nivel microscópico, por un lado, el TiO_2 generaría los portadores de carga, por el otro el Pt atraparía los e^- para formar hidrógeno molecular. El problema fue que experimentalmente se obtenían muy bajas eficiencias, inclusive menores a las obtenidas con la de la celda electrolítica normal. La explicación es que los productos de la reacción se recombinan a través de su reacción inversa, los sitios de producción del H_2 se encuentran muy cercanos a los de la lisis del H_2O , lo cual hace que se recombinen o que se formen especies H_2O_2 .

Una solución propuesta al problema de la recombinación fue añadir al TiO_2 compuestos orgánicos que permitieran separar los sitios de formación de H_2 – los átomos de Pt – y los de la lisis, capturando de manera localizada a los e^- . Y en efecto se obtuvieron mejores eficiencias de producción, sin embargo, observaron que los compuestos orgánicos encargados de separar la carga se oxidaban hasta formar CO_2 [37]. A pesar del incremento en la eficiencia, el TiO_2 solo es activo en la región UV, que es solamente el 3% de la radiación solar. Por lo tanto, la fotoelectrólisis del agua, actualmente no es atractiva usando solo TiO_2 . Para obtener portadores de carga con mayor longitud de onda se han utilizado otros semiconductores con brechas de energía prohibida más bajas como el Fe_2O_3 , CdS y CdSe, pero su eficiencia y estabilidad están muy por debajo de las alcanzadas con el TiO_2 [38].

En los años ochenta la investigación dio un giro, y en lugar de utilizar la fotocatalisis para generar H₂, se usó para la degradación de compuestos orgánicos altamente estables, como fármacos, pesticidas y colorantes [39]. Para la remoción de estos contaminantes ya no es necesaria la platinización de los polvos de TiO₂, y tanto los sitios de reducción como los de oxidación se encuentran en la superficie. El mecanismo de reacción que sucede es el siguiente:

Para el caso de la degradación de colorantes, este método es muy importante ya que descompone a los colorantes tóxicos hasta la mineralización, descartando el problema de compuestos secundarios carcinogénicos. Otro punto a favor es que se puede utilizar en medios acuosos, con temperaturas altas y pH ácidos, ideal para efluentes industriales.

1.2 TiO₂ dopado con metales de transición

La luz UV representa solo el 3% de la radiación solar, por lo que la eficiencia para generar portadores de carga en el TiO₂ es baja. En el laboratorio la eficiencia se mejora irradiando luz UV desde una lámpara. Sin embargo, para que esta tecnología pueda ser aplicada a escala industrial, la implementación del proceso no debe incrementar significativamente los costos de operación y aún más importante, no debe elevar el consumo energético ya que repercutiría en el medio ambiente. Una opción para activar la titania es disminuir la energía necesaria para generar los portadores de carga, con esto se espera conservar la estabilidad química del catalizador y hacerlo activo en la región visible del espectro electromagnético.

Un material semiconductor presenta una banda de valencia – estados ocupados por electrones –, una banda de conducción – estados desocupados – y la brecha entre estas bandas de energía, la cual es una zona de ausencia de estados debido a la naturaleza de los elementos del sistema, que en este trabajo llamaremos simplemente brecha o brecha de energía (en inglés se le conoce como *energy band gap*). La energía que se requiere para promover electrones de la banda de valencia a la de conducción depende de las propiedades de los semiconductores. Cuando los fotones, con cierta longitud de onda, interactúan con el semiconductor y su energía es mayor o igual al ancho de la brecha de energía, se promueven los electrones a la banda de conducción, generando los portadores de carga e⁻ y h⁺ como lo ilustra la Fig. 1.1.

Figura 1.1 Esquema de la generación de los portadores de carga e^- y h^+ durante el proceso fotocatalítico.

En el caso de la titania se requiere una energía de entre 3.0 y 3.2 eV [40] (dependiendo de la fase y la combinación entre estas en el material), equivalente a la longitud de onda de la luz ultravioleta. Una alternativa para disminuir la energía de formación de los portadores es generar escalones o reducir el ancho de la brecha de energía, es decir, generar estados dentro de la brecha. Si los estados generados dentro de la brecha se encuentran ocupados, los electrones “brincarán” con una menor energía de excitación hacia la banda de conducción generando los portadores de carga. Cuando los estados generados en la brecha están desocupados, los electrones de la banda de valencia tendrán estados disponibles para ocupar, pero requiriendo menos energía. La Fig. 1.2 ilustra la generación de los diferentes estados dentro de la brecha de energía.

Figura 1.2 Representación de los estados generados por impurezas dentro de la brecha de energía. Las siglas BV y BC corresponden a la banda de valencia y a la banda de conducción.

Los escalones pueden ser inducidos a través del dopaje – intersticial o por sustitución – de un elemento al sistema, la diferencia de electrones, el radio atómico y las propiedades intrínsecas de los átomos dopantes influirán en la generación y localización de los nuevos estados dentro de la estructura de bandas electrónica. Otra forma de generar estados dentro de la brecha – en particular para el TiO_2 – es a través de las vacancias de oxígeno. El déficit de oxígenos hace que los átomos de Ti^{4+} cambien su estado de oxidación a Ti^{3+} lo que genera estados ocupados cerca de la banda de conducción [41]. Sin embargo, aunque se reduce la energía para formar a los portadores de carga, estos adolecen del tiempo de vida suficiente para llegar del volumen a sitios superficiales y reaccionar con las especies [42].

Para modificar las propiedades electrónicas de la titania, se ha sustituido al Ti del material por metales de transición (MT). Los orbitales d de los MT se pueden traslapar con los orbitales $3d$ del Ti generando estados en la banda de conducción; aunque por otro lado también pueden quedar altamente localizados dentro de la brecha de energía, actuando como trampas de los portadores de carga. Estos estados aumentan el tiempo de vida de los portadores fotogenerados, sin embargo, obstaculizan la difusión de los portadores en el material.

K. Wilke y H. Breuer introdujeron iones de Cr y Mo en la matriz de titania y observaron una disminución en la brecha de energía de 3.2 eV a 2.8 y 2.0 eV, respectivamente. Encontraron que los iones Cr^{3+} y Mo^{5+} inmersos en la matriz son los responsables del desplazamiento hacia la luz roja en el espectro UV-Vis [42]. No obstante D. Dvoranová y colaboradores reportaron que al dopar al TiO_2 con Cr, Mn y Co, se reduce la generación de las especies $\text{HO}^\bullet$ a pesar del desplazamiento hacia la luz roja en el espectro UV-Vis [43]. H. Tahiri *et al.*, concluyeron que en el dopaje con Cr de TiO_2 , los iones dopantes actúan como sitios de recombinación [44].

El Fe es uno de los elementos más utilizados como catalizador (p. ej. en el proceso Fenton) debido a su abundancia y a la multiplicidad de estados de oxidación que presenta, haciéndolo un material reactivo. Tong *et al.*, encontraron un corrimiento hacia la región visible del espectro UV-Vis al dopar con Fe el TiO_2 , como se muestra en la Fig. 1.3 [45]. Los iones Fe^{3+} sustituyen a los iones Ti^{4+} , y a bajas concentraciones, los huecos h^+ fotogenerados quedan atrapados formando especies Fe^{4+} . Estas especies, si se encuentran en la superficie, reaccionan con las moléculas de H_2O_2 adsorbidas formando los radicales $\text{HO}^\bullet$ y aumentando la eficiencia fotocatalítica del TiO_2 en la región visible [46].

La sustitución del Ti por Fe genera estados $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ que se localizan encima de la banda de valencia y estados $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ que se ubican debajo de la banda de conducción. Estos estados actúan como trampas de huecos y electrones inhibiendo su recombinación [47]. Además los estados Fe^{3+} absorben fotones con una longitud de onda de 400 nm [46]. Cuando los niveles de dopaje son altos se corre el riesgo de una reestructuración del material debido a la formación del compuesto Fe_2O_3 , y a que los agregados de Fe sirvan como sitios de recombinación.

B. Xin *et al.*, reportaron que al dopar con Ag al TiO_2 , el dopante se introduce en diferentes sitios del material. Puede estar inmerso en la matriz (de manera sustitucional o intersticial), en la superficie en forma de cúmulos o en forma de Ag_2O . Concluyeron que las partículas difundidas y los cúmulos del ion dopante actúan como trampas para los portadores de carga foto-inducidos. En este caso, en contraste con los metales Cr, Mn y Co, los cúmulos se encuentran depositados en sitios reactivos lo que mejora las propiedades fotocatalíticas del material en la región visible [48]

Figura 1.3 Espectro de absorción UV-Vis para el TiO_2 puro y dopado con Fe (Fe-TiO_2). Se muestran las señales para las concentraciones de Fe (0.4, 0.2 y 0.1%) en la matriz de TiO_2 [47].

X. Z. Li y F. B. Li estudiaron el dopaje de Au en el TiO_2 , reportaron un aumento en la actividad fotocatalítica con una concentración del 5% mol del dopante. A esta concentración están presentes los estados de oxidación Au^{1+} , Au^{3+} y Au^0 . Concluyen que el Au^0 se encuentra altamente disperso en la superficie y sirve para atrapar los portadores de carga, mientras las especies Au^{1+} y Au^{3+} introducen estados dentro de la brecha de energía electrónica disminuyendo la energía de excitación de los electrones [49].

1.3 TiO_2 dopado con elementos del grupo principal

En el año 2005 Asahi, Morikawa, Ohwaki, Aoki y Taga, publicaron los resultados de dopar al TiO_2 con elementos orgánicos para mejorar la actividad fotocatalítica de la titanía en la degradación de colorantes. Este artículo es un parteaguas en la fotocatálisis [50]. Asahi y colaboradores establecieron las características que deben tener los materiales de TiO_2 modificados para ser fotocatalíticamente activos en la región visible. Estos materiales deben cumplir con tres condiciones: *i)* los dopantes deben introducir estados en la brecha de energía del TiO_2 para absorber luz visible; *ii)* el mínimo de la banda de conducción (MBC), incluyendo los estados introducidos por los dopantes, se deben localizar en la misma región que el MBC del TiO_2 puro para garantizar la activación de las especies $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$; *iii)* los orbitales introducidos en la brecha deben estar lo suficientemente traslapados con los orbitales del TiO_2 para que los portadores de carga se difundan hacia sitios reactivos [50].

Usando estos puntos como guía, Asahi y colaboradores estudiaron teóricamente el dopaje sustitucional de O por C, N, F, P y S. Reportaron que el N, el C y el S generan estados cerca de la banda de valencia; sin embargo, excluyen al C por introducir además estados en la mitad de la brecha y al S por tener una alta energía de formación. Por último, utilizando películas delgadas

de TiO_2 dopando con N observaron que este material absorbe considerablemente la radiación de luz en la región visible y que hay un incremento en la actividad catalítica del material, lo cual atribuyen a la aparición de los estados $2p$ de N en el borde de la banda de valencia del TiO_2 [50].

X. Chen y C. Burda estudiaron experimentalmente al TiO_2 dopado con C, N y S. Reportaron que todos los compuestos sintetizados introducen estados adicionales encima del máximo de la banda de valencia (MBV). Estos estados son atribuidos a los orbitales $2p$ de los dopantes. El corrimiento del espectro UV-Vis hacia la región visible tiene una relación directa con los estados electrónicos generados por la acción del dopaje, siendo el N- TiO_2 el que mayor absorción de luz visible presenta [51].

S. Khan, M. Al-Shahry y W. Ingler estudiaron los efectos que tienen los métodos de síntesis, por pirólisis en flama y horno tubular eléctrico, en la eficiencia fotocatalítica del TiO_2 dopado con C. Reportaron que la síntesis vía pirólisis en flama presenta mejores rendimientos en la lisis del H_2O y que reduce la brecha de energía de 3.2 eV a 2.32 eV, esto debido a que vía pirólisis se logran obtener una mezcla de fases (anatasa y rutilo) en el material. Por último, reportaron que la eficiencia de fotoconversión no decrece inclusive después de 6 meses de probar el material [52]. X. Tang y D. Li reportaron los resultados de dopar con S a los nanotubos de TiO_2 , con una longitud promedio de 36 μm . Confirmaron, vía XPS, la sustitución de los átomos de O por los de S, y observaron, con la espectroscopia UV-Vis, que existe un corrimiento en el borde de absorción de radiación de 400 a 650 nm, el cual atribuyen a que los estados $3p$ del S se mezclan con el MBV reduciendo la brecha de energía [53].

Los métodos de síntesis como el sputtering y la pirólisis en flama son costosos y no se obtiene una cantidad suficiente de material. Una alternativa es utilizar elementos halógenos, ya que existen métodos de síntesis en solución que presentan buenas eficiencias y costos relativamente bajos [54]. El flúor es el halógeno que presenta más reactividad química y por lo tanto es difícil controlar la estructura de los materiales que lo tienen como componente. D. Li *et al.*, encontraron, vía XPS, que hay una cantidad importante de iones de F sustituyendo al O en la red de TiO_2 [55], sin embargo, N. Todorova *et al.*, reportaron que en esta síntesis se encuentran agregados de F_2 , TiF_4 y iones F^- adsorbidos en la superficie [56]. A. Hattori y colaboradores encontraron que los iones de F^- reducen la tasa de recombinación de los portadores de carga, pero inducen vacancias de oxígenos que desplazan el MBC hacia la banda de valencia reduciendo el potencial de oxidación provocando que no se reduzcan las especies $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ [57]. El F- TiO_2 no absorbe radiación visible; a pesar de esto, se ha reportado que el TiO_2 dopado con F tiene actividad catalítica bajo la luz visible. Se especula que la actividad se debe o bien a que los iones F^- estimulan la concentración de las vacancias de oxígeno generando especies Ti^{3+} o a que se aglomeran especies HF en la superficie, lo cual modifica la acidez y mejora la absorción de las especies reactivas, provocando un incremento en la formación de radicales libres [54, 58].

2. Estado del arte de la estructura electrónica del TiO_2 dopado

“Nosotros solo pedimos un poco de orden para protegernos del caos. Nada es más doloroso que un pensamiento que huye así mismo, que las ideas que desaparecen recién nacidas, ya listas para el olvido”

Gilles Deleuze y Felix Guattari. ¿Qué es la Filosofía?

2.1 Estructura electrónica del TiO_2 dopado con elementos metálicos

Aunque para el año 2002 las propiedades ópticas y electroquímicas del TiO_2 dopado con MT ya se habían estudiado intensamente, aun no se reportaba una descripción concisa de la respuesta a la luz visible del material, la falta de información sobre la estructura electrónica del material limitaba la interpretación de los resultados. Los primeros descriptores utilizados para dilucidar la estructura atómica fueron resultados de cálculos que usaban como modelo la aproximación de cúmulo y usando orbitales moleculares – a nivel Hartree-Fock o Möller Plesset –. Sin embargo este tipo de cálculos no llevó a una conclusión unificada acerca de los efectos de los estados electrónicos del dopante, las estructuras electrónicas de los sólidos con impurezas eran muy difíciles de analizar, y aún más cuando se utilizaba el modelo de cúmulo; la influencia de los enlaces que quedaban sin utilizar, pertenecientes a los átomos en las fronteras, llevaban a soluciones geométricas que se alejaban de los datos experimentales [59].

M. Park, S. Kwon y B. Min estudiaron la estructura electrónica del TiO_2 dopado con Co utilizando LDA y la LDA+U+SO, este último para incorporar los efectos de la correlación y del acoplamiento magnético entre el espín-orbita [60]. Con el parámetro $U = 3$ eV obtuvieron un valor de la brecha de energía de 4 eV, el cual está sobre estimado con respecto al valor de 3.2 eV reportado por Diebold [40]. Con la LDA el sistema Co- TiO_2 tiene una estructura electrónica semimetálica, es decir hay un estado que se encuentra parcialmente ocupado. Con la metodología LDA+U+SO se separan los estados parcialmente ocupados, lo cual cambia la estructura electrónica de semimetálica a semiconductora. Además, M. Park y colaboradores realizaron una

serie de cálculos considerando una vacancia de oxígeno para explicar la diferencia de los momentos magnéticos ($1.9 \mu_B$ experimental y $1.26 \mu_B$ teórico). Finalmente, concluyen que el estado ferromagnético es el más estable y que es más probable encontrar vacancias de oxígeno cerca del Ti que del Co, aunque las vacancias de oxígeno que se encuentran vecinas al Co son las responsables del momento magnético total [60].

Por otro lado, H. Weng *et al.*, reportaron que es más probable encontrar las vacancias de oxígeno cerca del átomo de Co, y que éstas vacancias son las responsables del ferromagnetismo en el TiO_2 [61]. L. Errico, M. Rentería y M. Weissman también estudiaron la correlación de las vacancias de oxígeno y los dopantes, pero en este caso utilizaron al TiO_2 dopado con Co, Cu, Fe, Ni y Mn. Al igual que H. Weng *et al.*, reportaron que los sitios donde las vacancias generan menos tensión a la red son los cercanos a los metales dopantes, es decir, los sistemas dopados disminuyen la energía de formación de las vacancias de oxígeno [61]. Además, observan que el magnetismo en el TiO_2 es dependiente de las vacancias de oxígeno, en acuerdo con los resultados previos [59, 60].

H. Peng *et al.*, estudiaron las estructuras electrónicas del TiO_2 anatasa dopado con Co, Cr, Fe, Ni y Mn. Utilizaron el programa VASP con la LDA para una supercelda de 48 átomos. Los metales de transición interactúan con los orbitales d del Ti localizando los estados d_{xy} y d_{xz}/d_{yz} en diferentes regiones de la estructura electrónica del semiconductor. Para los dopantes Co y Cr los estados generados están separados por el nivel de Fermi, el estado d_{xy} se encuentra totalmente ocupado mientras los otros estados se encuentran desocupados. En la sustitución por Fe y V el nivel de Fermi se ubica a la mitad del estado d_{xy} , lo que ocasiona que el sistema tenga una naturaleza semimetálica. Si se transfieren electrones al estado d_{xy} y se ocupa totalmente – por ejemplo generando vacancias de oxígeno en el material – se espera que el estado ferromagnético se estabilice. Concluyen que el V, Co y Cr presentan ferromagnetismo mientras que el Fe y el Mn solo presentan este estado en presencia de vacancias de oxígeno [62].

Los estudios donde se utiliza al Fe como dopante son contradictorios. En lo que concierne a las propiedades ópticas hay un consenso de que el dopante Fe, en la anatasa, desplaza la banda de absorción del UV-Vis hacia el color rojo. Sin embargo, el desacuerdo radica en la actividad catalítica del material, existen reportes donde el dopaje genera sitios de recombinación de los portadores de carga [63, 64] y otros en donde el dopaje mejora las eficiencias de degradación [65]. Chen *et al.*, estudiaron el sistema Fe- TiO_2 teniendo como modelo una superficie de $\text{Ti}_{24}\text{O}_{48}$ en fase anatasa con el plano (101) expuesto, además consideraron las vacancias de oxígeno removiendo un átomo de oxígeno atado al Fe. Utilizaron el método GGA+U, con $U = 8.2 \text{ eV}$ el cual ajusta la brecha de energía a 3.2 eV . Confirmaron que las impurezas benefician la creación de vacancias de oxígeno, “la baja energía de formación se explica por la compensación de carga, al sustituir una especie Ti^{4+} por una de Fe^{3+} el sistema muestra un exceso de carga, y para

garantizar la neutralidad del sistema se requiere que las vacancias de oxígeno compensen esta ganancia” [66].

K Song, X. Han y G. Shao estudiaron al TiO_2 en fase rutilo dopando con metales del periodo 4d [67]. Utilizaron un modelo con 48 átomos y el programa CASTEP con el funcional PBE-WC [68], repitieron los cálculos con el parámetro $U = 7$ eV para observar la relevancia de este parámetro en la descripción química de los sistemas. Encontraron que los átomos de Y y Cd no reducen significativamente la brecha de energía, pero – reportan – aumentan la movilidad de los huecos, conclusión a la que llegan observando la curvatura que presenta la última banda ocupada en la estructura de bandas [67]. Para el sistema Pd- TiO_2 , muestran que el dopante genera bandas con una curvatura significativa dentro de la brecha. K. Song *et al.*, muestran que al utilizar la GGA los estados ocupados generados por el dopaje de Nb se mezclan con el MBC, mientras que con GGA+U se localizan a 0.3 eV por debajo de la banda de conducción, además el parámetro U aumenta la brecha entre bandas de 2.03 a 2.73 eV. Respecto al efecto del parámetro U los autores concluyen “*A excepción de la corrección del ancho de la brecha entre bandas de energía, la corrección U de Hubbard tiene un efecto reducido en los aceptores del TiO_2 , pero mejora la descripción en las características fundamentales de los estados donadores*” [67].

2.2 Estructura electrónica del TiO_2 dopado con elementos del grupo principal

Asahi y su grupo de investigación encontraron una nueva veta en la mejora de las propiedades ópticas del TiO_2 al doparlo con N y descubrir que era activo para la degradación de compuestos orgánicos bajo la luz visible. A los sistemas de TiO_2 dopados con elementos del grupo principal se les llamó “catalizadores de segunda generación” [50].

En trabajos previos, como vimos en la Sección 1.3, se reportó que el F mejoraba las propiedades fotocatalíticas del TiO_2 y se especulaba que era debido a la presencia de especies HF en la superficie [58]. T. Yamaki *et al.*, comprobaron experimentalmente que pueden existir estructuras de TiO_2 dopadas con F sin que existan otro tipo de especies de F en el material. Además calcularon la densidad de estados (DOS) teniendo como modelo dos celdas unitarias de TiO_2 en la que sustituyeron un átomo de O por F. Reportaron que el F modifica la estructura electrónica del MBC agregando estados ocupados, estos estados difieren de los estados generados por las vacancias de oxígeno [69].

A. Czoska y su grupo de trabajo también estudiaron al sistema F- TiO_2 encontrando que el material no absorbe energía electromagnética en la región visible, y además reportan la presencia de especies Ti^{3+} , las cuales atribuyen al reemplazo del ion O^{2-} por el F^- ya que deja un electrón extra en la red. Para explicar estos hallazgos Czoska *et al.*, calcularon la estructura electrónica del

sistema con el funcional B3LYP obteniendo una brecha entre bandas de 3.9 eV, y reportan la formación de los iones Ti^{3+} por debajo del MBC [70]; estos resultados contrastan con los de Yamaki *et al.* [69], y Yang *et al.* [71], en los cuales se observan a los estados ocupados del F mezclados en la banda de valencia.

C. Di Valentin, G. Pacchioni y A. Selloni estudiaron tres especies diferentes de Ti^{3+} : las que resultan del dopaje por F, Nb y Sb; las generadas por las vacancias de oxígeno; y por último los átomos de Ti que se encuentran en sitios intersticiales. Con la GGA y utilizando el funcional PBE el electrón introducido por el átomo de F se encuentra deslocalizado en la banda de conducción. Con el funcional B3LYP existen tres soluciones: *i)* el electrón se encuentra deslocalizado sobre los estados d_{xy} del Ti, tal como con el funcional PBE; *ii)* el electrón se encuentra localizado en los átomos de Ti vecinos al F; *iii)* el electrón se encuentra localizado en átomos de Ti lejanos del F. La solución deslocalizada se encuentra a 0.01 eV de las otras dos soluciones. Utilizando el parámetro $U = 4$ eV encuentran la solución donde el electrón se localiza en los átomos de Ti vecinos a la vacancia de oxígeno, describen que entre más aumente la penalización al error de la auto-interacción ($U > 0$) se inducen las soluciones localizadas en el cristal. Por último mencionan que “*la imagen de la estructura electrónica del F-TiO₂ no es por ningún motivo clara*”, solamente se logrará una mejor descripción con espectroscopias más detalladas [72].

A inicios de la década del 2000 estaba en controversia el papel que desempeñaba el átomo de N como dopante en la anatasa. Se tenía la hipótesis de que el átomo N podía actuar como promotor de vacancias de oxígeno generando especies Ti^{3+} , o que el papel principal de los átomos de N era reducir la energía de excitación de los electrones; y por último, que el N se introducía de manera intersticial en la estructura lo cual inhibía la recombinación de los portadores de carga. Z. Lin y su grupo de investigación reportaron que el N actúa como una trampa de electrones en el sistema N-TiO₂, ya que existe un hueco atado al ión de N. La DOS que calculan ubica a los estados ocupados $2p$ del N cerca del MBV, y a los estados desocupados $2p$ del N en medio de la brecha de energía, conforme aumenta la concentración de N (mayor dopaje) los estados desocupados se mezclan en la banda de valencia aumentando la difusión de los portadores de carga, sin embargo, observan que también hay un incremento en los sitios de recombinación de los portadores (estados desocupados a la mitad de la brecha) [73].

En contraste con los resultados de Z Lin *et al.* [73], y de Lindgren *et al.* [74], Yang, Dai y Huang reportan que el sistema N-TiO₂ reduce significativamente la brecha de energía, además que el incremento en la concentración del dopante aumenta la cantidad de estados desocupados en el MBV y reduce la cantidad de sitios de recombinación del sistema, las impurezas interactúan entre sí anulando los estados desocupados a la mitad de la brecha de energía [75], estos resultados concuerdan con los espectros XPS reportados por Asahi *et al.* [50].

M. Batzill, E. Morales y U. Diebold reportaron (experimentalmente) que la concentración de estados $2p$ del N es pequeña en comparación a la de los estados $2p$ del O, y por lo tanto no afectan la absorción de luz. Argumentan que la reducción en la brecha se debe a que el ión N^{3-} es el que se encuentra presente en la red, este dona su electrón a los estados Ti^{3+} que se localizan cerca del MBC [76]. Q. Chen, C. Tang y G. Zheng, utilizando la DFT, estudiaron la interacción que existe entre dos átomos de N y del dopante con las vacancias de oxígeno, observan que el átomo de N no transfiere electrones al Ti, y que el responsable de la generación de especies Ti^{3+} es exclusivamente la vacancia de oxígeno, además el dopaje con N reduce la energía de formación de la vacancia de oxígeno, con los que se esperan altas concentraciones de estas vacancias en los sitios superficiales del TiO_2 anatasa (101) [77].

Wang y Lewis estudiaron la sustitución de un O por C, N y S en el TiO_2 anatasa utilizando el programa FIREBALL el cual hace uso del *tight-binding molecular dynamics*. Obtienen una brecha de energía de 3.36 eV para el TiO_2 puro el cual es muy cercano al valor experimental, argumentan que es debido a que su metodología, basada en arreglos de orbitales localizados, compensa la subestimación de la brecha de energía por la LDA. Reportan que el C genera estados cerca del MBV reduciendo la brecha a 2 eV [78], lo que concuerda con la absorción óptica a 2.3 eV reportada por Khan *et al.* [52], sin embargo, estos estados no se traslapan con la banda de valencia lo que reduce la movilidad de los huecos fotogenerados [78]. El N introduce estados en el MBV en acuerdo con los cálculos anteriores [75], por último el átomo de S no introduce estados en la brecha de energía, los bordes de ambas bandas permanecen sin cambios. El orden de la actividad óptica respecto de los átomos dopantes que obtienen es $C > N > S > TiO_2$ puro [78]

En el 2015 J. Atanelov, C. Gruber y P. Mohn estudiaron al TiO_2 anatasa dopando con N y C a diferentes concentraciones utilizando el funcional híbrido HSE [79], ya que “*las limitaciones de la LDA y la GGA+U en predecir las constantes de red y la brecha de energía hacen que existan problemas importantes en la descripción de las propiedades estructurales y electrónicas del sistema de TiO_2 puro y dopado*”. Encontraron que el C genera dos huecos en la brecha de energía mientras que el N solo uno generando momentos magnéticos de 2 y 1 μ_B , respectivamente. Al introducir dos dopantes en la red observaron que la energía de formación disminuye al tenerlos lo más alejados posibles, con lo que el estado ferromagnético del material es el más probable. Concluyen que el N es el mejor dopante para optimizar las propiedades fotocatalíticas del material, este introduce los estados ocupados en el MBV y los desocupados cerca del MBC. Por último hacen notar que “*un fotocatalizador eficiente debe tener una brecha entre bandas limpia, sin estados que actúen como trampas o sitios de recombinación de carga que reduzcan el tiempo de vida de los portadores de carga*”[80].

3. Estrategia de investigación

Como se ha mencionado a lo largo de las secciones anteriores, la brecha de energía entre bandas del TiO_2 se debe disminuir para que la fotodegradación de colorantes sea viable de manera industrial, es decir, que sea activo utilizando radiación con longitudes de onda en la región visible. Así se podría prescindir del uso de lámparas UV, que además de dificultar el diseño del reactor, aumentan el costo de los procesos.

Con esto en mente, se realizó un conjunto de cálculos numéricos en el marco de la química cuántica para estudiar las propiedades electrónicas e identificar las variables que mejoran las propiedades absorbivas de los fotocatalizadores. En el diseño de este estudio se consideraron los siguientes aspectos para determinar la cantidad y el tipo de cálculos requeridos:

- Las impurezas y el efecto que estas tienen sobre la estructura electrónica del material. Se dopó al TiO_2 utilizando elementos del grupo principal – C, N, S y F – y además elementos metálicos – Co, Fe, Ni, Pt y Pd –.
- El efecto de la posición de la impureza: *i)* cuando el dopaje se presenta en volumen, es decir, en capas muy profundas del material; *ii)* cuando el dopaje se ubica en sitios superficiales del TiO_2 ; y por último en el caso de los codopados *iii)* cuando los dopantes se encuentran enlazados o alejados.
- La consecuencia en la actividad absorbiva del material cuando se tienen vacancias de oxígeno en los diferentes compósitos.
- El efecto de considerar impurezas tanto de metales de transición como de elementos no metálicos sobre las propiedades de absorción de radiación en la región visible del TiO_2 .
- Una vez que se han formado los radicales libres, teniendo como catalizador de la reacción al TiO_2 , se estudió el posible mecanismo de degradación, a través del cual se obtuvieron cadenas más cortas del colorante AA7, eliminando la toxicidad del material.

4. Metodología computacional

4.1 Metodología para el diseño de fotocatalizadores de TiO_2

Para el diseño de los fotocatalizadores se tomó en cuenta cómo los agentes dopantes se encuentran inmersos en la estructura cristalina del TiO_2 y también los posibles sitios de las vacancias de oxígeno en el material. Se tomaron en cuenta los siguientes modelos: *i)* en *volumen*, es decir un material sin superficies expuestas, este tendrá periodicidad en todas direcciones; *ii)* en *superficie*, solo existen dos direcciones en las que se conserva la periodicidad, la superficie genera insaturaciones de enlaces, lo cual rompe la simetría en esa dirección; *iii)* *dopaje*, se reemplazó, en *volumen* y en *superficie*, uno o dos elementos del arreglo del material, y *iiii)* *dopaje y vacancias de oxígeno* en el *volumen* y en la *superficie*. Cuando se generan las vacancias de oxígeno se pueden encontrar en diferentes lugares del material.

El material en volumen se utilizó para representar el caso donde los elementos dopantes se encuentran en capas muy profundas del material. Este tipo de dopaje se puede presentar cuando, desde la síntesis del TiO_2 , se incorporan los elementos dopantes. El modelo de la superficie (101) del material se utilizó para estudiar las impurezas cuando se encuentran en las capas más externas del material (generalmente los sitios reactivos). La sustitución de los elementos en los sitios superficiales se puede lograr experimentalmente a través de las técnicas de impregnación[74, 81]. En estas técnicas, el TiO_2 se encuentra formado previamente, y el ion se incorpora a través de *sputtering* o la codepositación. Operacionalmente al tener solo simetría en dos dimensiones se crean dos bordes, de manera que para considerar que solo existe una cara expuesta – la otra se encontraría atada al volumen – se restringe el movimiento de los átomos que se encuentran en capas profundas del material.

En el TiO_2 modelado como superficie, existen diferentes sitios de sustitución, si se toma como referencia la distancia que mantiene la impureza respecto de la superficie. Se estudiaron dos casos: 1) sustituir el átomo – de oxígeno o titanio – más expuesto y 2) el átomo que está en la capa inferior del primer caso. Además, en las superficies se añadió un vacío de 16 Å entre las celdas para evitar que las caras interactuaran entre sí.

La Fig. 4.1 muestra los modelos de TiO_2 anatasa en volumen y con la superficie (101) expuesta, además de los sitios de sustitución de los MT y EGP.

Figura 4.1. Modelos utilizados de TiO_2 . Las esferas grises representan a los átomos de Ti, las rojas los de O, las verdes los dopajes del MT y las negras las de los EGP, las marcas azules muestran los posibles sitios de las vacancias de oxígeno. A la izquierda se muestra al TiO_2 anatasa en volumen, a la derecha la superficie (101) anatasa.

Se encontró que la sustitución del segundo caso es la que genera más estados definidos, mayor densidad de estados, por lo tanto se respetó esta ubicación cuando se dopó con los elementos en el volumen.

En todos los casos se empleó el programa VASP [82-85], que utiliza ondas planas, las cuales están pensadas para modelos con periodicidad. El código está basado en la teoría de funcionales de la densidad (Apéndice A). Para considerar los efectos de la energía de intercambio-correlación (XC) electrónica se usó el funcional propuesto por Perdew, Burke y Ernzerhoff [86].

Los cálculos con la GGA subestiman la brecha de energía de los semiconductores, para subsanar este error se consideraron dos alternativas: la primera es utilizar funcionales híbridos, los cuales son una mezcla entre el funcional de XC y la energía de intercambio exacta del método propuesto por Hartree y Fock. La otra alternativa es utilizar el parámetro U de Hubbard (Apéndice B), en la cual se recalculan algunas propiedades de las bandas desocupadas, partiendo de la solución de la GGA, obteniendo brechas de energía más cercanas a los valores experimentales.

La principal desventaja de los funcionales híbridos es el tiempo de cálculo que se requiere para las soluciones de sistemas con un número de átomos considerable (mayor de 20). La desventaja de la metodología PBE + U es que el valor del parámetro U no se establece de manera variacional, sino de manera empírica. En este trabajo se empleó la metodología PBE + U. Se utilizó el valor de $U = 5.5$ eV para los estados $3d$ del Ti en el sistema TiO_2 como lo sugiere C. Calzado y colaboradores [87].

Se utilizaron dos criterios de convergencia, cuando la diferencia de la energía del sistema es menor a 1×10^{-5} eV y cuando la diferencia en fuerzas es menor a 1×10^{-4} eV/Å. Además, se utilizó una malla de $3 \times 3 \times 3$ para el volumen y de $5 \times 5 \times 1$ para las superficies para de muestrear el espacio recíproco.

Los electrones de valencia que se consideraron para las funciones de ondas planas fueron las siguientes: Ti ($3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$); para los elementos no metálicos O ($2s^2 2p^4$), N ($2s^2 2p^3$), C ($2s^2 2p^2$), F ($2s^2 2p^5$), S ($3s^2 3p^4$) y por último para los metales de transición: Co ($3d^8 4s^1$), Fe ($3d^7 4s^1$), Ni ($3d^8 4s^2$), Pd ($4d^{10} 5s^0$) y Pt ($5d^9 6s^1$).

4.2 Metodología computacional para el estudio del mecanismo de degradación del colorante AA7

Por otra parte, para realizar el estudio del mecanismo de degradación del colorante AA7 vía radicales libres $\text{HO}^\bullet$, primero se estableció el funcional más adecuado para representar al colorante. En este caso, la foto excitación electrónica se escogió como parámetro de selección, la cual es muy importante en las propiedades absorptivas del colorante, y además, experimentalmente, el seguimiento de la degradación y de la actividad fotocatalítica del TiO_2 se realiza mediante espectroscopia UV-Vis, por lo que hay suficiente información para comparar.

Los funcionales usados fueron: B3LYP [88], CAMB3LYP [89], M06 [90], M06-2X [90], PBE0 [91], LC-BPBE [92]. El juego de funcionales propuestos por el grupo de Trular – M06 y M06-2X – fueron parametrizados para representar transiciones electrónicas.

Con el funcional elegido se calculó el equilibrio tautomérico azo-hidrazona para determinar cuál de ellos es más estable en el medio de reacción. El modelo continuo polarizable (PCM, por sus siglas en inglés) [93, 94], se utilizó para tomar en cuenta los efectos del solvente. Este modelo incorpora un potencial externo adicional en el Hamiltoniano de la energía. Se incluyó debido a que el colorante se encuentra disuelto en agua, la cual ejerce una fuerza que deforma, en cierto sentido, la distribución de la densidad electrónica en las moléculas.

También se estudió un posible mecanismo por el cual el colorante AA7 se mineraliza. Con esta finalidad, se buscaron los sitios de ataque que tuvieran menor energía de reacción. Luego se elaboraron curvas de energía, partiendo de sitios alejados – en los que no exista interacción alguna entre los radicales y el AA7 – hasta llegar al sitio de reacción. Si la interacción ocurre sin impedimentos estéricos, es decir, que la aproximación del radical al sitio de reacción arrojará una energía menor que la anterior, entonces la reacción es exotérmica.

Cuando la interacción entre los radicales y los compuestos no es exotérmica, se debe hacer una búsqueda en la superficie de energía potencial de la geometría (de menor energía) que conecta a los reactivos con los productos. A esta geometría se llama estado de transición. Los estados de transición tienen la característica de que los valores propios de la matriz Hessiana – matriz de segundas derivadas de la energía respecto de las posiciones nucleares – son todos mayores que cero, excepto uno el cual tiene un valor imaginario. Cada valor propio está asociado con su correspondiente vector propio de tal manera que cuando un valor propio es positivo, la energía del sistema aumentará en la dirección del vector propio correspondiente. En el caso de un estado de transición sólo existe una dirección en la cual el sistema disminuye su energía, esa dirección corresponde al vector propio asociado con el valor propio imaginario de la matriz Hessiana.

Para los cálculos numéricos del mecanismo de degradación del colorante AA7 vía radicales libres se utilizó el código ORCA 4.0.4 [95], el cual está basado en la DFT.

5. Resultados

Del pintor realista.

“Verdadera naturaleza y absoluto ¿cómo es que empieza?, ¿cuándo la naturaleza pudo realizarse en la imagen? Infinito es el fragmento más pequeño del mundo. Al final, él solo pinta lo que le place. ¿Y qué le place? ¡Lo que sabe pintar!”

Friederich Nietzsche. La Ciencia Jovial.

5.1 Selección del funcional para representar al colorante AA7

Una propiedad importante para caracterizar a los materiales estudiados, tanto al fotocatalizador de TiO_2 como al colorante AA7, son sus espectros de absorción y emisión UV-Vis. Experimentalmente la degradación de los compuestos orgánicos (cromóforos) se estudia utilizando el espectro UV-Vis, siguiendo la disminución de la banda de absorción más intensa lo cual es un indicativo del porcentaje de descomposición del colorante.

Para comparar, al menos de forma cualitativa, las propiedades del colorante AA7 se calculó de manera teórica el espectro de absorción UV-Vis a través de la teoría de funcionales de la densidad dependiente del tiempo (TDDFT, por sus siglas en inglés).

Los dos criterios de selección del funcional de la densidad fueron: *i)* el funcional debe representar cualitativamente el espectro de absorción UV-Vis; y *ii)* el tiempo que toma realizar un cálculo debe permitir realizar una cantidad importante de cálculos numéricos.

La Fig. 5.1 muestra el espectro experimental UV-Vis del AA7 (40 ppm) en medio ácido y básico. En el rango de longitud de onda de 250 a 600 nm, el espectro presenta cuatro bandas de absorción intensas. La banda más intensa, situada en 484 nm, es la responsable del color, a esta le sigue una banda a 410 nm la cual es asociada al tautómero azo. La intensidad de esta última banda es dependiente del equilibrio tautomérico azo-hidrazona, el cual a su vez, depende de la acidez/basicidad presente en el medio. En medio ácido el espectro muestra una absorbancia ligeramente mayor en la región con $\lambda = 484$ nm.

Los otros dos picos intensos se encuentran en la región ultravioleta, 250 y 310 nm, y se atribuyen a las transiciones electrónicas que se presentan en los anillo de benceno y naftaleno, respectivamente [96].

Figura 5.1. Espectro UV-Vis del AA7 en solución (40 ppm) a diferente pH (3.2 y 12). Las líneas rectas son mostradas para facilitar la interpretación del espectro.

Con el fin de encontrar una metodología que describa adecuadamente al AA7, se calcularon los espectros teóricos del AA7, tomando en cuenta los efectos del solvente con los funcionales: B3LYP [88], CAMB3LYP [89], M06 [90], M06-2X [90], PBE0 [91] y LC-BPBE [92].

El funcional de energía de intercambio-correlación B3LYP es un funcional híbrido propuesto por el grupo de trabajo de Pople. Este funcional incorpora la parte de la correlación electrónica con el funcional propuesto por Lee, Yang y Parr [97], y la de intercambio con el funcional propuesto por Becke y un 20% de intercambio exacto de Hartree-Fock, también propuesto por Becke [88, 98]. Este funcional está parametrizado empíricamente, ajustando las constantes con las energías de atomización experimentales de las moléculas presentes en la base de datos G1 y G2/92.

El funcional híbrido PBE0 incorpora 25% de intercambio de Hartree-Fock. La parte de XC la toma del funcional que previamente habían publicado Perdew, Burke y Ernzerhof, el funcional PBE [86]. Esta funcional no tiene una construcción empírica, los parámetros se obtienen partiendo de un conjunto de restricciones con carácter físico que deben cumplir las funcionales [91].

El grupo de funcionales M06-X, es el más complejo en estructura, la parte de XC está construida a partir del funcional de intercambio PBE (excluyendo la correlación) y la aproximación de la densidad de espín local (LSDA). La parte de correlación está tomada del funcional M05, misma que se obtuvo ajustando a parámetros termodinámicos (entalpías de reacción, barreras de activación) y a las transiciones electrónicas (espectros UV-Vis). El porcentaje de intercambio de Hartree-Fock es de 27% y se determinó mediante un ajuste lineal de datos experimentales. Una de las diferencias entre los funcionales M06 y la M06-2X es que el primero está ajustado para

Figura 5.2 Espectro UV-Vis calculado con las diferentes funcionales, las líneas rectas señalan los dos picos más intensos del espectro experimental (410 y 486 nm). El panel de la izquierda muestra los funcionales que más se alejan de representar el sistema. El panel derecho muestra los funcionales donde los picos más intensos se acercan al valor experimental.

metales y no metales, mientras que el segundo solamente se encuentra ajustada para no-metales y contiene el doble de intercambio 54%.

La Fig. 5.2 muestra los espectros UV-Vis calculados con la teoría 'TDDFT' con cada una de los funcionales utilizando el código ORCA 4.0.4 [95]. A pesar de que los funcionales M06-X fueron ajustados a espectros UV-Vis y entalpías de reacción experimentales, estas no muestran la mejora que deberían tener respecto de los funcionales PBE0 y B3LYP. De estas tres, el funcional que más se acerca al pico experimental, como lo muestra el panel derecho de la Fig. 5.2, es el funcional B3LYP. Los otros funcionales más robustos y con mayor número elementos dentro de su formulación, se alejan demasiado del espectro experimental, panel izquierdo de la Fig. 5.2.

El otro parámetro de selección es el tiempo de cómputo para obtener los resultados. La Fig. 5.3 muestra el tiempo de cálculo, 'TDDFT', para obtener el espectro UV-Vis con la geometría previamente relajada del AA7. Los funcionales que tienen mayor cantidad de parámetros tardan mucho más que los funcionales "simples". Después del proceso de discriminación se seleccionaron dos funcionales, la PBE0 y B3LYP. Estos representan de manera cualitativa el espectro de absorción de la luz en tiempos relativamente cortos. De estas dos se eligió el funcional PBE0 debido a que es la más rápida y los parámetros de ajuste que tiene se derivan de consideraciones puramente físicas.

Figura 5.3. Tiempo de cálculo para generar el espectro UV-Vis del AA7 con las diferentes funcionales.

5.2 Estructura electrónica y geométrica del colorante AA7

El anaranjado ácido 7 presenta tautomerismo, es decir tiene dos estructuras geométricas – y por lo tanto electrónicas o viceversa – que son estables. La forma azo mantiene el doble enlace entre los nitrógenos, mientras que en el tautómero hidrazona el enlace entre ellos es simple, el nitrógeno se encuentra enlazado a un hidrógeno. La Fig. 5.4 muestra a estos tautómeros.

Se realizó una optimización de la geometría sin restricciones de ningún tipo con el funcional PBE0, tomando en cuenta el efecto solvente con el método PCM en ORCA 4.0.4. Ambos tautómeros son completamente planos, a excepción de la sección donde se encuentra el grupo SO_3 . El ángulo diedro que existe entre $\text{C}_n\text{--N=N--C}_b$ es 180° en ambos casos, donde C_n es el carbono que pertenece al naftaleno y C_b el que pertenece al benceno. El enlace N--N se alarga de $1.26 \text{ \AA}$ en la forma azo, a $1.29 \text{ \AA}$ en la forma hidrazona. La distancia N--H también sufre un cambio, disminuye de $1.61 \text{ \AA}$ a $1.04 \text{ \AA}$, al pasar del tautómero azo al tautómero hidrazona, es clara la disminución de este enlace ya que es la única diferencia estructural que diferencia a ambos tautómeros.

Figura 5.4. Estructuras de los tautómeros del AA7. Del lado izquierdo se muestra la forma azo y a la derecha la forma hidrazona, respectivamente.

Figura 5.5 Espectro UV-Vis para la estructura hidrazona del AA7, con el enlace iónico (Na-SO_3) y el enlace covalente (H-SO_3). Ambos calculados con el funcional PBE0

Se hizo un análisis de frecuencias para asegurar que se obtienen los estados más estables dentro de la superficie de energía potencial. El enlace iónico (SO_3) – Na^+ no es direccionado, es decir, la nube electrónica del grupo sulfito provoca que el ion de sodio se encuentre en diferentes posiciones (cercanas a los oxígenos), sin que haya una diferencia significativa en la energía del sistema. Es por esto que se obtenían dos frecuencias imaginarias (80.38 y 70.22 cm^{-1}), pues existen diferentes mínimos, con barreras muy pequeñas de energía, hacia el cual el Na puede migrar, después de aumentar el tamaño de la malla de los puntos de Lebedev y hacer más estricto el criterio de convergencia se logró encontrar el estado de mínima energía. En el apéndice D se muestran las frecuencias de los modos de vibración de los compuestos AA7.

Experimentalmente la solución que contiene al colorante tiene un pH ácido, lo cual genera los productos de NaOH y H-AA7, es por esto que se decidió reemplazar al Na por H. Se calculó el espectro UV-Vis de este nuevo compuesto, mostrados en la Fig. 5.5. En esta sustitución no hay frecuencias imaginarias, asegurando la existencia de los mínimos en los tautómeros (apéndice D)

El pico de mayor intensidad en la Fig. 5.5 se localiza en la región de 446 nm . La excitación con la mayor fuerza del oscilador (intensidad), calculada para el tautómero hidrazona con el funcional PBE0, se debe principalmente a una transferencia electrónica del orbital molecular ocupado de energía más alta (HOMO, por sus siglas en inglés) al orbital molecular desocupado de menor energía (LUMO). Se observa que al sustituir al Na por el átomo de H, este pico no se altera, el HOMO del colorante se encuentra deslocalizado principalmente en la región del naftaleno, y el LUMO se ubica en la región cromófora (el enlace $-\text{N}=\text{N}-$). La sustitución no afecta a los picos de mayor intensidad. El siguiente pico si presenta un desplazamiento de 384 nm pasa a 395 nm cuando se hace la sustitución del enlace iónico. La transferencia de electrones va del HOMO-1 – el cual se encuentra disperso en el grupo bencil donde se sustituyó al átomo de Na – hacia el LUMO. Esto explica el desplazamiento, aunque no se modifican significativamente

Figura 5.6. Comparación de los espectros de UV-Vis de los tautómeros azo e hidrazona del colorante H-AA7 respecto del espectro experimental del colorante con $pH = 3.2$.

las propiedades químicas del colorante, y en cambio permite estudiar el mecanismo de degradación con un modelo más sencillo de calcular.

En la Fig. 5.6 se presenta la comparación del espectro UV-Vis calculado y experimental de los tautómeros. Los picos concuerdan de manera cualitativa. El grosor de la señal en la región entre 430 y 550 nm en el espectro experimental se debe a que hay dos señales: los picos intensos de ambos tautómeros. También se observa cómo los picos de las excitaciones del HOMO-1 hacia el LUMO se mezclan entre sí en la señal experimental. Finalmente, se concluye que el modelo teórico, tanto estructural como electrónico (con el funcional PBE0), representa de manera cualitativa al colorante AA7.

5.3 Selección entre tautómeros para el mecanismo de degradación

Para estudiar el mecanismo de degradación del colorante se eligió la estructura más estable entre los tautómeros, aunque debido a que es un tautómero, la diferencia de energías es pequeña. Se calculó la energía de transición entre los tautómeros de la molécula, siguiendo la coordenada de reacción de la migración del hidrógeno. La Fig. 5.4 muestra que la diferencia entre la estructura geométrica de los tautómeros azo e hidrazona es que el hidrógeno se encuentra, o bien, enlazado a un nitrógeno o al oxígeno del grupo naftaleno. Existe un estado en el cual hay una interacción débil entre los conformeros azo e hidrazona, $R-O \cdots H \cdots N-N$.

Para la selección del tautómero se elaboró una curva de energía siguiendo la coordenada de reacción de la migración del H, con los programas, GAMESS [99, 100] y ORCA 4.0.4. [95] En

Figura 5.7 Curva de energía potencial para la migración del hidrógeno de la forma hidrazona hacia la forma azo. Cada punto de energía representa la optimización de las geometrías dejando constante la distancia N-H.

el caso del código GAMESS se utilizó el funcional M05 con una base 6-311++G (d, p). En el caso de ORCA, para los cálculos se usaron las funcionales: B3LYP y PBE0 utilizando la base def2-TZVP. El tamaño de paso del desplazamiento del hidrógeno fue 0.1 Å, empezando desde el tautómero hidrazona y terminando en el tautómero azo. La Fig. 5.7 muestra la energía de reacción, el eje de las abscisas indica la coordenada de reacción y las ordenadas la energía en ese punto de la superficie de energía potencial. Para cada uno de los desplazamientos se hicieron optimizaciones de geometría dejando únicamente fija la distancia N-H.

Para asegurar que el punto de mayor energía en la curva de energía potencial correspondiera a un estado de transición, es decir un punto que conecte a los tautómeros, se realizó un análisis de frecuencias y el seguimiento de la coordenada intrínseca de reacción (IRC), ver apéndice D.

Se encontró para el caso del funcional M05 calculado con GAMESS, que la energía de activación es 6.71 kcal/mol, y la energía liberada para llegar al tautómero azo es 1.86 kcal/mol. Las energías de activación calculadas con ORCA 4.0.4 con los funcionales B3LYP y PBE0 son 5.98 y 4.96 kcal/mol, respectivamente y para la energía liberada 3.49 y 3.37 kcal/mol, también en el mismo orden. No se pueden hacer comparaciones entre estas debido a las diferentes metodologías usadas en los programas y a la construcción de los distintos funcionales. Sin embargo, para los tres casos las diferencias de energía se encuentran dentro del error del método. Se concluye que hay un desplazamiento del equilibrio tautomérico hacia la hidrazona.

5.4 Dióxido de titanio puro

Como primer paso se optimizó geométricamente al TiO_2 , que tiene el grupo espacial $D_{4h}^{19} - I4_1/\text{amd}$ (No. 141) en volumen. Se variaron tanto las posiciones de los iones, como la geometría de la celda que los contiene. Después, con la geometría optimizada se generaron dos estructuras diferentes: una supercelda en volumen $2 \times 2 \times 1$ y otra supercelda de $2 \times 1 \times 1$ pero en

superficie con cuatro capas en la dirección (101), ambas con 48 átomos. Los parámetros del TiO_2 en volumen son $a = 3.8248 \text{ \AA}$, $c = 9.6909 \text{ \AA}$ y $z = 0.2068 \text{ \AA}$, los cuales concuerdan con los valores experimentales obtenidos, como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Comparación de los parámetros geométricos respecto de los datos, tanto teóricos como experimentales encontrados en la literatura.

Trabajo	c/a	a [Å]	c [Å]	Tipo de trabajo
Actual	2.5337	3.8248	9.6909	Teórico
Portillo-Vélez [41]	2.514	3.7845	9.514	Teórico
Asahi [101]	2.5652	3.6920	9.431	Teórico
Rubio-Ponce [102]	2.5123	3.8380	9.6424	Teórico
S. Mo [103]	2.5145	3.784	9.515	Experimental
U. Diebold [40]	2.510	3.782	9.502	Experimental

Con la GGA se obtuvo una brecha de energía es de 2.3 eV, la cual está en desacuerdo con el valor experimental de 3.2 eV. Este error se debe a que los cálculos con la DFT, usando la LDA y la GGA, no obtienen el valor de la energía que hay entre las bandas, ya que la implementación de la teoría no está hecha para tratar de manera adecuada los orbitales desocupados, es decir, la banda de conducción del semiconductor. Además, ambas aproximaciones no representan de manera adecuada la correlación que tienen los electrones que no están “fuertemente sujetos” a sus átomos. Para recuperar parcialmente los efectos de alta correlación que tienen los electrones que están en las últimas capas – al menos la relación a pares – y la repulsión adicional generada por los orbitales desocupados 3d del Ti, se utilizó el parámetro de corrección U de Hubbard.

C. Morgade sugiere que para este tipo de problemas, en los cuales los tiempos de cálculo son muy grandes [104] se optimice la geometría del sólido usando los cálculos DFT con la GGA y luego se corrija la energía del sistema con el parámetro U. A esta metodología se le etiquetó en este trabajo como GGA/GGAU. Para corroborar los resultados también se realizaron una serie de cálculos en los cuales se toma en cuenta la corrección de Hubbard (GGA + U) para obtener la geometría de mínima energía, a estos se les etiquetó simplemente como GGAU.

Para el TiO_2 puro en volumen, en los cálculos donde se utilizó el parámetro U, la brecha entre bandas se amplía de 2.40 (GGA) a 2.90 eV (GGA/GGAU), y a 2.87 eV en el caso GGAU. No existe un cambio significativo en cuanto a la distribución de los estados. El efecto principal del parámetro U es recorrer, hacia una región de mayor energía a los estados desocupados 3d del Ti, mejorando la representación de las energías de excitación de los electrones, ver Fig. 5.8.

Figura 5.8 Densidad de estados para el TiO_2 puro. Cada columna muestra el mismo sistema con diferentes metodologías de cálculo. La primera columna muestra al sistema en volumen y la segunda cuando se encuentra expuesta la superficie (101) ambas con 48 átomos en la celda.

La brecha de energía para la superficie (101) es de 1.80, 2.24 y 2.25 eV para los cálculos con la GGA, GGA/GGAU y GGAU respectivamente. Esta disminución de la brecha respecto al volumen es debido a las insaturaciones de enlaces presentes en la superficie del material. Los átomos superficiales de oxígeno aportan estados ocupados a la región del MBV; por otro lado, se generan estados desocupados que corresponden a las especies de Ti de baja coordinación, véase la Fig. 5.8 segunda columna, estos estados se ubican en la región del MBC. Ambos conjuntos de estados son los que promueven la disminución de la brecha energética para la superficie TiO_2 (101).

5.5 Adsorción del colorante AA7 a la superficie TiO_2 (101)

Una vez caracterizada la celda unitaria y optimizada la molécula de AA7, se estudió la interacción entre ambas. La adsorción del colorante en la superficie se calculó con el programa VASP, empleando el funcional PBE. Además, se tomaron en cuenta los efectos de dispersión y del medio solvente (H_2O) para tomar en cuenta las interacciones tipo Van der Waals entre los reactivos. Las energías de adsorción se obtuvieron de la siguiente manera,

$$E_{\text{ads}} = E[\text{TiO}_2/\text{AA7}] - E[\text{TiO}_2] - E[\text{AA7}],$$

donde, $E[\text{TiO}_2/\text{AA7}]$ es la energía final cuando los reactivos se encuentran en la misma celda, $E[\text{TiO}_2]$ es la energía del TiO_2 (101) con 162 átomos y $E[\text{AA7}]$ representa la energía de una molécula de AA7 dentro de una celda sin la superficie. La distancia promedio inicial entre la molécula y la superficie es de 2.1 Å. Se consideraron tres situaciones diferentes de interacción como se muestran en la Fig. 5.9:

- a) La adsorción paralela del colorante a la anatasa; el plano formado por los carbonos de los grupos bencil y naftaleno se encuentran paralelos al plano (101) de la superficie, Fig. 5.9 a).
- b) La adsorción del colorante a la anatasa, dopada con Pd; es una aproximación idéntica solo que en este caso la superficie presenta una impureza, Fig. 5.9 b).
- c) La adsorción perpendicular del colorante a la anatasa; el plano formado por el grupo bencil y la superficie (101) forman 90°. Los hidrógenos y un oxígeno del grupo auxócrono interactúan con los oxígenos expuestos de la superficie, Fig. 5.9 c).

La Fig. 5.9 muestra las geometrías finales de las interacciones del colorante sobre la superficie, en ninguno de los casos se presentó una interacción fuerte (mayor a 0.6 eV), para el caso a) la energía de interacción es de -0.01 eV, la distancia promedio entre planos pasa de 2.1 a 2.8 Å. Las distancias de enlaces del AA7 prácticamente se mantienen constantes (hay una variación promedio de 0.01 Å) y el ángulo diedro del $\text{C}_n\text{--N=N--C}_b$ cambia de 180° a 177°.

En el caso b) la distancia promedio entre planos es de 3.0 Å con un $\text{C}_n\text{--N=N--C}_b$ de 173°, la energía de interacción es de + 0.53 eV. Por último, en la adsorción perpendicular, caso c), la distancia promedio entre los oxígenos superficiales y los hidrógenos de la molécula es de 2.3 Å es decir se alejan 0.2 Å respecto de la posición inicial y la energía de interacción es de 0.29 eV.

Lo anterior nos lleva a la conclusión de que no hay una interacción significativa entre la molécula y la superficie de TiO_2 (101), además no hay una deformación considerable de los enlaces. Por lo tanto, la molécula no se sensibiliza con la interacción del semiconductor. La repulsión que se presenta se debe a que la nube electrónica que se encuentra en los grupos fenilos, es perpendicular al plano formado por los enlaces de C. Esta nube electrónica del colorante interactúa con los oxígenos de la superficie de TiO_2 , provocando una interacción repulsiva. La superficie de TiO_2 es más estable cuando los átomos terminales son oxígenos, la terminación de átomos de titanio causa una reestructuración profunda en el material. Experimentalmente se ha observado la presencia de varias capas de OH en la superficie del material, esto explica la adsorción experimental, los hidroxilos se enlazan a la superficie y generan una carga parcial

Figura 5.9 Geometrías optimizadas de las adsorciones propuestas del AA7 sobre la superficie de TiO_2 (101). Las imágenes a), b) y c) son las vistas de frente a lo largo del plano (010), las imágenes d), e) y f) corresponden a la vista sobre el plano (101). Las imágenes b) y e) son las adsorciones sobre el Pd- TiO_2 , las restantes son sobre el TiO_2 puro.

positiva en los H, permitiendo la interacción con el colorante. Resumiendo, el colorante no presenta quimisorción con la superficie de anatasa en la dirección (101). Esta observación concuerda con lo visto experimentalmente, donde el TiO_2 después de ser utilizado como catalizador se puede reutilizar con un simple lavado.

5.6 Mecanismo de degradación del AA7

Una vez que se han formado los radicales libres $\text{HO}^\bullet$ a través de la fotocatalisis, estos atacan a la molécula del AA7. Existen principalmente dos mecanismos de degradación para el colorante AA7 basados en observaciones experimentales. El propuesto por Shenghui y colaboradores rompe el enlace $\text{N}=\text{N}$ de la hidrazona de forma homolítica, después reacciona con los iones H^+ que se encuentran inmersos en el medio ácido [105]. La ruptura de este enlace se observó utilizando la espectroscopía de masas siguiendo la degradación del AA7 en una solución que contiene una solución básica ($\text{pH} = 10$) y $\text{Fe}_{76}\text{B}_{12}\text{Si}_9\text{Y}_3$ como catalizador; la solución se irradia

Figura 5.10 Energía de disociación del enlace N-N en el tautómero hidrazona.

con una lámpara UV. Shenghui *et al.*, obtienen como productos intermedios al 1,2 benzoquinona y la sal de diazonio [105].

La energía requerida para romper el enlace N=N en el tautómero hidrazona es de 78 kcal/mol, sin utilizar ningún catalizador, como se muestra en la Fig. 5.10. Esta es una energía alta si se compara con la energía del equilibrio tautomérico azo-hidrazona (~ 4 kcal/mol).

El segundo mecanismo de degradación de la molécula AA7 permite llegar a los compuestos observados experimentalmente pero con menor energía [106, 107]. Este mecanismo involucra una serie de reacciones – generaciones y rupturas de enlaces– del colorante con los radicales $\text{HO}^\bullet$, en la mayoría de los casos a través del mecanismo de transferencia de hidrógeno (HT) [108]. En adelante cuando se emplee la palabra ataque, se hace referencia al acercamiento sin restricciones de geometría desde una distancia de 2.3 Å, a menos que se especifique, el ataque es libre de restricciones y sin barrera de energía.

Como primer paso, el radical ataca al C_n – carbono que une al naftaleno con el grupo cromóforo – que es el átomo del grupo $\text{C}_n\text{--N--NH--C}_b$. Esta reacción no presenta impedimentos estéricos y es exotérmica liberando -29.99 kcal/mol. El análisis de enlaces de Mayer muestra un debilitamiento del enlace $\text{C}_n\text{--N}$, pasa de 1.87 a 0.87, mientras que el enlace entre nitrógenos se fortalece (1.15), al igual que el enlace N--C_b (1.17).

El siguiente paso propuesto, con el fin de obtener los productos observados experimentalmente, es utilizar el mecanismo HT, para romper el enlace O–H del grupo que había reaccionado anteriormente. El ataque al H es exotérmico y no existen barreras de energía, en otras palabras, no hay un estado de transición. La energía liberada por la HT es de -59.76 kcal/mol. El H que estaba enlazado al N del grupo cromóforo se transfiere hacia el C_n dejando de nueva cuenta un grupo que llamaremos (O–H)'. Como se mencionó en la metodología, en los cálculos se toma en cuenta el efecto solvente, y por lo tanto la energía para eliminar la molécula de H_2O formada es nula.

Figura 5.11 Mecanismo de degradación del AA7 a partir de radicales hidroxilo fotogenerados, los cambios en energías están dados en kcal/mol. Todos los estados fueron comprobados con análisis de frecuencias.

El último paso para romper el grupo cromóforo $C_n-N-NH-C_b$ es una segunda deshidratación. Otro radical $HO^\bullet$ ataca al grupo $(O-H)'$; esta reacción también es exotérmica -38.50 kcal/mol. Los productos finales son el 1,2 naftaquinona y el radical ácido p – (amino) bencilsulfónico y agua, los cuales son productos estables.

La Fig. 5.11 muestra el mecanismo de reacción de la degradación parcial, este segundo mecanismo concuerda con los reportados en las referencias [109-111]. El mecanismo muestra que es posible iniciar la degradación del colorante AA7 a través de reacciones no activadas – en contraste con el mecanismo anterior – donde el reactivo limitante o la especie reactiva que limita la evolución de la reacción es el radical $HO^\bullet$. Por lo tanto, para mejorar las eficiencias de degradación y llevar al colorante a compuestos inocuos se debe garantizar que en el medio de reacción haya suficientes radicales hidroxilo.

La generación de radicales – como se ha hecho mención – no es un proceso espontáneo y se necesita de un catalizador para activar la reacción; el TiO_2 genera los radicales hidroxilo pero solamente utilizando radiación UV. El estudio de las propiedades de los portadores de carga – energía de formación, movilidad, tiempo de vida y potencial de reducción – del TiO_2 es indispensable para mejorar los rendimientos de degradación.

Para ello una posibilidad es impurificar al TiO_2 – con vacancias de oxígeno, defectos de estructura, elementos dopantes – para generar mayor cantidad de portadores de carga, con la movilidad requerida pero con radiación en la región visible para hacer a este material eficiente, desde un punto económico y ambiental.

La estrategia que se emplea, a continuación, en este trabajo es dopar con elementos orgánicos y metales de transición a la anatasa en volumen y en superficie.

5.7 TiO₂ dopado con EGP

Para mejorar la respuesta óptica del TiO₂ a la luz visible se estudiaron los efectos que tiene el dopaje del material con los átomos de C, N, S y F. Se identificaron dos maneras de activar al TiO₂ con luz visible: en el primero las bandas, de valencia o de conducción, se amplían por lo que la brecha se reduce; en el segundo se crean estados localizados dentro de la brecha, los cuales sirven como escalones para que los electrones lleguen a la banda de conducción.

5.7.1 TiO₂ dopado con carbono

El dopaje con C del TiO₂ (C-TiO₂) en volumen introduce estados ocupados por encima de la banda de valencia, lo cual hace que el nivel de Fermi se desplace al final de estos estados como se observa en la primera columna de la Fig. 5.12. Además, el dopaje genera estados desocupados que caen dentro de la región de la brecha. La distancia entre bandas calculada es 2.44, 2.66 y 2.66 eV para la GGA, GGA/GGAU y GGAU, respectivamente. De aquí en adelante, cada que encontremos los valores de energía de tres brechas seguidas, nos referiremos, en el mismo orden, a las obtenidas por la GGA, GGA/GGAU y GGAU. Los valores de estas brechas de energía no consideran los estados localizados introducidos por los dopantes, es decir, es medido de banda a banda.

Los átomos de O en el TiO₂ fase anatasa tienen un estado de oxidación 2⁻, lo cual implica que los oxígenos aceptan dos electrones, que provienen de los átomos de Ti, en los orbitales 2*p* del O. Al sustituir el O por C, esta diferencia de electrones tendrá repercusiones en la estructura electrónica del material. El C tiene dos electrones menos que el O, con lo cual sus orbitales 2*p* no quedan completamente llenos al recibir los electrones de los átomos de Ti. Este proceso dejará dos orbitales 2*p* de C desocupados, los cuales se ubican en la región del MBC, como se muestra la Fig. 5.12 a).

Cuando se utiliza el parámetro U los estados desocupados introducidos por el dopaje de C se separan de los orbitales 3*d* del Ti, la repulsión extra provoca que la banda de conducción se desplace a una región de mayor energía, como se muestra en la Fig. 5.12 b) y c). El comportamiento se repite para la superficie de TiO₂ (101); las brechas entre bandas para los tres sistemas son 1.87, 2.36 y 2.30 eV, las cuales son parecidas a las del TiO₂ puro, pero el átomo de C genera dos estados vacíos dentro de la brecha, ver Fig. 5.12.

El dopaje C-TiO₂ (101) presenta un momento magnético de 2 μ_B por supercelda, el cual ha sido reportado previamente para ambas fases, rutilo y anatasa [80, 112]. Los resultados obtenidos confirman que el dopaje por sustitución de un átomo genera un momento magnético de 2 μ_B , del cual solo el 0.7 μ_B se encuentra en el átomo de C, medido a través del radio de Wigner-Seitz

Figura 5.12 Densidad de estados total y parcial del TiO_2 dopado con carbono utilizando las tres metodologías de relajación. La primera columna muestra una supercelda en volumen y la segunda la superficie de TiO_2 (101), ambas con 48 átomos.

con valor de 1.0 Å. El valor experimental observado por Ye *et al.* [113], es $0.0236 \mu_B$ por átomo de carbono en estado carburo, esto es, 30 veces menor que el valor teórico reportado.

5.7.2 TiO_2 dopado con nitrógeno

El átomo de nitrógeno solo tiene un electrón menos que el oxígeno, al ser utilizado como agente dopante la transferencia electrónica de los dos electrones del Ti, no llena los estados $2p$ de la capa de valencia del N. La transferencia deja un electrón sin aparear y por lo tanto un espín-orbital desocupado. Los estados ocupados del N se localizan encima del MBV y el estado que representa al espín-orbital desocupado se localiza en la brecha entre las bandas, junto a la banda de valencia, como se aprecia en la Fig. 5.13.

Los estados desocupados del N, que se localizan dentro de la brecha de energía, no son afectados por la correlación del parámetro U , lo que indica que estos estados no están fuertemente hibridizados con los estados $3d$ del Ti, ni en el caso de la superficie ni en el volumen. Los resultados obtenidos concuerdan con los datos reportados previamente por Z. Lin *et al.*, y Atanelov *et al.*, para la fase rutilo [73, 80]. En el TiO_2 dopado con N (N-TiO_2) es más fácil excitar a los electrones desde la superficie (~ 0.4 eV) comparado con el sistema en volumen (~ 1.0 eV), lo cual está en acuerdo con resultados previos [114].

Figura 5.13 Densidad de estados total y parcial del TiO_2 dopado con nitrógeno utilizando las tres metodologías de relajación. La primera columna muestra una supercelda en volumen y la segunda la superficie de TiO_2 (101), ambas con 48 átomos.

En la superficie del sistema N-TiO_2 existe una reducción de la brecha de energía a 2.30 eV (GGAU), el valor experimental reportado es de 2.5 eV [115]. La sustitución de N por O deja un electrón desapareado en el sistema y genera en el sistema un momento magnético de $1 \mu_B$ por supercelda, del cual solo $0.503 \mu_B$ pertenece al átomo de N, medido con un radio de Wigner-Seitz de $0.979 \text{ \AA}$. Experimentalmente se ha reportado que los cristales de rutilo dopados con N tienen un comportamiento paramagnético [116]; los resultados aquí presentados reproducen esta observación en el caso del dopaje N-TiO_2 anatasa, tanto en volumen como en superficie.

La energía requerida para obtener los portadores de carga se reduce, comparada con el TiO_2 puro, debido a los estados localizados dentro de la brecha que genera el N. El TiO_2 dopado con C y N tiene estados localizados dentro de la brecha entre bandas, reduciendo la energía de excitación de los electrones, sin embargo, no hay una correlación directa entre la energía de excitación para formar los portadores de carga y la actividad fotocatalítica del material [43]. El desempeño del fotocatalizador también depende del tiempo de recombinación, es decir, el tiempo de vida antes de que los electrones y los huecos se destruyan por interacción mutua. La posición de los estados localizados dentro de la brecha afecta el tiempo de recombinación [50].

5.7.3 TiO₂ dopado con flúor

El F tiene un electrón más que el oxígeno, por lo tanto existe un electrón extra en el sistema TiO₂ dopado con F (F-TiO₂). Existen tres posibles configuraciones para este sistema [58]: *i*) que el electrón se localice en los alrededores del F; *ii*) que el F transfiera su electrón excedente a sus vecinos; o *iii*) que el electrón se deslocalice en la banda de conducción. Di Valentín, Pacchioni y Selloni reportaron que las últimas dos opciones tienen la misma probabilidad de ocurrencia [72].

Los resultados obtenidos muestran que el nivel de Fermi se desplaza hacia la banda de conducción, tanto para la superficie como para el volumen, la GGA deslocaliza al electrón en la banda de conducción, ver la Fig. 5.14 a) y b). Al incorporar el parámetro U al sistema en volumen, se localizan estados ocupados por debajo de la banda de conducción, separados por 0.6 y 1.31 eV para la GGA/GGAU y GGAU como se muestra en la primera columna de la Fig. 5.14. Los estados ocupados son orbitales 3*d* del Ti, lo cual confirma la transferencia de carga y la reducción de las especies Ti⁴⁺ a Ti³⁺.

El sistema en superficie, con la metodología de relajación GGA/GGAU no brinda una imagen clara de las especies Ti³⁺, al parecer estos estados están degenerados con los estados desocupados pertenecientes a los Ti superficiales. Sin embargo, en el esquema de relajación GGAU, los estados Ti³⁺ están separados del MBC, haciendo notar la naturaleza diferente entre los estados superficiales del Ti y los del Ti³⁺. Los estados del F, para ambos sistemas, se localizan al fondo de la banda de valencia.

El flúor inhibe la transferencia de carga desde los átomos de Ti, dejando una especie Ti³⁺, los cuales están descritos en la DOS utilizando el esquema GGAU (aun a pequeñas concentraciones del dopante), el cual localiza los estados ocupados de Ti, sin la participación de orbitales 2*p* del F, es decir, los estados ocupados pertenecen a los orbitales 3*d* del Ti como se muestra en la Fig. 5.14.

El dopaje F-TiO₂ debe tratarse con cuidado ya que los funcionales GGA no describen adecuadamente a los estados Ti³⁺ que se generan, como sucede también cuando existen vacancias de oxígeno en el material [41]. Los funcionales híbridos recuperan la descripción física del material de este tipo de defectos [70], aunque a un costo computacional elevado.

En este trabajo se muestra que el funcional PBE arroja soluciones en donde el e⁻ se encuentra deslocalizado en la banda de conducción, tanto para el sistema en volumen como en superficie; lo cual concuerda con reportes donde el F distribuye su electrón desapareado hacia los Ti vecinos [69]. La GGAU localiza los estados ocupados 3*d* del Ti³⁺ por debajo del MBC, con un costo computacional mucho menor al de los funcionales híbridos.

Figura 5.14. Densidad de estados total y parcial del TiO_2 dopado con flúor utilizando las tres metodologías de relajación. La primera columna muestra una supercelda en volumen, y la segunda la superficie de TiO_2 (101), ambas con 48 átomos.

5.7.4 TiO_2 dopado con azufre

El número de estados – tanto ocupados como desocupados – y su distribución se relaciona directamente con la configuración electrónica del átomo dopante (para el caso de elementos del grupo principal solamente participan los orbitales p). Así que para confirmar esta regla examinaremos un elemento que se encuentra en el mismo grupo periódico que el oxígeno, el azufre.

Tabla 2. Energías de las brechas entre bandas, para los modelos en superficie y volumen, de todos los dopajes junto con el sistema de TiO_2 puro. Las unidades de la energía son eV.

Dopante	Volumen-48 atoms			Superficie-48 atoms		
	GGA	GGA/GGAU	GGAU	GGA	GGA/GGAU	GGAU
C	2.44	2.66	2.66	1.87	2.36	2.30
N	2.00	2.80	2.77	1.85	2.29	2.30
F	2.19	2.89	2.89	1.63	2.00	2.30
S	1.80	2.51	2.55	1.69	2.40	2.08
Puro	2.19	2.81	2.76	1.85	2.31	2.25

El azufre tiene 16 electrones, presenta una distribución electrónica de valencia y un estado de oxidación similar a la del oxígeno, lo cual genera que la brecha de energía quede libre de estados localizados, como se muestra en la Fig. 5.15. En la Tabla 2 se reportan las energías de la brecha de energía para los sistemas tanto en superficie como en volumen. Existe una reducción de la brecha cuando se dopa con S como se muestra en la Tabla 2. El dopante introduce estados ocupados al final de la banda de valencia, y no introduce ningún estado ocupado ya que los orbitales S $2p$ quedan completamente llenos al igual que el átomo de O. La distribución de los estados es simétrica, lo que significa que están completamente ocupados, confirmando nuestro modelo de configuración.

Para el sistema en volumen, los estados ocupados se encuentran en la vecindad del MBV, existe repulsión entre los estados ocupados $3p$ del S y $2p$ del O. Probablemente se deba al radio covalente relativamente grande del S y a su número de electrones. Una consecuencia del radio atómico del S es la elevada energía de formación del dopaje S-TiO₂ (5.81 eV) en volumen, ver Tabla 3. En el sistema en superficie, para todos los casos, los estados generados por el S están cercanos a la banda de valencia. Para la metodología de relajación GGA/GGAU, los estados ocupados $2p$ del O, $3p$ del S y $3d$ del Ti están mezclados justo debajo del nivel de Fermi. En el esquema GGAU, los estados que se encuentran justo debajo del nivel de Fermi tienen solamente contribuciones de los orbitales $3p$ del S y $3d$ del Ti, Fig. 5.15 b).

Tabla 3. Energías de formación en eV, para el dopaje de TiO₂ con elementos del grupo principal. Se muestran solo los resultados obtenidos con el esquema GGAU.

Dopante	Energía de Formación	
	Volumen	Superficie
C	3.52	3.30
N	3.36	1.98
F	1.85	2.45
S	5.81	3.01

El dopaje S-TiO₂ genera estados ocupados, principalmente con carácter $3p$ del S, debajo del nivel de Fermi, pero sin traslaparse con la banda de valencia, ver Fig. 5.15 d) y e). Las observaciones anteriores explican el por qué experimentalmente se necesitan concentraciones altas de azufre para mejorar la fotoactividad para la degradación de contaminantes [117]. Si la sustitución del azufre se realiza lejos de la superficie, los portadores de carga no llegarán a los sitios reactivos debido a la alta localización dentro de la brecha, inhibiendo la actividad de la degradación. A altas concentraciones, se incrementa la probabilidad de que los dopantes se encuentren en la superficie, y como consecuencia se beneficiará la reactividad del material.

Figura 5.15. Densidad de estados total y parcial del TiO_2 dopado con azufre utilizando las tres metodologías de relajación. La primera columna muestra una supercelda en volumen y la segunda la superficie de TiO_2 (101), ambas con 48 átomos.

Sin embargo, el dopaje S- TiO_2 tiene una energía de formación alta debido a los cambios estructurales importantes que provoca el radio iónico del azufre.

5.7.5 Vacancias de oxígeno en la superficie de TiO_2 (101)

Cuando se sintetiza al TiO_2 es común que se encuentren presentes vacancias de oxígeno en la red. La concentración de las vacancias puede ser modificada si se sintetiza al material en condiciones no estequiométricas (con exceso de Ti o deficiencia de O); o mediante la variación de la temperatura, por ejemplo, las vacancias se incrementan cuando la muestra se calienta hasta 900 K. Teniendo esto en mente, se decidió estudiar el efecto que tienen las vacancias de oxígeno en la estructura de TiO_2 , cuando se encuentra pura y dopada.

Las energías de formación de las vacancias de oxígeno para los sistemas dopados con los elementos del grupo principal, en la superficie de $\text{Ti}_{16}\text{O}_{32}$ anatasa (101), tienen el siguiente orden: F (5.740 eV) > S (5.734 eV) > C (4.084 eV) > N (3.963 eV). Experimentalmente se sabe que las vacancias de oxígeno son promovidas cuando la superficie se encuentra dopada con N o C, lo cual es consistente con nuestros resultados teóricos [76, 118].

Figura 5.16 Densidad de estados total y parcial para el TiO_2 (101) anatasa puro y dopado con elementos del grupo principal. En todos los casos se generó una vacancia de oxígeno por celda.

Al remover un átomo de O de la superficie pura de TiO_2 , se generan estados Ti^{3+} que se localizan por debajo del MBC [119], como muestra la Fig. 5.16 e). El sistema que se encuentra dopado con C muestra un comportamiento diferente, los dos electrones que se encuentran disponibles producto de la remoción del átomo de oxígeno, se transfieren a los orbitales desocupados $2p$ del C, y se ubican por encima de la banda de valencia, Fig. 5.16 a).

La vacancia de oxígeno en el sistema dopado con S genera dos estados Ti^{3+} tal como en el caso del TiO_2 (101) puro, y se debe, como ya se discutió anteriormente, a que el oxígeno y el azufre tienen la misma estructura electrónica en la capa de valencia, ver Fig. 5.16 d). Para el dopaje con F, existen tres estados entre las bandas de energía, uno de ellos corresponde al electrón que tiene de más el F comparado con el O, lo cual está en acuerdo con los resultados de Czoska *et al.* [70], los otros dos estados son generados por los electrones extra inducidos por la vacancia de oxígeno.

Los electrones provenientes de la vacancia de oxígeno generan especies Ti^{3+} localizadas cerca del nivel de Fermi. Los estados Ti^{3+} generados por el electrón del F se encuentran más cercanos a la banda de valencia, Fig. 5.16 c).

Los átomos de C y N aceptan la carga electrónica extra derivada de la vacancia de oxígeno. Se ha mostrado que el exceso de carga puede ser atrapada por las impurezas de N, mejorando las propiedades fotocatalíticas del material y aumentando la eficiencia [118, 120]. Zhang y colaboradores [121] encontraron que los centros fotoactivos en la región visible, del sistema N-TiO₂, son los cúmulos de átomos dentro del sistema que tienen la siguiente distribución geométrica [O-Ti⁴⁺-N³⁻-Ti⁴⁺-VO⁻], donde VO se refiere a la vacancia de oxígeno. Finazzi y colaboradores también reportaron un comportamiento similar cuando se sustituyen dos átomos de O por N. Los electrones desapareados llenan los estados desocupados 2*p* del N dando como resultado un material de capa cerrada [114]. La sinergia entre los EGP y las VO limpian la brecha entre las bandas; aunque para el N, además “limpian” la brecha, los nuevos estados se encuentran mezclados con los estados 2*p* del O en la banda de valencia, lo que mejora la movilidad electrónica.

Para el dopaje C-TiO₂ en volumen, Kamisaka *et al.*, concluyen que las VO disminuyen la actividad fotocatalítica al llenar los huecos generados por el dopante, con lo cual se inhibe la movilidad de la carga [122]. En nuestro caso, para la superficie de anatasa (101), los estados 2*p* del C, que se ocupan por las VO, se localizan por encima de la banda de valencia, lo cual es benéfico para la actividad fotocatalítica, ya que el átomo dopante se localiza cerca de la superficie. Por lo tanto, los portadores de carga generados por la interacción con la luz ya se encuentran en los sitios reactivos, es decir los estados localizados 2*p* de C pueden mejorar el tiempo de vida de los portadores de carga.

5.7.6 Respuesta óptica en la región visible del TiO₂ (101) dopado con EGP

Se determinó la absorción óptica – la descripción del método se encuentra en el apéndice C – de la superficie de TiO₂ anatasa (101) dopada con los elementos C, N, F y S, como se muestra en la Fig. 5.17. Para tomar en cuenta la subestimación que genera en la brecha de energía la DFT, la absorción óptica calculada incluye un desplazamiento de banda rígida (con un valor de 0.44 eV). Esta metodología ha sido utilizada con resultados satisfactorios en diferentes estudios de este tipo de materiales [123-125]. Este desplazamiento se utilizó a lo largo de todo el análisis en los sistemas con y sin vacancias de oxígeno.

El espectro UV-Vis generado, Fig. 5.17 a), concuerda con los datos experimentales reportados por Chen *et al.* [126], en donde el dopaje con C muestra una mayor absorbancia en la región visible. En nuestro caso, se encuentra un hombro de longitud de onda $\lambda_{\text{max}} = 500$ nm (azul), que corresponde a una transición de la banda de valencia, de los estados 2*p* de O, a los estados desocupados 2*p* del C localizados en el centro de la brecha de energía, ver las Fig. 5.17 b) y Fig. 5.17 a). Cuando se considera a la vacancia de oxígeno, la actividad óptica en la región visible

Figura 5.17. Espectro UV-Vis del TiO_2 anatasa (101). a) Corresponde a los dopajes de C, N, F y S; b) los mismos dopajes pero con vacancias de oxígenos. Los resultados se obtuvieron con la metodología GGAU.

se incrementa significativamente para todos los casos de TiO_2 dopado, lo cual favorece la generación de portadores de carga, Fig. 5.17 b).

Debido a que las vacancias de oxígeno están presentes en casi todos los materiales sintetizados de TiO_2 , la presencia simultánea de dopantes y vacancias de oxígeno es frecuente. De acuerdo a datos experimentales [126], cuando la concentración de N se incrementa, las vacancias de oxígeno junto con los estados Ti^{3+} también lo hacen, lo que mejora la actividad óptica en la región visible. Los resultados de esta tesis muestran que el dopaje con nitrógeno presenta la menor energía de formación de vacancias de oxígeno (3.965 eV). Para el sistema N- TiO_2 con vacancias de oxígeno, existen dos hombros con una longitud de onda de 550 y 750 nm, los cuales corresponden a transiciones hacia los orbitales desocupados 3d del Ti, ver Fig. 5.16 b).

El átomo de flúor impide la formación de vacancias de oxígeno, lo cual contrasta con los resultados obtenidos por Hattori y su grupo de trabajo [57], donde argumentan que los iones de F promueven las vacancias de oxígeno. La DOS parcial, Fig. 5.16 c), muestra que el nivel de Fermi se recorre 0.2 eV, alejándose de la banda de conducción, cuando la vacancia de oxígeno se toma en cuenta, con lo cual no se reduce el potencial químico del TiO_2 . El dopaje con flúor presenta una actividad óptica similar al TiO_2 , en acuerdo con la evidencia experimental donde el dopaje F- TiO_2 difícilmente desplaza la absorción de luz a la región visible [56]. Pese a las observaciones anteriores, se ha reportado que el dopaje del TiO_2 con F sí presenta actividad catalítica bajo la luz visible. Se especula que esta actividad se deba a otras especies como F_2 o HF que podrían encontrarse absorbidas en la superficie del material.

Para todos los casos aquí estudiados, las vacancias de oxígeno en la superficie (101) de TiO_2 anatasa desplazan el espectro hacia la región visible. El incremento en la actividad óptica en la región visible respecto del átomo dopante se comporta de la siguiente manera: $\text{C} > \text{N} > \text{F} > \text{S}$. La razón por la que el F y S no presentan una gran eficiencia fotocatalítica se debe a que ellos

promueven las especies Ti^{3+} , con lo cual los portadores de carga generados no tienen el potencial de oxidación requerido para formar las especies $\text{HO}^\bullet$. La alta absorbancia de la luz visible en el dopaje con C, Fig. 5.17 b), así como los estados localizados por encima de la banda de valencia, explican los resultados de Shatkivel y Kisch donde el dopaje con C es cinco veces más eficiente que el de N para la degradación del 4-clorofenol cuando se utiliza luz artificial ($\lambda \geq 455 \text{ nm}$) [127].

5.7.7 Discusión de los resultados TiO_2 dopado con elementos orgánicos

Se estudió la estructura electrónica del TiO_2 anatasa dopado con los elementos C, N, F y S – tanto en volumen como en superficie, con y sin vacancias – utilizando la DFT y el parámetro U de Hubbard.

La GGA, no describe de manera correcta la brecha energética en todos los casos. El mejor método de relajación para describir la estructura electrónica del TiO_2 dopado es el esquema GGAU, el cual obtiene soluciones localizadas (para los estados Ti^{3+}) y con un costo computacional semejante a la aproximación GGA.

Se identificaron dos formas para reducir la brecha entre bandas del TiO_2 . El primer mecanismo es ampliar las bandas de valencia o de conducción. La presencia de orbitales ocupados cerca del máximo de la banda de valencia reduce la brecha, y por lo tanto, se requiere menor energía para excitar a los electrones de esta banda hacia la de conducción. El dopaje con S en la superficie (101) del TiO_2 es un ejemplo de este mecanismo. Un proceso similar ocurre, pero en la banda de conducción, cuando se forma la superficie (101) en el TiO_2 ; los átomos de Ti que quedan expuestos en la superficie presentan menor coordinación, lo cual genera estados vacíos muy cerca de la banda de conducción.

El segundo mecanismo para reducir la energía de excitación es generar estados localizados dentro de la brecha. Sin embargo, este proceso tiene el inconveniente de que los nuevos estados pueden servir como sitios de recombinación de los portadores de carga. Por ejemplo, el dopaje con C y N forman estados desocupados altamente localizados dentro de la brecha. El dopaje con C, en la superficie (101), presenta una brecha “más limpia” que en el caso del sistema en volumen, lo cual favorece la eliminación de los sitios de recombinación. Finalmente el dopaje con F presenta una respuesta similar a cuando se tienen las vacancias de oxígeno en el TiO_2 . El flúor promueve la formación de especies Ti^{3+} , las cuales aparecen por debajo de la banda de conducción.

El número de electrones de valencia del dopante determina el número de estados y su posición dentro de la brecha cuando reemplaza a un átomo de O.

Tanto el dopaje como las vacancias de oxígeno en la superficie TiO_2 (101) desplazan el espectro de absorción óptico hacia la región visible. Se obtiene un incremento significativo en la

intensidad de absorción siguiendo el orden $C > N > F > S$. Por lo tanto, la destacada actividad catalítica bajo luz visible obtenida con el C como dopante es consistente con la alta intensidad de absorción generada por las vacancias de oxígeno presentes en la superficie.

5.8 TiO₂ dopado con MT

Desde la década de los noventa el TiO₂ ha sido estudiado amplia y minuciosamente debido a sus propiedades fotocatalíticas, principalmente en la degradación de compuestos orgánicos. Durante este periodo se han establecido algunas pautas generales para modificar la brecha energética entre bandas en el TiO₂, sin disminuir la eficiencia fotocatalítica. A continuación se enuncian algunas: *i)* El dopaje debe conservar el nivel de energía del borde de la banda de conducción para preservar el potencial de reducción en la degradación de compuestos orgánicos [128]. *ii)* Debe generar brechas “limpias”, ya que los estados inducidos por las impurezas que se localizan dentro de la brecha pueden servir como centros de recombinación, disminuyendo la concentración de los portadores de carga y estropeando su difusión hacia los sitios reactivos [129]. Finalmente, *iii)* Los dopantes no deben disminuir ni la movilidad ni el tiempo de vida de los portadores de carga [50].

Controlar los estados dentro de la brecha de los semiconductores continúa siendo un reto [130]. En el TiO₂ estos estados dependen del tipo de dopantes, la concentración de las vacancias de oxígeno y del ambiente geométrico en el que se localicen los dopantes. Si no se controlan estas características puede ser que los elementos dopantes estropeen la eficiencia fotocatalítica. Por ejemplo, en algunos sistemas de TiO₂ dopado con metales de transición, los electrones son excitados usando luz visible, sin embargo, con altas concentraciones de dopante, hay un decremento en la tasa de degradación de elementos orgánicos [43, 44].

En el capítulo dos se revisó cómo los elementos metálicos inducen estados dentro de la brecha de energía, y en ocasiones estados que se encuentran parcialmente ocupados. A pesar de que la interacción entre los dopantes metálicos y las vacancias de oxígeno pueden subsanar estas desventajas, no hay estudios suficientes para concluir cómo estos factores influyen en la eficiencia del material.

En esta sección se estudia al TiO₂ anatasa, tanto en superficie como volumen, dopada con los metales de transición MT= Co, Fe, Ni, Pd y Pt para determinar cuál de estos metales reduce la energía de formación de portadores de carga y mejora la eficiencia fotocatalítica.

5.8.1 TiO₂ en volumen dopado con MT

Una vez que el TiO₂ puro está formado, la sustitución de un átomo de Ti por un átomo metálico es un proceso endotérmico, la incorporación del metal se puede realizar durante la síntesis o por el proceso de “sputtering” (bombardeo de iones) [81]. En el TiO₂ anatasa, el metal se encuentra

coordinado de manera octaédrica a seis oxígenos, dos en forma apical ($\text{Ti-O}_{\text{ap}} = 2.01 \text{ \AA}$) y cuatro ecuatoriales ($\text{Ti-O}_{\text{eq}} = 1.95 \text{ \AA}$). Cuando el Ti es reemplazado por Fe, Co, Ni, Pd o Pt, la estructura prácticamente no cambia ya que los radios iónicos de los dopantes son similares al radio iónico del Ti con una desviación estándar de $0.03 \text{ \AA}$, ver la Tabla 4. El Fe y el Pt son los elementos que requieren menor energía para el dopaje del TiO_2 , 3.81 y 2.43 eV , respectivamente. No obstante, ambos elementos presentan la mayor energía de formación de las vacancias de oxígeno, 5.81 eV (Fe) y 5.45 eV (Pt), ver Tabla 4. La energía para generar la vacancia es mayor que la energía de dopaje, debido a que los dopantes poseen mayor afinidad a los átomos de oxígeno que el Ti, siendo el átomo de Fe el caso extremo.

Tabla 4. Energía de formación (E_F en eV), para el dopaje del TiO_2 y para la formación de la vacancia de oxígeno. Para ambos sistemas se muestra el momento magnético (M en μ_B). La columna cinco y seis muestran la distancia ($\text{\AA}$) entre el MT y los O. Por último, se muestra el radio iónico de Shannon.

Dopante	E_F	M	Vacancia de oxígeno		MT-O_{eq}	MT-O_{ap}	Radio Iónico de Shanon
			E_F	M			
Co	3.6983	1.0	5.4839	1.0	1.89	1.90	0.650
Fe	1.8134	4.0	5.8075	4.0	1.88	2.09	0.645
Ni	4.3555	0.0	4.8882	0.0	1.90	1.89	0.690
Pd	4.7393	0.0	4.8806	0.0	1.98	2.01	0.615
Pt	2.4306	0.0	5.4530	0.0	1.98	2.02	0.625
Ti	---	---	---	---	1.95	2.01	0.605

Se calcularon las DOS para el TiO_2 dopado con MT como se muestra en la 5.18, en la primera columna se muestran los sistemas dopados sin vacancias de oxígenos, mientras que la segunda corresponde a las vacancias de oxígenos. El dopaje genera estados ocupados y desocupados en la brecha de energía y la localización dentro de esta brecha depende del metal empleado. La vacancia de oxígeno deja dos electrones desapareados en el sistema que se localizan en los orbitales d de los MT, ver la Fig. 5.18.

El dopaje de este sistema con Co, Fe y Ni genera estados en medio de la brecha, los cuales pueden actuar como trampas de electrones, impidiendo que los electrones lleguen a los sitios reactivos de la superficie, ver Fig. 5.18 a), c) y e), estos resultados concuerdan con los reportados por Park et al. [60]. De acuerdo con Atanelov, Gruber y Mohn [80] un fotocatalizador eficiente debe tener la brecha de energía libre de estados intermedios adicionales. Por lo tanto, dopar con la mayoría de los metales de transición promueve la creación de sitios de recombinación que reducen el tiempo de vida de los portadores de carga, disminuyendo la eficiencia catalítica.

El TiO_2 dopado con Co y Fe presenta un momento magnético de 1 y $4 \mu_B$, respectivamente, lo que concuerda con los datos de P. Jian *et al.*, quien encontró que el dopaje con Co ($1.4 \mu_B$) y el

Figura 5.18 La densidad de estados total y parcial de los estados del TiO_2 en volumen dopado con MT. La columna de la izquierda corresponde al TiO_2 dopado, mientras que la columna derecha representa al TiO_2 dopado y con una vacancia de oxígeno. El nivel de Fermi se ubica en el cero de energía.

Fe ($3.39 \mu_B$) en la anatasa genera sistemas polarizados [131]. Brevemente, los dopantes Fe, Co y Ni pueden atrapar portadores de carga impidiendo su difusión e inhibir la movilidad electrónica. Los demás sistemas no presentan magnetización.

El Pd (Fig. 5.18g) y el Pt (Fig. 5.18i) generan estados vacíos justo por debajo del MBC y por arriba del MBV, es decir, ambos sistemas tienen una brecha limpia, reduciendo la energía para excitar a los electrones desde la banda de valencia sin generar sitios de recombinación.

Figura 5.19 Estructura de bandas para el TiO_2 en volumen dopado con Co. En la columna de la izquierda se muestra al TiO_2 dopado sin vacancia de oxígeno y en la columna derecha con una vacancia de oxígeno. La línea azul corresponde al nivel de Fermi sin normalizar.

Además, el Pt presenta estados deslocalizados en la banda de conducción, que incrementan la movilidad de los electrones foto inducidos. De esta manera, se considera que el Pd y el Pt son los mejores prospectos para dopar al TiO_2 en volumen y tener buenas eficiencias en la degradación de compuestos orgánicos.

Figura 5.19-continuación. Estructura de bandas para el TiO_2 en volumen dopado con Fe, Ni y Pd. En la columna de la izquierda se muestra al TiO_2 dopado sin vacancia de oxígeno y en la columna derecha con una vacancia de oxígeno. La línea azul corresponde al nivel de Fermi sin normalizar.

La estructura de bandas del TiO_2 dopado con MT se ilustra en la Fig. 5.19. El átomo de Pd genera estados cercanos al MVB (Fig. 5.19g), mientras que el Pt reduce la brecha de energía introduciendo estados en el MBC (Fig. 5.19i). Ambos metales disminuyen la generación de estados desocupados dentro de la brecha.

Figura 5.19-continuación. Estructura de bandas para el TiO_2 en volumen dopado con Pt y puro. En la columna de la izquierda se muestra al TiO_2 dopado sin vacancia de oxígeno y en la columna derecha con una vacancia de oxígeno. La línea azul corresponde al nivel de Fermi sin normalizar.

La masa efectiva se relaciona con la curvatura de la banda, entre más curvatura tenga una banda, la masa efectiva es más ligera [67, 132]. Además, la movilidad (μ), y la curvatura de la banda están relacionadas por $\mu = e\tau/m^*$, donde e es la carga del electrón, τ es el tiempo entre colisiones y m^* es la masa efectiva del portador de carga. La movilidad de los portadores de carga se reduce si la masa efectiva es grande, lo que significa una alta localización del portador de carga [133].

Por ejemplo, el Co (Fig. 5.19a) y el Ni (Fig. 5.19e) presentan bandas planas, localizadas debajo del MBC, incrementando la masa efectiva electrónica considerablemente de 0.03 (TiO₂) a 0.24 (Co-TiO₂) y 0.15 (Ni-TiO₂), ver Tabla 5; por lo tanto, se disminuye la movilidad electrónica. El Fe presenta la masa efectiva del hueco más pesada, seguido por el Pd, Co y Ni. En general, los elementos 3d introducen un número considerable de bandas a la mitad de la brecha con masas efectivas más pesadas que las del sistema puro, causando una baja en la movilidad de los portadores de carga.

El Pd y Pt cambian ligeramente las masas efectivas de los portadores de carga, ver Tabla 5. Para el Pd-TiO₂, el último estado ocupado se debe principalmente a los orbitales 2p del O, con una pequeña contribución de los orbitales 4d del Pd, ver la Fig. 5.19g. Este estado tiene una masa efectiva del hueco 1.7 veces mayor a la del TiO₂ puro. Para el dopaje con Pt, los estados del dopante caen cerca de la banda de valencia como muestra la Fig. 5.19i. La movilidad del hueco para este sistema es similar al de la anatasa pura, pero con menor energía de excitación. El funcional HSE06, que se muestra en el apéndice E, localiza los estados ocupados del Pt en la banda de valencia (Fig. E2), con una brecha de energía de 3 eV en contraste con la brecha de 2.1 eV calculada con el funcional PBE.

Tabla 5. Masa efectiva de los portadores de carga con y sin vacancias de oxígeno, m_e^* denota la masa efectiva del electrón y m_h^* la masa efectiva del hueco.

Sistema	TiO ₂ en volumen		Vacancia de oxígeno	
	m_e^*/m_e	m_h^*/m_e	m_e^*/m_e	m_h^*/m_e
TiO ₂ [133]	0.04	0.17	--	--
TiO ₂ [134]	0.09	0.19	--	--
TiO ₂	0.03	0.15	0.03	0.08
Co-TiO ₂	0.24	0.22	0.32	0.14
Fe-TiO ₂	0.15	0.60	0.04	0.67
Ni-TiO ₂	0.17	0.22	0.56	0.39
Pd-TiO ₂	0.10	0.25	0.03	0.21
Pt-TiO ₂	0.03	0.17	0.03	0.12

Utilizar el funcional HSE06 resulta en una mejor aproximación para ubicar de manera más acertada a los estados generados por los MT, a la banda de valencia y a la banda de conducción. Sin embargo, la metodología GGAU, nos entrega una descripción física cualitativa del material que basta para estudiar las propiedades electrónicas del material. Para los dopantes Pd y Pt, el funcional HSE acerca los estados introducidos hacia las bandas del semiconductor, ver la Fig. E1 y E2.

La presencia de una vacancia de oxígeno en el material dopado causa que el nivel de Fermi se desplace hacia el MBC, ver la Fig. 5.18 y Fig. 5.19. Recordemos que cuando se genera una vacancia de oxígeno en el TiO_2 puro, los electrones desapareados resultantes se localizan en los orbitales desocupados $3d$ del Ti, formando especies Ti^{3+} , ver Fig. 5.19l. En cambio cuando se genera en el sistema de TiO_2 dopado con MT, los electrones se dirigen hacia los orbitales d de los MT, por esta razón el nivel de Fermi se desplaza hacia la banda de conducción, ver Fig. 5.18 y 5.19.

Al igual que el dopaje, la formación de las vacancias de oxígeno es un proceso endotérmico. Las vacancias de oxígeno se manipulan experimentalmente con tratamientos térmicos o en condiciones no estequiométricas de síntesis. Los dopajes con Ni y Pd presentan las menores energías de formación de la vacancia de oxígeno. En contraste, el sistema dopado con Fe tiene la energía de formación de vacancias de oxígeno más alto, ver Tabla 4. Lo que concuerda con la observación experimental donde en una atmósfera rica en oxígeno se eleva la concentración de agregados de Fe_3O_2 – los cuales se tienen que remover con soluciones ácidas –, esto se debe a la alta afinidad del Fe hacia el oxígeno [65].

5.8.2 Superficie TiO_2 (101) dopada con MT

En las reacciones heterogéneas fotocatalíticas, los procesos más importantes se llevan a cabo en la superficie del material. La superficie interactúa con la luz, generando los portadores de carga, además activa a los compuestos del medio permitiéndole reaccionar. Esta reactividad se debe a los átomos sub coordinados, a las impurezas y a los defectos estructurales que poseen las superficies. En esta sección se estudia la estructura electrónica de la superficie de TiO_2 (101) dopada con MT y el efecto que tienen las vacancias de oxígeno sobre el material dopado.

Aquí se analizan tres sitios diferentes para las vacancias de oxígeno. La primera vacancia VO_1 , se genera en el oxígeno puenteado que se encuentra enlazado al MT; la segunda VO_2 es en el oxígeno vecino al MT que está en el mismo plano, y por último la VO_3 corresponde al oxígeno que se considera como segundo vecino al átomo de Ti, como muestra la Fig. 5.20.

Se calcularon las DOS para los dopajes con MT a la superficie anatasa (101), con y sin vacancias de oxígeno, ver Fig. 5.21. En general, la estructura electrónica de la superficie de TiO_2 (101) dopada con MT es parecida a la presentada en el material dopado en volumen, ver la primera columna de las Figs. 5.18 y 5.21. Pero para la superficie, los átomos de Ti con baja coordinación, crean un pico al inicio del MBC, similar al presentado en el dopaje superficial de los compuestos

Figura 5.20 Fragmento de la superficie de TiO_2 (101). Las esferas grises representan los átomos de Ti, las rojas a los de oxígeno y por último la esfera negra es el MT dopante. Se muestran los sitios donde se generaron las vacancias de oxígeno.

orgánicos. El dopaje de Co en la superficie (101) se diferencia de manera importante al mismo dopaje pero en volumen, ver las Fig. 5.18a y 5.21a. Los estados vacíos $3d$ del Co se esparcen por toda la brecha y se acercan al MVB, lo cual produce un decremento en la actividad catalítica debido a la diferencia energética pequeña que existe entre todos los estados desperdigados, incrementando la tasa de recombinación de los portadores de carga. Para todas las demás superficies dopadas, la posición relativa de los estados desocupados dentro de la brecha de energía y sus momentos magnéticos no sufren cambios significativos respecto de sus análogos en volumen.

La Tabla 6 muestra que las VO_1 tienen las menores energías de formación, excepto para el caso del dopaje con Pt. Es más probable generar la vacancia en VO_1 debido a que existe un efecto de compensación de carga entre la vacancia y el elemento dopante. Cuando el elemento dopante y la vacancia no son primeros vecinos, como en VO_3 , la energía de formación aumenta de manera significativa. Los electrones desapareados generados por las vacancias de oxígenos pueden adquirir dos configuraciones, el singlete de capa abierta $\uparrow \downarrow$ (open shell singlet) o el triplete $\uparrow \uparrow$. Los momentos magnéticos para los sistemas con VO_1 – excepto para el dopaje con Ni – se mantienen inalterados respecto a los dopajes simples, es decir, los electrones desapareados adoptan la configuración singlete de capa abierta $\uparrow \downarrow$. En el dopaje Ni- TiO_2 los electrones toman la configuración triplete, como se muestra en la Tabla 6.

Los estados que se generan dentro de la brecha de energía, resultado del dopaje metálico, son una mezcla de orbitales $3d$ del Ti, d del MT y $2p$ del O, como se muestra en la primera columna de la Fig. 5.21. Para la VO_1 , los electrones desapareados se dirigen hacia los estados d de los MT (ver Fig. 5.21, columna central). Para la vacancia VO_3 , los electrones desapareados ocupan los estados que tienen una mezcla de orbitales $3d$ del Ti y d del MT como se muestra en la Fig. 5.21 tercera columna – en este sitio las vacancias se encuentran más cercanas al Ti que al dopante –. Se observa una alteración en la región del MBC, es decir unos cuantos estados $3d$ del Ti pertenecientes a esta región se ocupan. Un caso singular en esta serie de vacancias (VO_3) es el

Figura 5.21 Densidad de estados total y parcial de la superficie TiO_2 anatasa (101) dopada con los MT. La columna de la izquierda corresponde al dopaje simple del material, mientras que las columnas siguientes corresponden a la vacancia de oxígeno VO_1 y VO_3 , respectivamente.

sistema Pt-TiO_2 (101), aquí los electrones desapareados llenan solamente los estados $3d$ del Ti, dejando desocupados los estados del dopante cerca del MBC, Fig. 5.21o.

Las vacancias de oxígeno desplazan el nivel de Fermi hacia la banda de conducción, reduciendo la energía de excitación y llenando los estados generados dentro de la brecha por los MT. A pesar de que los estados generados se encuentran muy bien definidos y dentro de la brecha energética, pueden mejorar las propiedades fotocatalíticas del sistema, debido a que el elemento dopante se encuentra en un sitio superficial; es decir, desde un inicio se encuentra en un sitio reactivo (la superficie), así que los portadores de carga se encontrarán disponibles para la reacción.

Tabla 6. Energía de formación (E_F en eV) del dopaje de la superficie TiO_2 (101); la energía requerida para arrancar un oxígeno de la superficie dopada (E_{VO} energía de formación de la vacancia en eV); y el momento magnético total (M en μ_B).

Dopante	E_F	M	Vacancia de oxígeno					
			VO_1		VO_2		VO_3	
			E_{VO}	M	E_{VO}	M	E_{VO}	M
Co	3.9465	3.0	4.3187	3.0	5.1340	3.0	5.9103	5.0
Fe	1.6390	4.0	5.1635	4.0	5.9083	4.0	6.9128	6.0
Ni	4.5216	0.0	3.8968	2.0	4.7385	2.0	5.0890	2.0
Pd	4.5636	0.0	4.4178	0.0	4.8073	0.0	6.9375	2.0
Pt	2.3238	0.0	5.6866	0.0	5.4373	0.0	6.9229	2.0

Un ejemplo para ilustrar la sentencia anterior es el dopaje Fe- TiO_2 (101), ver Fig. 5.21e. Si se promueve un electrón desde el orbital ocupado $3d$ del Fe cercano al nivel de Fermi, el hueco será atrapado hasta que el electrón regrese a su estado más estable.

La VO_1 en el sistema Pd- TiO_2 (101) hace que los electrones desapareados llenen los estados $4d$ del Pd que se encontraban desocupados (Fig. 5.21j), recorriendo el nivel de Fermi hacia el MBV limpiando la brecha (Fig. 5.21k). Tanto el Pt como el Pd son los dopantes más promisorios ya que “limpian” la brecha de energía y no añaden estados desocupados cerca del MBC, dejando el potencial de reducción relativamente inalterado.

5.8.3 Respuesta óptica en la región visible del TiO_2 dopado con MT

La absorción óptica del TiO_2 , tanto de la superficie como del volumen, dopado con MT se presenta en la Fig. 5.22. La brecha cambia de 2.3 ($U = 0$) a 2.89 eV cuando se considera al parámetro de correlación de Hubbard con un valor de $U = 5.5$ eV. Aún usando este valor para el parámetro U , la aproximación GGAU arrojando valores que difieren por 0.31 eV de la brecha de energía. Una manera práctica de sobrellevar este error sistemático de la teoría, y así hacer una comparación directa con el experimento, es permitir un desplazamiento constante – sobre todos los cálculos realizados – de la banda de conducción para representar la brecha experimental de 3.2 eV. Por lo tanto, se utilizó el desplazamiento de banda rígida de 0.31 eV a lo largo de este capítulo, para evaluar las absorciones ópticas del TiO_2 .

Figura 5.22 Espectro de absorción UV-Vis del TiO_2 anatasa dopado con MT. El primer renglón corresponde al material en volumen a) sin vacancias y b) con vacancias de oxígeno, VO_1 . El segundo renglón muestra la superficie (101) del material c) sin y d) con vacancias de oxígeno, VO_1 .

En el TiO_2 puro, la vacancia de oxígeno crea una banda de absorción con un máximo para la longitud de onda representativa del color rojo ($\lambda_{\text{max}} = 629 \text{ nm}$), ver la Fig. 5.22b; que corresponde a la excitación hacia estados Ti^{3+} . La VO_1 favorece la actividad del TiO_2 puro ya que incrementa la absorción de fotones en la región del rojo visible.

En el sistema Pt-TiO_2 en volumen no hay una banda de absorción máxima en la región visible del espectro, lo cual se relaciona a que tiene una brecha “limpia”, Fig. 5.18i. Con la VO_1 , este sistema muestra actividad óptica cuando la longitud de onda es menor a 500 nm (2.47 eV), aquí ambos defectos – el dopante y la vacancia – cooperan positivamente, ver Fig. 5.22b. El desplazamiento hacia la región del rojo visible en el espectro se debe a la localización de estados ocupados 5d del Pt por encima de la banda de valencia, ver Fig. 5.19j.

El espectro de absorción del Pd-TiO_2 en volumen muestra un hombro a 420 nm (violeta), ver Fig. 5.22a, la cual corresponde a la excitación electrónica desde la banda de valencia hacia los orbitales desocupados 4d del Pd, como se muestra en la Fig. 5.18g. La VO_1 hace desaparecer este hombro (Fig. 5.22b), con lo que la respuesta óptica en la región visible disminuye debido a que la probabilidad de absorber un fotón incidente decrece. Las vacancias de oxígeno reducen la generación de portadores de carga en la región visible para el sistema Pd-TiO_2 .

El TiO_2 en volumen dopado con Fe tiene una respuesta óptica en la región visible de 400-800 nm (Figura 5.22a). El sistema muestra una absorción máxima en $\lambda_{\text{max}} = 604$ nm (anaranjado). Las transiciones electrónicas ocurren desde los estados $3d$ del Fe, localizados por encima del MBV, hacia los estados desocupados localizados dentro de la brecha, Fig. 5.18c. Las vacancias de oxígeno disminuyen el número de fotones absorbidos para este sistema.

El átomo de Ni dopado en el TiO_2 genera una banda de absorción amplia en el intervalo de 350-800 nm. Se observan tres bandas en: 363.38 nm, $\lambda_{\text{max}} = 460.56$ nm y en 604.22 nm, ver Fig. 5.22a. La banda con λ_{max} se genera debido a la excitación de electrones de los estados $2p$ del O hacia los estados localizados $3d$ del Ni desocupados, los cuales tienen una densidad de estados significativa, Fig. 5.18e. Cuando se forma la VO_1 , el pico más intenso se atenúa y la longitud de onda máxima se recorre a 355.71 nm – resultado de esto se forman dos pequeños hombros en 441.43 nm y 557.14 nm –. El Ni hace activo al TiO_2 a la luz visible; sin embargo, las vacancias de oxígeno hacen que la absorbancia decrezca y que se incorporen varios sitios de recombinación, con lo cual se estropea el papel del material como fotocatalizador.

El dopaje con Co presenta un comportamiento similar al del Ni. Contrastando nuestros resultados, Jiang *et al.* [131], reportan que el Co-TiO_2 muestra absorción en un rango que va de 375-800 nm. Sin embargo, existe trabajo experimental [135] que indica que el Co-TiO_2 presenta una $\lambda_{\text{max}} = 615$ nm, valor cercano a nuestro resultado de $\lambda_{\text{max}} = 600$ nm, cuando se tiene la superficie sin vacancias, Fig. 5.22c.

En la superficie de TiO_2 (101) dopada con los metales de transición $3d$ (Co, Ni y Fe), se incrementa la respuesta óptica a la luz visible, principalmente con el átomo de Ni, que arroja dos bandas de absorción intensas a 450 y 720 nm, lo que concuerda con los datos experimentales de 450 y 730 nm [136]. La mejora que generan los elementos dopantes sigue el orden $\text{Ni} > \text{Co} > \text{Fe} > \text{Pd} > \text{Pt}$.

Toprek y sus colaboradores [137], estudiaron la respuesta óptica del Fe-TiO_2 (101) y obtuvieron una $\lambda_{\text{max}} = 600$ nm, en este trabajo se obtiene una $\lambda_{\text{max}} = 510$ nm que se encuentra más cercana al valor experimental de 490 nm reportado por Weng *et al.* [138]. Sin embargo, como ya se ha mencionado, una alta respuesta a la luz visible no garantiza que el material sea catalíticamente activo, esto es, los estados intra-brecha favorecen la fotogeneración de electrones en la región visible del espectro, pero al mismo tiempo estos estados se comportan como sitios de recombinación.

La disminución de la energía de excitación para formar portadores de carga está condicionada a la generación de la menor cantidad de sitios de recombinación. Los metales de transición $4d$ y $5d$, como agentes dopantes, generan una brecha de energía “limpia”, aunque mejora de manera

modesta la absorción de luz visible. Por último, las vacancias de oxígeno reducen la respuesta a la luz visible del sistema dopado tanto el volumen como en superficie.

5.8.4 Discusión de los resultados TiO_2 dopado con MT

En este capítulo se presentó el estudio del TiO_2 , tanto en superficie como en volumen, dopado con Co, Fe, Ni, Pd y Pt. Además se examinó la interacción simultánea con las vacancias de oxígeno usando el parámetro U de Hubbard para la correlación electrónica

Para el sistema en volumen los dopantes Co, Fe y Ni, generan estados dentro de la brecha de energía. El Co y Ni son inertes en la fotocatalisis debido a que los estados que generan dentro de la brecha se encuentran esparcidos, lo que reduce el tiempo de vida de los portadores de carga, aun cuando existen vacancias de oxígeno en la red.

El Fe mejora la respuesta fotocatalítica cuando interactúa con la vacancia de oxígeno, en concordancia con los resultados experimentales; este incremento se debe a que los electrones desapareados generados por la vacancia de oxígeno “limpian” la brecha dejando menos sitios de recombinación, sin embargo, la alta afinidad del Fe por el oxígeno hace que sea poco probable generar vacancias en el sistema.

En la superficie, la generación de una vacancia de oxígeno cercana al dopante (VO_1) es más fácil que las vacancias que se encuentran lejos de la impureza (VO_3). La energía de formación de la VO_1 , en promedio es 1.66 eV menor que para la VO_3 , el motivo es que los MT son más electronegativos que el Ti, lo que genera una mejor compensación de la carga.

El Ni y el Co en la superficie TiO_2 (101) se comportan igual que en el sistema en volumen, los estados que generan estan esparcidos en la brecha de energía, inclusive cuando la vacancia de oxígeno está en el sistema.

El efecto que tiene la VO_3 en los dopajes de TiO_2 (101) con Pd y Pt es que los electrones desapareados, producto de la vacancia, llenan los estados $3d$ del Ti. Como resultado, el nivel de Fermi se mueve hacia el MBC. En general para la VO_3 , el MBC se deslocaliza y se crea una mezcla con los orbitales $3d$ del Ti y orbitales d del MT. Si estos estados reducen la brecha, recorriendo el MBC hacia regiones de energía menor, la actividad fotocatalítica disminuirá ya que el potencial de reducción se disminuye.

Los metales de transición del cuarto y quinto periodo son más sensibles a la ubicación de la vacancia de oxígeno. El Co, Fe y Ni no muestran una variación importante entre la VO_1 y la VO_3 ; en ambas se llenan los orbitales d de los metales de transición.

Las energías de formación del TiO_2 dopado con Fe y Pt son las menores de todos los dopantes estudiados. De aquí que las energías de formación de la VO_1 sean las más alta para ambos. El Fe

y el Pt crean enlaces fuertes con los átomos de oxígeno. De manera general, la vacancia de oxígeno en la superficie TiO_2 (101) dopada con los MT mejora la actividad fotocatalítica.

Si bien es cierto que las vacancias de oxígeno reducen la respuesta a la luz visible del material dopado, estas también reducen el número de estados que pueden servir como sitios de recombinación, los estados se localizan ahora cerca de los bordes de ambas bandas.

Los sistemas que tienen menor número de estados dentro de la brecha son los dopados con Pd y Pt. La ausencia de sitios de recombinación es una característica de los fotocatalizadores con altos rendimientos a la degradación de compuestos orgánicos. Cuando se generan las vacancias de oxígeno se localizan nuevos estados ocupados por encima de la banda de valencia. Además, los estados desocupados formados por los dopantes se desplazan hacia el MBC del sistema puro, reduciendo la brecha, lo que resulta en que los electrones promovidos a estos estados puedan desplazarse a través de la banda de conducción, permitiendo llegar a los sitios reactivos.

5.9 TiO_2 codopado con MT y EGP

A pesar de la mejora en las propiedades fotocatalíticas del TiO_2 dopado tanto por elementos metálicos como por elementos del grupo principal, no se han alcanzado las cotas necesarias para que la titania pueda ser utilizada a nivel industrial. El dopaje con MT mejora la respuesta del material a la luz visible, pero introduciendo sitios de recombinación. Por otro lado, los EGP usados como dopantes en la titania no muestran un corrimiento significativo del espectro UV-Vis hacia la luz visible, a menos que se generen las vacancias de oxígeno con la subsecuente baja en la actividad catalítica.

Hao y Zhang realizaron experimentalmente el codopaje de N y Fe en el TiO_2 . Argumentan que ya que los orbitales ocupados del N en el sistema N- TiO_2 desplazan hacia la región visible el espectro de absorción de luz, la introducción del ion Fe^{3+} aumentará la cantidad de estados cerca del MBC mejorando las propiedades fotocatalíticas del material. Al cuantificar la eficiencia fotocatalítica – a través de la degradación del 2,4 diclorofenol – encontraron el siguiente orden para los materiales sintetizados: $\text{Fe-N-TiO}_2 > \text{N-TiO}_2 > \text{Degussa P25}$. Reportaron que el Fe-N- TiO_2 es cuatro veces mejor que el Degussa P25 [139].

Hongqi Sun y su grupo hicieron un trabajo comparativo sintetizando sistemas codopados con la siguiente estructura MT-N- TiO_2 . Los elementos metálicos fueron, MT = Fe, Ni, Ag y Pt. Sus resultados concuerdan con los nuestros expuestos en las secciones anteriores. Los dopajes Ni-, Fe-, y Pt- TiO_2 son los que muestran mejor absorción de luz en la región visible, sin embargo, para la degradación de fenol los mejores son el dopaje N- TiO_2 y los codopajes Ag-N- y Pt-N- TiO_2 . El Pt-N- TiO_2 es por mucho el mejor fotocatalizador, eliminando el 100% del contaminante en la mitad del tiempo en que los otros llegan al ~45% de degradación [140].

En esta sección se estudia al TiO_2 codopado con dos MT el Pt y Pd; y con dos EGP el C y S. El criterio de selección tomó en cuenta que los elementos fueran los que menos estados dentro de la brecha introdujeran al TiO_2 . Así, se generaron los sistemas Pd-C- TiO_2 , Pd-S- TiO_2 , Pt-C- TiO_2 y por último el Pt-S- TiO_2 . En esta combinación de sustituciones se consideran dos eventos: en el primero, ambos elementos se encuentran interactuando (cerca); y en el otro, los elementos están separados a 4 Å (lejos). Para realizar esto, se cambió el tamaño del sistema, aumentado el número de átomos en la celda unitaria de 48 a 96 para obtener las configuraciones mencionadas. Se modeló al volumen con una supercelda de $2 \times 2 \times 4$ y la superficie con una de $2 \times 2 \times 1$ con cuatro capas en la dirección (101) y un vacío de 16 Å.

5.9.1 TiO_2 codopado con MT y EGP en volumen

El análisis de los sistemas codopados se complica ya que involucra la creación de enlaces de los dopantes con el sistema y, en algunos casos, la interacción entre dopantes. Por ejemplo, en el sistema Pd-C- TiO_2 cerca, el Pd: $[\text{Kr}] 4d^{10}$, abre sus capas, es decir, desaparecen los electrones de sus orbitales de valencia, y los utiliza para formar enlaces covalentes con el C: $[\text{He}] 2s^2 2p^2$ y el O $[\text{He}] 2s^2 2p^4$. El C atrae los electrones del MT a sus orbitales desocupados, pero como no existen suficientes electrones desapareados en el sistema para que el C obtenga la configuración del Ne, existen estados del carbono sin ocupar. La Fig. 5.23a muestra un estado ocupado por encima del MBV que corresponde al enlace Pd-C, y un estado desocupado por debajo del MBC que es una mezcla de los estados desocupados $4d$ del Pd y $2p$ del C. Cuando los dopantes se encuentran lejos, el C adquiere una configuración sp^3 y solo interactúa con los electrones que provienen del Ti, las Figs. 5.23b y 5.24b muestran tres estados localizados por encima del MBV, los orbitales de Pd no se encuentran mezclados a pesar de estar en la misma región de energía.

La interacción de los orbitales del C y Pd provoca una hibridación, lo cual limpia la brecha de energía, ver Fig. 5.24a sin embargo, cuando los dopantes están aproximadamente a 4 Å, la hibridación se inhibe, lo que provoca que los estados de C y Pd aparezcan en la brecha de energía prohibida, pero a diferentes niveles de energía “ensuciando” la brecha (Fig. 5.24b). Estos estados disminuyen el tiempo de vida media de los portadores fotogenerados.

En el sistema Pd-S- TiO_2 cerca, el Pd forma enlaces con los átomos de O y S. Los enlaces son representados en la DOS por dos estados encima del MBV, ver Fig. 5.23c. El estado cerca del nivel de Fermi es una mezcla de los orbitales $3p$ del S y $4d$ del Pd, como se aprecia en las Fig. 5.23c y Fig 5.24c; el estado cerca del MBV corresponde al enlace Pd-O. La mezcla entre orbitales d y p de los átomos Pd y S genera un estado desocupado en el borde del MBC. Cuando los dopantes no interactúan directamente se generan una serie de estados ocupados; la Fig. 5.23d muestra que el S llena sus orbitales desocupados con electrones provenientes del Ti, por lo que no participa en la banda de conducción, mientras que el Pd se enlaza con los átomos de O del sistema, estos

Figura 5.23 Densidad de estados total y parcial del TiO_2 en volumen dopado con MT (Pd y Pt) y EGP (C y S). La columna de la izquierda corresponde al codopaje cuando los dopantes se encuentran como primeros vecinos, la columna de la derecha muestra cuando están a 4 Å de separación.

estados al no estar en la misma región de energía que los resultantes del S-Ti, no se encuentran mezclados, como lo muestra la Fig. 5.24d. El S al tener el mismo número de electrones de valencia que el O, genera estados encima del MBV.

El Pt-C- TiO_2 muestra un comportamiento similar al Pd-C- TiO_2 , ver Fig. 5.23e. El enlace Pt-C está representado por un pico debajo del nivel de Fermi, como se observa en la Fig. 5.23e. En la estructura de bandas (Fig. 5.24e) se observa de manera más clara que este estado es una mezcla de los orbitales 5d del Pt y 2p del C. La alta afinidad electrónica del Pt genera un estado ocupado encima del MBV, que a diferencia del dopante Pd, compite con el C por los electrones de enlace. Cuando los dopantes están alejados se crean varios estados sin mezclar debajo del nivel de Fermi, Fig. 5.24f, que corresponden a los enlaces C-Ti y Pt-O, ver Fig. 5.23f. Los orbitales desocupados del C quedan por debajo del MBC como se muestra en la Fig. 5.24 f. Al igual que para el codopaje C-Pd, cuando los dopantes no interactúan, la brecha de energía presenta múltiples estados dentro de la brecha de energía debido a los dopantes.

Figura 5.24 Estructura de bandas para los sistemas codopados de TiO_2 , los paneles delgados muestran en el mismo espacio recíproco la participación de los orbitales p de los EGP y los d MT. La columna de la izquierda muestra cuando los dopantes se encuentran enlazados y el de la derecha cuando están a $4 \text{ \AA}$ de distancia.

Por último, en el Pt-S-TiO_2 la afinidad electrónica del Pt (-2.125 eV) y del S (-2.073 eV) son similares. El Pt se enlaza fuertemente con el S lo que genera los dos estados cercanos al nivel de Fermi, Fig. 5.23g. La alta afinidad electrónica del Pt atrae carga hacia él, lo que resulta en un estado con DOS alta debido solo a un orbital ocupado $5d$ del Pt (Fig. 5.23g y Fig. 5.24g).

5.9.2 Superficie de TiO_2 (101) codopado con MT y EGP

En la superficie se disminuye la coordinación de los dopantes orgánicos. Estos dopantes se encuentran enlazados a dos átomos, simplificando la discusión de los resultados. Como muestra, analizamos el sistema Pd-C- TiO_2 (101). Aquí el átomo de C se enlaza a un átomo de Ti y a uno de Pd, dos electrones se utilizan para formar los enlaces, por lo que queda un orbital vacío el cual genera un estado simétrico arriba del nivel de Fermi como se observa en la Fig. 5.25a. Por otro lado, el Pd como no es superficial sigue siendo 6 coordinado con lo que se espera que tenga una oxidación 4^+ al igual que el Ti. El metal transfiere carga para enlazarse con los O y el C, dejando un orbital desocupado que deviene en el segundo pico desocupado dentro de la brecha como se muestra en la Fig. 5.25a.

Cuando los dopantes se encuentran lejos en el mismo sistema Pd-C- TiO_2 , el C forma enlaces únicamente con los átomos de Ti que genera un estado cerca del MBV; el orbital desocupado se ubica en la banda de conducción principalmente en la región que pertenece a los estados de Ti subcoordinado, ver Fig. 5.25b; por otra parte el Pd forma enlaces con los O, generando estados cercanos al MBV, los estados desocupados que se encuentran dentro de la brecha son una mezcla principalmente de orbitales $3d$ del Pd y $2p$ del O.

El sistema Pd-S- TiO_2 (101) se comporta de manera similar al Pd-C- TiO_2 (101), pero los estados desocupados dentro de la brecha tienen menor contribución de los orbitales $3p$ del S. El S, $[\text{Ne}] 3s^2 3p^4$, recibe electrones del Ti y del Pd en los dos espín orbitales disponibles ocupando todos los orbitales $3p$, ver Fig. 5.25c. Para el sistema donde se encuentran los dopantes alejados, el S se enlaza con los átomos de Ti, formando un estado por debajo del nivel de Fermi. Los estados desocupados dentro de la brecha no tienen contribución de los orbitales $3p$ del S, el Pd por su parte interactúa solamente con átomos de O generando estados cercanos al MBV, ambos efectos se muestran en la Fig. 5.25d. Cuando se dopa con S, este genera estados apenas separados del MBV, es la principal diferencia de los orbitales $3p$ del S con respecto a los orbitales $2p$ del O.

La Fig. 5.25e muestra el codopaje Pt-C- TiO_2 (101). Aquí, como en el sistema en volumen, el Pt se hibridiza con el O y el C, como consecuencia se genera un estado ocupado y otro desocupado dentro de la brecha. Estos estados son una mezcla de los orbitales $5d$ del Pt y $2p$ del C. El C acepta carga tanto del Pt como del Ti, pero aún le queda un orbital desocupado que se mezcla con los desocupados $5d$ del Pt, formando el estado desocupado dentro de la brecha, ver Fig. 5.25e. Cuando se encuentran separados, el C adquiere la configuración sp^3 y atrae carga de los átomos de los Ti de alrededor. Este fenómeno se observa en los tres estados definidos que se encuentran encima de la banda de valencia. El Pt cede carga a los O circundantes por lo que introduce estados en el MVB, ver Fig. 5.25f.

Figura 5.25 Densidad de estados total y parcial de la superficie TiO_2 (101) dopada con MT (Pd y Pt) y EGP (C y S). La columna de la izquierda corresponde al codopaje cuando los dopantes se encuentran como primeros vecinos, la columna de la derecha muestra cuando están a 4 Å de separación.

El último sistema es singular. La posición del S se encuentra en la superficie, por lo tanto tiene más grados de libertad. La Fig. 5.25g muestra que no hay una interacción significativa entre los dopantes, existe una interacción electrostática debido a que el S queda cargado negativamente y el Pt positivamente, pero no se presenta un traslape entre sus orbitales. Hay un estado dentro de la brecha que se debe a la transferencia electrónica del Pt a O del material, y un estado desocupado, también debido al Pt, ubicado en los estados $3d$ de los Ti sub-coordinados; los estados del S se esparcen en la banda de conducción y valencia. Cuando están alejados, el S se enlaza fuertemente con un solo Ti (de los dos que tiene por vecinos cercanos), esto hace que se genere un pico dentro del MVB correspondiente al enlace S-Ti, y otro cerca del nivel de Fermi que se debe principalmente a estados ocupados $3p$ del S y en menor cantidad los estados $3d$ del Ti. El Pt se comporta de igual manera que en el caso del volumen.

5.9.3 Discusión de resultados del TiO₂ codopado con MT y EGP

Tanto para los sistemas en volumen como en superficie el escenario más probable es aquella donde los dopantes se encuentran enlazados entre ellos. La Tabla 7 muestra los resultados de la energía de formación para los diferentes codopajes, se observa que cuando los elementos dopantes se encuentran como primeros vecinos, el sistema tiene menor energía de formación. Cuando los dopantes se encuentran interactuando directamente compensan la diferencia de carga – que tienen respecto de los átomos de Ti y O – transfiriendo o recibiendo electrones del otro elemento dopante. El codopaje Pt-C-TiO₂ es el que muestra la menor energía de formación, el Pt ([Xe]4f¹⁴5d⁹6s¹) tiene electrones desapareados con los cuales puede formar enlaces, mientras que el Pd tiene una configuración singlete, Pd [Kr]4d¹⁰, lo que implicaría una energía adicional para abrir las capas electrónicas. La Tabla 7 indica que los codopajes son más fáciles de formar en la superficie de TiO₂ (101) que en el volumen, esto se explica con la menor coordinación que tienen los EGP en la superficie, tienen mayor libertad de movimiento.

Tabla 7. Energías de formación [eV] para los sistemas del TiO₂ codopados MT (Pd, Pt) y EGP (C, S). A los sistemas donde los dopantes están de primeros vecinos se le llama “cerca”, cuando están separados por 4 Å se le llama “lejos”.

Sistema	Volumen		Superficie	
	Cerca	Lejos	Cerca	Lejos
Pd-C-TiO ₂	9.99	12.07	9.87	11.45
Pd-S-TiO ₂	11.51	12.92	10.59	10.41
Pt-C-TiO ₂	7.62	9.91	7.35	9.37
Pt-S-TiO ₂	9.64	10.78	8.17	8.34

Cuando los dopantes se encuentran interactuando directamente entre ellos, en general, generan menor cantidad de estados dentro de la brecha. Si se generan estados dentro de la brecha, se encuentran cerca de las bandas del semiconductor. Lo anterior produce que en el espectro de absorción de luz no haya picos tan marcados en la región visible, como se observa en la Fig. 5.26.

En este caso para discriminar cuál es el sistema con mayor absorbancia se calculó el área bajo la curva del espectro, la cual es proporcional a la radiación que se absorbe, los resultados se muestran en la Tabla 8.

Figura 5.26 Espectro de absorción UV-Vis del TiO_2 anatasa dopado con MT y EGP. A la izquierda se muestra al sistema en volumen y a la derecha con la superficie (101) expuesta.

La zona del espectro que se considera como región visible comprende desde 780 nm (1.5 eV) a 380 nm (3.30 eV). La Tabla 8 muestra que cuando el dopaje se realiza en el volumen, es decir en las capas internas del material, se absorbe mayor cantidad de luz. El sistema con mayor absorbancia es el Pd-S- TiO_2 , los estados introducidos por el dopante se localizan pegados al MBV y desplazan el nivel de Fermi hacia regiones de mayor energía reduciendo la brecha de energía. Además, como el S tiene los mismos electrones de valencia que el O y los estados desocupados del Pt se localizan en el borde del MBC, el espectro se recorre hacia la región visible sin generar estado dentro de la brecha, que como se ha mencionado, se asocian a sitios con poca difusión en el material.

En el codopaje Pd-C- TiO_2 en volumen, los estados intermedios hacen que la absorbancia en la región de 500 a 800 nm sea considerable, ver Fig. 5.23a y Fig. 5.26a. La cantidad de luz absorbida es parecida en los sistemas codopados con Pd-C, Pt-C y Pt-S, en general presentan un corrimiento hacia la región visible, respecto al TiO_2 puro.

Tabla 8. Radiación visible absorbida por el TiO_2 codopado, en unidades de $[10^3 \text{ cm}^{-1} \text{ eV}]$.

Sistema	Absorbancia	
	Volumen	Superficie
Pd-C- TiO_2	85.59	76.02
Pd-S- TiO_2	104.40	83.47
Pt-C- TiO_2	74.89	73.23
Pt-S- TiO_2	83.88	69.71

Los codopajes presentes en la superficie (101), hace que se generen estados desocupados dentro de la brecha, lo que resulta en bandas de absorción dentro del espectro UV-Vis, ver Fig. 5.26b. Estos estados localizados al no estar mezclados con la banda de valencia provocan que los electrones que son promovidos hacia ellos no se difundan en el material; sin embargo, al estar en la superficie, son candidatos a reaccionar con las especies hidroxilo en el medio.

Finalmente, teniendo en cuenta los factores de difusión de la carga, la energía de formación y la radiación absorbida, consideramos que el sistema Pt-C-TiO₂ (101), es decir en superficie, es el más prometedor para la fotocatalisis. Tiene la menor energía de formación, el estado que introduce en la brecha corresponde al C que se encuentra en un sitio reactivo, y por último, la absorbancia, aunque no es la mayor, no se encuentra lejos del máximo.

Conclusiones

Es extraño sin duda no habitar ya la tierra, dejar de practicar unas costumbres apenas aprendidas, no poder darles la significación de un porvenir humano ni a las rosas ni a las otras cosas, que eran de suyo una promesa; [...] Extraño no seguir deseando los deseos. Extraño ver todo aquello que se relacionaba, flotando en el espacio.

Rainer Maria Rilke. Fragmento de la Primera Elegía del Duino.

En un primer acercamiento al objeto de estudio, considerábamos que la superficie del TiO_2 podía participar directamente en la ruptura de enlaces del colorante AA7. Nuestra hipótesis era que la estructura electrónica del colorante se desestabilizaría al estar en contacto con el sistema X- TiO_2 (donde X corresponde cualquier elemento dopante). Sin embargo, desde los primeros meses de la investigación los resultados arrojaron una interacción muy débil, y en algunos casos repulsión, entre el colorante y la superficie. Al continuar la búsqueda de información encontramos que las investigaciones apuntaban a que el radical hidroxilo es el principal responsable de la ruptura de la estructura del colorante.

El estudio del mecanismo de degradación del colorante AA7 mostró que el radical hidroxilo es capaz de iniciar la ruptura de los enlaces del colorante a través de reacciones no activadas y exotérmicas, siendo la concentración de $\text{HO}^\bullet$ el reactivo limitante. Por ello, era necesario estudiar las condiciones que favorecieran la formación de estas especies. El trabajo tomó la dirección (que no fue nueva ya que se tenía contemplada) de estudiar la formación de portadores de carga – electrones y huecos fotogenerados – necesarios para obtener a los radicales $\text{HO}^\bullet$ pero a un costo energético menor. Con esto, la estrategia fue dopar el TiO_2 con elementos del grupo principal y con metales de transición para favorecer la formación de electrones y huecos en el material utilizando luz visible.

Para los EGP, el sistema C- TiO_2 (101) es el mejor candidato para ser un buen fotocatalizador, siempre y cuando la mayor parte del material dopante se encuentre en la superficie. El C genera dos estados desocupados dentro de la brecha del TiO_2 , que si se encuentra de manera superficial, servirán como trampas para los portadores de carga, que al estar en la interfaz están disponibles listos para interactuar con el H_2O_2 . Aunado a esto, las vacancias de oxígeno – que son frecuentes en estos sistemas – tienen un efecto benéfico en la eficiencia fotocatalítica, llenan los estados desocupados de C recorriendo el nivel de Fermi hacia la banda de conducción. Con esto, los electrones se excitan desde los estados del C hacia la banda de valencia, disminuyendo los estados generados a la mitad de la brecha. El N también es un buen dopante por las mismas razones, sin

embargo, el sistema C-TiO₂ tiene mayor absorbancia de radiación visible, aumentando la probabilidad de formación de radicales hidroxilo.

En la colección de dopantes que involucra a los metales de transición, los elementos Ni y Co, a pesar de su gran absorbancia de radiación visible, no mejoran las eficiencias catalíticas – en acuerdo con lo reportado en la bibliografía –. Los estados que generan estos dopantes se encuentran esparcidos en la brecha de energía con lo que se comportan como centros de recombinación de carga, o trampas de electrones. Además, los electrones y huecos fotogenerados en los sistemas Ni-TiO₂ y Co-TiO₂ tienen menor movilidad debido al incremento de su masa efectiva.

Los resultados, algunos contradictorios, en literatura respecto al sistema Fe-TiO₂ se explican con el efecto de las vacancias de oxígeno. Estas mejoran las propiedades fotocatalíticas del sistema, ocupan los posibles sitios de recombinación; sin embargo, generar estas vacancias en un elemento que forma óxidos con facilidad, involucra un control meticuloso durante la síntesis y un gasto energético mayor.

Seleccionamos al Pd y al Pt como los mejores dopantes dentro de los elementos de transición estudiados. El Pd y el Pt reducen la brecha energética para generar portadores de carga, al mismo tiempo los huecos y electrones fotogenerados en estos sistemas presentan la misma movilidad que los portadores del TiO₂ puro. Los dopantes Pd y Pt introducen un menor número de estados dentro de la brecha y, por último, las vacancias de oxígeno ocupan los orbitales *d* de los metales de transición y los sitúan cerca de la banda de valencia. Ambos presentan buenas características tanto en volumen como en superficie.

En el sistema codopado, las energías de formación calculadas muestran que es muy probable que los elementos dopantes se encuentren como vecinos formando enlaces. La compensación de la carga, entre el conjunto de elementos del grupo principal y los metales de transición, hace que el sistema se estabilice, generando menor cantidad de estados dentro de la brecha de energía.

El sistema codopado Pt-C-TiO₂ es el sistema más eficiente siguiendo las reglas descritas, introduce estados ocupados en el borde de la banda de valencia. Además, en la superficie (101), el único estado desocupado de los dopantes se mezcla con los orbitales del Ti desocupados superficiales. Las vacancias de oxígeno hacen que los electrones que resultan de la ruptura del enlace Ti-O, se localicen en el estado desocupado producto de la mezcla de los dopantes (Pt-C), desplazando los estados desde el borde de la banda de conducción hasta el borde de la banda de valencia.

Perspectivas

Continuar con el mecanismo de degradación del AA7 vía radicales libres. Realizar un estudio cinético de la degradación de los productos 1,2 naftaquinona y al ácido p – (amino) bencilsulfónico, vía radicales libres utilizando la DFT y el funcional de intercambio M05.

Investigar la degradación de los subproductos de la desintegración del AA7 a través del ataque concertado de radicales libres, utilizando el método MCSF. Realizar el mecanismo de reacción del ataque concertado de dos radicales libres hacia la 1,2 naftaquinona.

Estudiar el efecto de la concentración de vacancias de oxígeno en la superficie de TiO_2 codopado con MT y EGP. Calcular las probabilidades de transición de los electrones y el tiempo de vida media de los portadores de carga en estos sistemas.

Estudiar el efecto multicapa de las especies OH adsorbidas en la superficie del TiO_2 (101) anatasa. Las especies adsorbidas cambian la polaridad de la superficie haciéndola reactiva para la adsorción de moléculas orgánicas.

Estudiar la disociación del H_2O_2 en la superficie de TiO_2 anatasa (101) modificada, utilizando la metodología Nudge Elastic Band implementada en VASP.

Apéndice A

A.1 Teoría de Funcionales de la Densidad

El conocimiento de la energía total de un sistema atómico o molecular, es de gran importancia para la descripción de sus propiedades física, además posibilita la explicación y predicción del comportamiento que tienen frente a reacciones químicas y diferentes medios de reacción. Los fundamentos teóricos de la física y química moderna fueron construidos, a inicios del siglo pasado, gracias a la formulación de la mecánica cuántica. Esta teoría hizo posible, en principio, comprender cómo los electrones y los núcleos atómicos interactúan para formar enlaces químicos, los cuales enlazan a los núcleos y crean moléculas y sólidos [141].

En la química, conocer el camino energético de una reacción permite controlar las características electrónicas de los productos, y con ello, potencializar las aplicaciones de las moléculas.

La primera teoría que se utilizó para describir a los átomos y moléculas diatómicas sin utilizar parámetros empíricos, fue enunciada por Erwin Schrödinger. La ecuación de Schrödinger emplea una función para describir el sistema y depende de las posiciones de los N electrones y M núcleos.

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) = E\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M), \quad (A1)$$

Donde $\hat{H}$ es el operador de Hamilton, Ψ es la función de onda, $\vec{r}_N$ son las posiciones de los electrones, $\vec{R}_M$ las posiciones de los núcleos y E representa la energía para el estado cuántico descrito.

Esta ecuación puede ser simplificada tomando en cuenta la diferencia de masas que existe entre los núcleos y los electrones. Hasta el núcleo más ligero (el protón del hidrógeno) pesa 1800 veces más que el electrón, por consiguiente el núcleo se mueve demasiado lento en comparación al electrón.

La consecuencia directa es considerar que los electrones se mueven en un campo de núcleos estáticos, a esto se le conoce como la aproximación de núcleos fijos de Born-Oppenheimer,

$$\hat{H}_{elec}\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = E_{elec}\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N). \quad (A2)$$

Existen dos problemas para resolver la ecuación A2. El primero es el incremento rápido del número de variables con respecto al número de elementos del sistema, se debe considerar que el vector de posición $\vec{r}_N$ está descrito por las componentes vectoriales r_i , r_j y r_k . Esto dificulta

operacionalmente la resolución de la ecuación para sistemas que tengan un gran número de átomos o que estos contengan una gran cantidad de electrones. El otro problema es que la función de onda, es muy complicada y no puede ser probada experimentalmente debido a que no es un observable.

A.2 Primer Teorema de Hohenberg y Kohn

Una alternativa a la función de N electrones, es utilizar como variable principal a la función de densidad de probabilidad (densidad electrónica),

$$\rho(\vec{r}) = N \int \cdots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 ds_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N, \quad (A3)$$

esta función determina la probabilidad de encontrar cualquiera de los N electrones dentro de un elemento de volumen, con espín arbitrario, mientras los N-1 electrones tienen cualquier otra posición. A diferencia de la función de onda de Schrödinger, esta función si es observable y puede ser medida experimentalmente. Esta función debe cumplir dos restricciones:

$$\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0, \quad (A4)$$

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N. \quad (A5)$$

La primera restricción se impone para que la densidad de probabilidad electrónica se desvanezca mientras nos alejamos de un lugar con gran potencial externo (núcleos). La segunda nos garantiza que la suma de todos los diferenciales de la densidad sean el número de electrones en el sistema.

En 1964 Pierre Hohenberg y Walter Kohn demostraron que la energía total de un sistema de muchos electrones, en su estado base, es únicamente funcional de su densidad electrónica [142]. Dicho de otra manera, no existen dos potenciales externos diferentes que formen la misma densidad electrónica del estado fundamental de un sistema en particular. La siguiente expresión representa la construcción de la energía a través de las ideas de Hohenberg y Kohn.

$$V_{ext} \Rightarrow \rho_0 \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow E_0.$$

Dado que la energía total del estado fundamental E_0 es funcional de la densidad electrónica del estado fundamental ρ_0 , entonces también debe ser así para las componentes individuales de la energía.

$$E_0[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r}) V_{ne} + T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0], \quad (A6)$$

El primer término corresponde a la energía de interacción de la densidad electrónica con los núcleos, la segunda es la energía cinética de los electrones y por último se tiene la energía de

interacción electrón electrón. Las dos últimas expresiones son independientes del sistema y en realidad son el santo grial de la teoría de funcionales de la densidad.

Se sabe que la energía cinética dinámica de los electrones en un sistema atómico, depende de las interacciones que existen entre los N electrones. Así mismo se conoce que los electrones, debido a que son partículas con carga (fermiones), tienen interacciones de tipo electrostáticas. Las interacciones electrostáticas y el cambio en la energía cinética dinámica son fáciles de visualizar, debido a nuestra experiencia con el mundo macroscópico, pero hay una tercera que no tiene un análogo con nuestros sentidos; esta interacción es la que se origina debido a la naturaleza anti simétrica de la función de onda, y está directamente relacionada con el principio de exclusión de Pauli. Este principio enuncia que dos o más fermiones (partículas con espines enteros divididos entre dos), en este caso dos electrones (espín=1/2) no pueden encontrarse con los mismos números cuánticos en el mismo estado. Por lo tanto las partículas también se encuentran interactuando debido a su espín.

A.3 Densidad de pares

Desafortunadamente, no se conocen las expresiones exactas para la energía cinética dinámica en un sistema molecular, ni para la correlación electrónica. Para tomar en cuenta las relaciones electrónicas se recurre al concepto de los agujeros de Fermi y Coulomb, que aparecen en la densidad de pares,

$$\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = N(N-1) \int \cdots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_3 \dots d\vec{x}_N. \quad (A7)$$

La densidad de pares, ecuación A7, es la probabilidad de encontrar simultáneamente dos electrones, con espines σ_1 y σ_2 , en dos elementos de volumen $d\vec{V}_1$ y $d\vec{V}_2$, mientras que los demás $N-2$ electrones tienen posiciones y espines arbitrarios. Debido a que las partículas son indistinguibles la densidad par se reduce al producto de las probabilidades independientes y a un factor que da cuenta de que son partículas semejantes,

$$\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \frac{N-1}{N} \rho(\vec{x}_1) \rho(\vec{x}_2). \quad (A8)$$

Para que la ecuación de la densidad par A7, sea utilizada para el caso de fermiones esta tiene que cumplir la siguiente restricción:

$$\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = -\rho_2(\vec{x}_2, \vec{x}_1). \quad (A9)$$

Podemos observar que para $\vec{x}_1 = \vec{x}_2$, la única forma en que se cumple la restricción A8 es que $\rho_0(\vec{x}_1, \vec{x}_1) = 0$, este resultado habilita el principio de exclusión de Pauli.

Antes de poder correlacionar los electrones en el marco de las densidades de probabilidad, necesitamos definir la probabilidad condicional,

$$\Omega(\vec{x}_2; \vec{x}_1) = \frac{\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2)}{\rho(\vec{x}_1)}. \quad (\text{A10})$$

Esta es la probabilidad de encontrar cualquier electrón en la posición 2, en un espacio espín-coordenado $(i, j, k \text{ y } s)$, conociendo previamente la posición 1 de un electrón. La densidad condicional se integra en los $N-1$ electrones, excluyendo el electrón de referencia.

La diferencia entre la probabilidad condicional (A10) y la probabilidad de encontrar un electrón en la posición $\vec{x}_2$, describe el cambio en la probabilidad condicional causada por la corrección a la auto-interacción electrónica, la correlación de Coulomb y el intercambio de Fermi. En otras palabras es la diferencia que existe entre considerar a los electrones como partículas no interactuantes y considerar a los electrones como fermiones,

$$h_{xc}(\vec{x}_1; \vec{x}_2) = \frac{\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2)}{\rho(\vec{x}_1)} - \rho(\vec{x}_2). \quad (\text{A11})$$

A la ecuación A11 se le conoce como el agujero de intercambio-correlación.

Si integramos la ecuación A11, tomando en cuenta los resultados de integrar la densidad de probabilidad (A5) y la probabilidad condicional (A10), tenemos que:

$$\int h_{xc}(\vec{x}_1; \vec{x}_2) d\vec{x}_2 = \int \Omega(\vec{x}_2; \vec{x}_1) d\vec{x}_2 - \int \rho(\vec{x}_2) d\vec{x}_2 = N - 1 - N = -1. \quad (\text{A12})$$

Esto quiere decir que el agujero de intercambio-correlación contiene exactamente la carga de un electrón.

Como habíamos dicho, el concepto del agujero de intercambio correlación nos permite tener acceso intuitivo a como la correlación modifica la densidad electrónica. Así, podemos imaginar como el electrón cava un hoyo a su alrededor tal que la probabilidad de encontrar otro electrón cerca se desvanece.

Ahora con la densidad de pares, nos es posible describir la energía de interacción electrón-electrón

$$E_{ee} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)h_{xc}(\vec{r}_1; \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = J[\rho] + E_{ncl}[\rho]. \quad (\text{A13})$$

La energía no clásica $E_{ncl}[\rho]$ lleva la corrección a la auto-interacción y al intercambio-correlación. Esta funcional, junto con la forma exacta de la energía cinética dinámica, son desconocidas y si se tuviera una forma analítica de estas la DFT sería análoga a la ecuación de Schrödinger.

A.4 Segundo teorema de Hohenberg y Kohn

Para saber si la densidad electrónica propuesta es en realidad la densidad electrónica del estado base, Hohenberg y Kohn se valieron del principio variacional para establecer que el funcional entrega la energía más baja, si y solo si, la densidad electrónica de entrada es la verdadera densidad del estado base, por lo tanto,

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}]. \quad (\text{A14})$$

Esto quiere decir que para cualquier densidad de prueba $\tilde{\rho}$, que satisfaga las condiciones necesarias (ecuaciones A4 y A5) y que esté asociada a un potencial externo V_{ext} , se obtendrá una energía mayor, que la energía verdadera del estado base. Esto nos permite, operacionalmente, proponer densidades electrónicas que minimicen la energía.

Hay dos cosas que considerar en los dos teoremas de Hohenberg y Kohn: la primera es que no hay una forma explícita del funcional que entrega la verdadera E_0 de un sistema, y la segunda es que el segundo teorema solo es válido si conocemos la forma exacta de E_{ee} y T , esto tiene como consecuencia que las energías propuestas por ciertas funcionales den valores menores que E_0 .

A.5 La aproximación de Kohn–Sham

En 1965 Walter Kohn y Leu Jeu Sham dieron una guía acerca de cómo poner a funcionar los dos teoremas anteriores [143]. Se basaron en el trabajo hecho por Hartree, Fock y Slater, y establecieron (al igual que Slater), un sistema de partículas no interactuantes los cuales estuvieran en un espacio confinado llamado espín-orbital. Con esto se construye la densidad total de un sistema a partir de los espín-orbitales (φ) de un sistema de partículas no interactuantes. La conexión entre este sistema ficticio y el que en realidad se desea estudiar, está establecido al escoger un potencial V_s tal que la densidad resultante de la sumatoria del módulo al cuadrado de los φ_i sea exactamente igual a la densidad del estado de mínima energía de nuestro sistema real de electrones interactuantes,

$$\rho_s(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_s |\varphi_i(\vec{r}, s)|^2 = \rho_0(\vec{r}). \quad (\text{A15})$$

Para minimizar la energía orbital se utiliza el operador de Kohn-Sham,

$$\hat{f}^{ks} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i, \quad (\text{A16})$$

dónde,

$$\hat{f}^{ks} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_s(\vec{r}). \quad (\text{A17})$$

El primer término da cuenta de la energía cinética y el segundo de la energía potencial del sistema de partículas no interactuantes.

El gran acierto de Kohn y Sham, fue darse cuenta de que si no era posible obtener con precisión la energía cinética y la energía de interacción electrón-electrón, al menos se debía obtener lo más exacto que se pudieran estas energías. Propusieron la siguiente funcional para la energía de intercambio–correlación.

$$E_{xc}[\rho] \equiv (T[\rho] - T_s[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]), \quad (\text{A18})$$

donde el funcional de intercambio–correlación en realidad tiene los residuos de comparar, la energía cinética dinámica con la energía cinética de un sistema de partículas no interactuantes T_s , y la energía de intercambio–correlación exacta con la energía potencial clásica de Coulomb. Desafortunadamente, otra vez, no conocemos las expresiones de las energías exactas, por lo cual, las funcionales de intercambio–correlación que se utilizan son aproximaciones a la exacta.

Con esta última aproximación podemos escribir la energía total de un sistema de N electrones y M núcleos como:

$$E[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + E_{ne}[\rho] = \\ -\frac{1}{2} \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \iint |\varphi_i|^2 \frac{1}{2} |\varphi_j|^2 d\vec{r}_i d\vec{r}_j - \sum_i^N \int \sum_a^M \frac{Z_A}{r_{iA}} |\varphi_i|^2 d\vec{r}_i \quad (\text{A19})$$

Apéndice B

B.1 El método U de Hubbard para Estructura de Bandas

En la mayoría de los artículos revisados se hace mención acerca de la incapacidad de las aproximaciones GGA y LDA para calcular el ancho de la brecha energética entre bandas. Para compensar este error los investigadores han optado por añadir el parámetro U de Hubbard para rescatar algunas características de la complejidad de las interacciones electrónicas. R. Albers se dio a la tarea de revisar este método sus contribuciones y sus carencias con el fin de clarificar el camino para futuras investigaciones. La siguiente sección está basada en el artículo que Albers publicó en el año 2009 junto con Niels Christensen y Svane [144].

B.2 Hamiltoniano de Potencial U-Hubbard para estructuras de bandas

El Hamiltoniano electrónico exacto para un sistema que involucra núcleos y electrones es conocido casi desde los inicios de la mecánica cuántica:

$$\hat{H} = \sum_{\sigma} \int d\vec{r} \psi_{\sigma}^{\dagger}(\vec{r}) \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_N(\vec{r}) - \mu \right] \psi_{\sigma}(\vec{r}) + \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} \int d\vec{r} d\vec{r}' \psi_{\sigma}^{\dagger}(\vec{r}) \psi_{\sigma'}^{\dagger}(\vec{r}') V_c(\vec{r} - \vec{r}') \psi_{\sigma'}(\vec{r}') \psi_{\sigma}(\vec{r}). \quad (B1)$$

En esta ecuación V es el potencial que siente el electrón en el sistema – esta puede ser la atracción nuclear o la interacción promedio del campo (*mean-field*) creado por los otros electrones como en la DFT–, V_c es la interacción (tomada por parejas para simplificar el problema) entre electrones, ψ_{σ} y $\psi_{\sigma}^{\dagger}$ son los operadores de creación y destrucción para un electrón en una posición, con espín arbitrario y, por último, μ es el potencial químico.

Aplicado a un cristal este Hamiltoniano debe representar las interacciones de electrones que están fuertemente correlacionados, es decir para electrones “*no tan sujetos*” a los iones y que pueden difundirse por el cristal cambiando la distribución de densidad de probabilidad electrónica. Por ejemplo, los electrones pertenecientes a orbitales *d* o *f* – metales de transición y tierras raras – sienten el apantallamiento de los electrones de la coraza interna del núcleo, lo que provoca que no se pueda despreciar más la segunda parte de la ecuación, la interacción de

muchos cuerpos es vital en la descripción del sistema lo que hace imposible la solución (exacta o numérica) a este problema.

La DFT nos permite calcular estructuras de bandas de materiales complejos – de manera muy acertada para sistemas que no tengan electrones fuertemente correlacionados – lo cual ha tenido un gran impacto en el campo de la física de materia condensada. Sumada a esta teoría, la rapidez de las nuevas computadoras, los algoritmos matemáticos depurados y las colecciones de bases atómicas (ampliamente comprobadas) para expandir las funciones, han hecho posible predecir de manera confiable algunas propiedades en los materiales tales como: las posiciones atómicas, parámetros de red, cambios de fase, conductividades, magnetizabilidades, que concuerdan (con un error pequeño) con datos experimentales [144].

Sin embargo, la implementación de la DFT utilizando la LDA (al igual que la GGA) subestima en un 50-80% el ancho de la brecha de semiconductores y además entrega una descripción deficiente de los electrones altamente correlacionados – revisamos artículos en los cuales los estados Ti^{3+} se encuentran inmersos en la banda de conducción –. Estas fallas son usualmente atribuidas al uso de potenciales locales para representar la energía de intercambio – la cual es no local – y a la falta de un tratamiento adecuado de la correlación de muchos electrones. De manera general la aplicación de la teoría cuántica a los sistemas periódicos – existen casos ideales en los cuales se resuelve de manera exacta todo el Hamiltoniano – dejan de lado el segundo término de la ecuación B1, es decir no toman en cuenta las interacciones directas entre los electrones, lo que genera una falla en la representación de los fenómenos espectroscópicos, que a groso modo, se sirven de alterar la distribución de la densidad electrónica del material, excitando electrones y por ende haciendo que la correlación juegue el rol principal.

El tratamiento de la interacción de los electrones – solo tomada en parte por la interacción *mean-field* – hizo que se re introdujera, de un manera muy simplificada, el término de Hubbard y así considerar de alguna forma la naturaleza de la interacción de “muchos cuerpos”.

$$\hat{H} = \sum_{\vec{k}\sigma} C_{i,\sigma} H^0(\vec{k}) C_{i'\sigma'} + \frac{1}{2} U \sum_{i,\sigma \neq \sigma'} n_{i\sigma} n_{i'\sigma'} + V_{DC}. \quad (B2)$$

El primer término es el Hamiltoniano mono-electrónico de la aproximación local (LDA) sumado sobre los vectores de Bloch, con orbitales en los sitios de la red y espín $\sigma = \uparrow, \downarrow$; el segundo es el término de Hubbard con el parámetro U que solo se utiliza para los electrones de los orbitales d y f ; y el tercero es un término de corrección al que se le llama “*de doble conteo*”. A este Hamiltoniano se le conoce como Hamiltoniano de potencial U -Hubbard para estructuras de bandas (HU-BS por sus siglas en inglés). Se debe tener en cuenta que este Hamiltoniano híbrido no tiene una derivación directa, los dos últimos términos están añadidos sin una justificación formal es, dicho de otra manera, resultado de la intuición acerca del problema, y los términos se conectan entre

sí con las ocupaciones, previamente calculadas, de los estados d y f , las cuales se “asume” son las mismas que las calculadas con la metodología LDA (o GGA). Para evitar el doble conteo de la interacción entre electrones en la ecuación HU-BS, se resta la evaluación de la interacción mono-electrónica en el término de Hubbard (V_{DC}) bajo la “creencia” que remueve la misma cantidad de interacción coulombica que se encuentra en la parte LDA. Esto sin duda es una fisura en el método debido a que la aproximación LDA incluye, en determinado nivel, las contribuciones del intercambio-correlación y por lo tanto involucra un tratamiento mejor que la simple repulsión coulombica del *mean-field*. Una aproximación con más sentido sería tomar simplemente un cálculo de Hartree-Fock (el cual carece de correlación) y sumarle las contribuciones de la aproximación U-Hubbard, sin embargo lo anterior lleva a resultados desastrosos como sobre estimar en un orden de magnitud de diez los anchos de las brechas de energía. No obstante LDA+U ha probado ser una gran herramienta en la interpretación de fenómenos experimentales, el parámetro U permite ajustar las bandas a espectros conocidos ya sea por otra teoría o experimentalmente.

B.3 Efecto del HU-BS en la estructura de bandas del TiO_2

Desafortunadamente el método HU-BS no es exacto, contiene el parámetro de ajuste U , el cual se sintoniza de acuerdo a datos experimentales o cálculos de mayor precisión. En el 2008 C. Calzado, N. Cruz y J. Fernández reportaron un método para obtener el valor del parámetro U con base en cálculos de primeros principios (intentando quitar la parte empírica). Postulan, de manera general, que el potencial U puede asociarse con la energía que se requiere para aparear dos electrones en el mismo orbital, $3d$ para el caso del TiO_2 , y que se puede escribir en términos de la diferencia de energía entre las configuraciones iónicas y neutras ambas en estado singlete. Estas energías se obtienen a través de un cálculo de interacción de configuraciones (CI) tomando en cuenta solo excitaciones mono-electrónicas cercanas en un espacio activo completo (CAS), el modelo físico donde se realiza el cálculo es en una sección pequeña del cristal (Ti_2O_{10}) donde la periodicidad la modelan con un potencial eléctrico que rodea a los oxígenos [87]. Obtienen un valor de $U=5.5\pm0.5$ el cual prueban en un modelo de TiO_2 en fase rutilo (110) que tiene una vacancia de oxígeno, variando el parámetro $U=0.0, 5.0, 5.5, 6.0, 6.5$ y 7.0 para estudiar la sensibilidad y efectos del método. Además, investigaron el efecto del cambio en la geometría realizando dos variaciones: relajando a nivel GGA y proyectando los estados con LDA+U y la otra relajando y proyectando los estados con LDA+U. Encontraron que desde el parámetro $U=5.0$ se encuentran los estados del Ti^{3+} , aunque en un principio aún dentro de la banda de conducción. Sin embargo, cuando se realiza tanto la relajación como la proyección de la DOS con LDA+U, los estados d son altamente sensibles al parámetro; el incremento del parámetro

U recorre los estados hacia la banda de valencia hasta deslocalizarlos ($U=7.0$). Finalmente concluyen que la mejor metodología es cuando se relaja la estructura a nivel GGA y se proyectan los estados con GGA+U, no obstante se encuentren deslocalizados aún en la banda de conducción.

E. Finazzi, Di Valentin, G. Pacchioni y A. Selloni, realizaron un trabajo para evaluar el uso del parámetro U como descriptor de la estructura electrónica del material. Utilizaron un modelo de 96 átomos de anatasa con diferentes métodos para tratar la correlación y el intercambio electrónica: *i*) GGA con el funcional PBE; *ii*) GGA+U ($U=2, 3$ y 4 eV); *iii*) funcionales híbridas B3LYP y H&HLYP. Encontraron que todas ellas encuentran geometrías de equilibrio similares cuando el sistema es estequiométrico. Para el cálculo estándar encuentran un ancho en la brecha de energía de 2.6 eV, mejorándolo hasta 2.79 eV con $U=3,4$ eV, mientras que con las funcionales híbridas el ancho es de 3.92 eV y 6.82 eV para la B3LYP y H&HLYP. A su vez reportaron que existen dos soluciones (con una diferencia menor 0.1 eV) para la distribución de los electrones de exceso. Una en la cual ambos electrones se encuentran localizados en la región de la brecha entre bandas; y otra en la cual un electrón se encuentra localizado y el otro deslocalizado en la banda de conducción. Estas soluciones fueron encontradas con el funcional B3LYP y con $U=3$, sin embargo enfatizan: *“La estructura electrónica cambia continuamente al incrementar el parámetro U, y al parecer no existe una manera simple y certera para determinar el valor correcto de la U”*[145].

Apéndice C

C.1 Propiedades ópticas

El cálculo de las propiedades ópticas de los materiales depende de la matriz dieléctrica dependiente de la frecuencia $\varepsilon_{ij}(\omega)$. El programa VASP obtiene esta matriz después de que el estado electrónico de menor energía se obtiene utilizando la rutina LOPTICS. La función dieléctrica es una función compleja,

$$\varepsilon_{ij}(\omega) = \varepsilon_{ij}^{(1)}(\omega) + i\varepsilon_{ij}^{(2)}(\omega). \quad (C1)$$

La parte imaginaria se define como una sumatoria sobre los estados vacíos de la ecuación

$$\varepsilon_{ij}^{(2)}(\omega) = \frac{4\pi e^2}{\Omega} \lim_{q \rightarrow 0} \frac{1}{q^2} \sum_{cb,k,v,k} 2\omega_k \delta(\epsilon_{cbk} - \epsilon_{vk} - \omega) \times \langle u_{cbk+e_i q} | u_{vk} \rangle \langle u_{cbk+e_j q} | u_{vk} \rangle^*, \quad (C2)$$

donde los índices cb y v se refieren a los estados de conducción y valencia respectivamente, y u_{cbk} es la parte periódica de los orbitales en el punto-k $\mathbf{k}$. Ω es el volumen de la celda primitiva. Los vectores e_i son los vectores unitarios que apuntan a las direcciones cartesianas. La parte real del tensor se obtiene con una transformación de Kramers Kronig,

$$\varepsilon_{ij}^{(1)}(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\varepsilon_{ij}^{(2)}(\omega') \omega'}{\omega'^2 - \omega^2 + i\eta} d\omega'. \quad (C3)$$

En la ecuación (C3), P denota el valor principal. VASP construye $\varepsilon_{ij}(\omega)$ para cada frecuencia, la cual está determinada por

$$\omega = \frac{E}{h}. \quad (C4)$$

El coeficiente de absorción depende de la frecuencia, y puede ser calculado por

$$\alpha_{ii}(\omega) = \frac{2\omega}{100 \times c} k_{ii}(\omega), \quad (C5)$$

donde c es la rapidez de la luz. Los coeficientes de absorción requieren del índice refractivo complejo,

$$k_{ii}(\omega) = \sqrt{\frac{|\varepsilon_{ii}(\omega)| - \varepsilon_{ij}^{(1)}(\omega)}{2}}. \quad (C6)$$

La substitución de la ecuación C6 en C5 con el módulo de la $\varepsilon_{ij}(\omega)$ resulta en,

$$\alpha_{ii}(\omega) = \frac{\sqrt{2}\omega}{100 \times c} \left[\sqrt{[\varepsilon_{ii}^{(1)}(\omega)]^2 + [\varepsilon_{ii}^{(2)}(\omega)]^2} - \varepsilon_{ii}^{(1)}(\omega) \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (C7)$$

Por último, el promedio del coeficiente de absorción en las direcciones xx , yy y zz se obtiene de la siguiente manera:

$$\bar{\alpha}(\omega) = \frac{1}{3}[\alpha_{xx}(\omega) + \alpha_{yy}(\omega) + \alpha_{zz}(\omega)]. \quad (C8)$$

Las gráficas que se muestran en el texto son los coeficientes de absorción promedio contra la longitud de onda del fotón absorbido.

Apéndice D

D.1 Frecuencias de vibración de los tautómeros de los derivados del colorante AA7

A continuación se presentan las frecuencias de vibración para el colorante AA7, tanto con el enlace iónico Na (Na-AA7) como con el enlace covalente H (H-AA7). Para estos dos sistemas se presentan las frecuencias de los tautómeros azo e hidrazo y el estado de transición que lo conecta. Además se muestran la coordenada de reacción intrínseca (IRC) del estado de transición que conecta a los tautómeros hidrazona y azo del H-AA7, calculadas con dos metodologías: la primera con el programa deMon2k [146], utilizando la funcional PBE con la base DZVP, en este programa el cálculo de la IRC implementa el algoritmo propuesto por Gonzalez-Schlegel [147, 148]; la segunda se calculó utilizando la metodología del programa ORCA.4.0.4 utilizando la funcional PBE0 con la base def2-TZVP, para el cálculo de las IRC el programa utiliza el algoritmo de descenso pronunciado utilizando los valores propios de la matriz Hessiana que representa el estado de transición.

El enlace iónico del Na con los oxígenos del grupo sulfónico hizo que la optimización de la geometría se dificultara. El Na se encuentra oscilando en la localidad del grupo sulfónico. Para obtener el estado de equilibrio se realizó un cálculo aumentando el número de puntos de la malla de integración de Lebedev a 424. el programa ORCA 4.0.4 utiliza por default un tamaño de malla variable que va en los primeros pasos de 110 puntos hasta 302 puntos. La Tabla 9 muestra las frecuencias de vibración para los estados de equilibrio así como del estado de transición del compuesto Na-AA7.

Recordemos que el colorante se encuentra en solución ácida, con lo cual se espera que el Na se reemplace por H que formaría un enlace covalente con el grupo sulfónico, se re optimizó la estructura con este nuevo enlace y se hizo una búsqueda de los estados de equilibrio tautómero así como del estado de transición. La Tabla 9 muestra las frecuencias de vibración para los puntos críticos del H-AA7.

La Fig. D1 muestra la IRC para el compuesto H-AA7. No se pueden hacer comparaciones directas debido a que se utilizan diversas metodologías, sin embargo, ambas muestran como el estado de transición es cuando el H del grupo cromóforo se desplaza desde el átomo de N al de O del biciclobenceno. Para ambos casos la distancia entre los átomos de N e H es 1.29 Å, aunque el ángulo O-H-N difiere de 149.34° a 150.03. La energía del estado de transición calculada con

Figura D 1. Coordenadas de reacción intrínsecas. El panel izquierdo muestra el IRC calculado con el programa deMon2k v3 con la funcional PBE y la base DZVP. El panel derecho muestra el calculado con el programa ORCA.4.0.4 usando la funcional PBE0 y la base def2-TZVP.

el programa deMon, se encuentra a 2.03 kcal/mol del tautómero hidrazona, mientras que el calculado con ORCA.4.0.4 se encuentra a 4.96 kcal/mol. En ambos casos el tautómero hidrazona es el tautómero más estable. El tautómero azo se encuentra a 1.47 y 2.67 kcal/mol del tautómero hidrazona calculados con deMon2k y ORCA.4.0.4.

Tabla 9. Frecuencias de vibración [cm^{-1}] de los tautómeros y el estado de transición (TS) de los derivados de AA7. Los cálculos se realizaron utilizando el programa ORCA.4.0.4 con el funcional PBE0 y la base def2TZVP teniendo en cuenta al solvente con el PCM.

	H-AA7 Frecuencias			Na-AA7 Frecuencias		
Modo	Hidrazo	TS	Azo	Hidrazo	TS	Azo
1	21.08	-1025.48	34.63	12.71	-995.13	15.07
2	42.19	43.28	55.04	41.39	15.33	32.97
3	67.70	48.35	68.71	51.16	38.29	39.94
4	77.33	61.38	76.49	57.88	49.73	49.35
5	101.80	79.71	105.43	68.99	61.79	52.42
6	123.87	82.27	128.40	94.58	70.41	74.28
7	135.90	120.35	142.59	113.72	74.81	89.41
8	148.45	136.27	157.13	124.66	105.45	124.85
9	167.84	152.32	169.80	145.82	139.20	151.02
10	196.76	182.65	201.67	151.24	150.66	153.84
11	230.59	205.41	235.00	156.23	160.70	161.26
12	245.57	234.35	261.81	190.71	182.92	188.82
13	301.16	263.28	281.43	203.74	195.96	209.58
14	322.99	295.80	307.79	232.44	215.22	241.14

Modo	Hidrazo	TS	Azo	Hidrazo	TS	Azo
15	340.78	334.07	333.59	258.36	239.77	269.60
16	360.19	349.19	364.71	315.38	277.38	288.66
17	376.42	367.95	376.90	335.04	318.70	328.11
18	394.46	379.18	400.91	366.24	354.16	358.65
19	406.71	412.01	407.71	376.10	374.23	374.53
20	422.22	416.71	430.65	394.38	389.04	389.95
21	432.07	422.82	437.91	409.79	413.23	402.00
22	435.27	433.83	441.55	420.06	417.31	428.35
23	476.97	439.75	458.92	432.84	425.02	439.72
24	482.30	481.04	487.78	438.49	440.32	443.32
25	514.53	520.51	510.65	479.22	447.32	463.38
26	526.31	528.78	530.16	511.51	521.26	515.13
27	538.13	537.29	550.36	521.66	525.12	530.35
28	552.49	557.15	556.82	544.62	546.14	548.50
29	561.95	563.27	564.99	556.45	558.24	558.62
30	565.35	571.44	582.97	562.46	564.90	563.40
31	595.16	601.52	598.71	566.52	569.05	564.69
32	640.26	620.55	640.86	574.09	586.42	585.11
33	650.85	644.49	644.53	607.15	614.82	607.36
34	704.10	645.56	704.31	643.98	630.59	646.64
35	716.85	713.57	715.68	653.01	647.15	651.59
36	738.56	720.10	744.89	705.91	660.09	707.08
37	750.27	747.69	756.28	718.02	716.70	714.32
38	766.48	755.02	771.16	744.84	723.86	746.70
39	776.33	768.44	788.50	749.69	755.13	753.98
40	811.99	786.20	813.93	776.80	758.77	767.72
41	826.17	816.31	834.58	777.05	781.93	792.10
42	850.51	831.23	845.72	814.24	788.31	812.79
43	856.67	856.09	857.91	829.79	817.96	839.39
44	862.68	861.51	867.97	854.04	841.07	854.06
45	875.83	868.34	883.35	865.72	864.70	866.17
46	887.85	884.44	898.18	872.54	868.40	885.31
47	894.14	899.68	941.40	891.83	890.38	896.08
48	902.66	965.41	942.88	898.47	905.14	932.40
49	962.86	974.42	977.15	908.25	968.43	945.37
50	964.82	976.16	979.25	968.07	977.24	970.42
51	976.31	983.54	989.25	969.56	979.03	972.91

Modo	Hidrazo	TS	Azo	Hidrazo	TS	Azo
52	994.57	995.85	994.70	976.33	992.11	980.89
53	1013.79	1002.43	1002.73	998.04	1002.74	992.52
54	1015.08	1024.25	1013.49	1014.49	1006.62	998.78
55	1026.09	1028.98	1024.15	1016.58	1022.31	1013.42
56	1069.61	1064.95	1059.49	1024.03	1030.01	1026.86
57	1123.39	1120.97	1114.72	1057.10	1054.70	1056.16
58	1123.98	1125.17	1118.59	1069.53	1062.45	1057.66
59	1133.42	1129.61	1120.20	1122.84	1124.78	1118.74
60	1146.63	1143.36	1131.95	1135.56	1136.26	1124.63
61	1157.29	1166.24	1163.54	1143.83	1148.54	1145.07
62	1175.04	1177.99	1169.46	1157.78	1162.64	1161.99
63	1187.14	1186.80	1179.24	1174.95	1180.15	1173.30
64	1215.68	1192.63	1203.87	1186.76	1195.04	1179.10
65	1221.07	1212.42	1217.37	1192.99	1198.65	1195.23
66	1242.54	1244.80	1247.09	1213.07	1202.24	1215.56
67	1272.98	1251.36	1267.85	1243.12	1239.52	1246.83
68	1284.38	1288.39	1287.01	1259.47	1249.39	1253.63
69	1324.02	1301.77	1303.85	1270.59	1250.15	1267.16
70	1335.99	1334.66	1323.24	1285.46	1286.80	1285.60
71	1364.56	1363.60	1353.33	1323.35	1299.27	1310.57
72	1377.86	1374.49	1370.53	1333.37	1328.32	1323.37
73	1379.29	1381.64	1392.49	1362.46	1361.11	1352.96
74	1388.93	1395.29	1398.93	1376.10	1372.47	1370.64
75	1438.07	1412.54	1424.26	1381.31	1395.09	1401.89
76	1451.89	1433.83	1440.13	1437.65	1416.01	1424.66
77	1473.74	1444.30	1462.52	1442.43	1431.71	1438.91
78	1495.59	1462.67	1470.44	1465.51	1443.40	1466.86
79	1527.38	1489.46	1508.03	1493.81	1464.15	1470.04
80	1545.73	1533.22	1524.23	1527.38	1486.75	1511.42
81	1557.74	1538.12	1531.25	1540.88	1534.69	1525.99
82	1607.66	1561.83	1574.46	1559.87	1537.80	1535.58
83	1626.10	1609.07	1626.74	1605.60	1559.88	1574.41
84	1643.23	1632.34	1642.73	1621.04	1610.35	1629.67
85	1659.73	1654.21	1649.51	1642.84	1632.72	1647.17
86	1667.78	1656.01	1654.99	1659.20	1654.30	1651.91
87	1672.73	1674.29	1675.30	1665.78	1656.81	1656.55
88	3175.68	1890.65	2731.39	1672.42	1674.43	1678.14

Modo	Hidrazo	TS	Azo	Hidrazo	TS	Azo
89	3183.41	3188.62	3186.75	3147.07	1894.96	2742.46
90	3189.04	3194.15	3195.57	3182.25	3187.00	3186.84
91	3197.43	3196.81	3201.89	3188.57	3191.45	3193.46
92	3208.10	3209.41	3208.04	3196.58	3194.16	3195.55
93	3209.62	3210.89	3210.97	3200.29	3201.41	3202.61
94	3211.04	3213.92	3213.08	3209.32	3209.91	3205.78
95	3222.77	3219.27	3215.74	3209.42	3211.92	3209.58
96	3225.26	3222.42	3226.92	3218.35	3216.68	3212.44
97	3226.78	3229.58	3228.69	3219.28	3218.66	3224.28
98	3237.53	3231.11	3230.61	3222.95	3223.43	3225.29
99	3752.91	3749.99	3750.98	3231.82	3231.37	3228.28

Apéndice E

E.1 Estructura electrónica del TiO_2 anatasa dopado con Pd y Pt calculado con el funcional HSE06

En este apéndice se hace referencia a la información soporte que aparece en el artículo que se publicó en el Journal of Molecular Modeling. Los cálculos aquí presentados se realizaron para respaldar nuestra hipótesis de que el Pt y el Pd eran los elementos dopantes que cumplían los criterios para actuar de manera eficiente en la fotocatalisis. El revisor preguntó si estábamos seguros de que la correlación electrónica localizaría los estados introducidos por los dopantes en la banda de valencia, ya que había la posibilidad de que los electrones de valencia de estos dopantes sintieran repulsión de los electrones internos (de *core*) del sistema y recorrieran los estados hacia la banda de conducción, invalidando nuestras conclusiones. La pregunta, muy válida, se debe a que el valor de U es empírico y dependiendo de este se localizaran los estados.

Para aclarar esta duda se determinó la estructura electrónica del TiO_2 , en volumen y dopado con el Pd y Pt, utilizando el funcional híbrido HSE06 [79] implementado en el código CRYSTAL14 [149]. En este código se representan a los orbitales atómicos como combinaciones lineales de funciones tipo-Gaussianas. Para el Ti se utilizó un juego de bases 8-6411(d311f). La base 8-411d11G, que incluye a todos los electrones, describe a los átomos de O, mientras que para el Pd y el Pt se utilizaron las bases reportadas en las referencias [150] y [151], respectivamente.

El criterio de convergencia del cambio en la energía total, en el proceso iterativo del campo auto-consistente (SCF), fue $\Delta E = 1 \times 10^{-7}$ Hartree. El número de puntos a evaluar en la densidad de estados (DOS) fue de 200. El número de puntos-k en la celda recíproca fue de 80, los mismos que se usaron en la metodología GGAU.

Figura S1. Estructura de bandas (panel izquierdo) y Densidad de estados (panel derecho) del sistema Pd-TiO₂ en volumen, calculado con el funcional HSE en el programa Crystal14. La línea morada representa los estados del Ti 3d, la línea roja los estados del O 2s y el sombreado negro los estados introducidos por el Pd 4d.

Figura S2. Estructura de bandas (panel izquierdo) y Densidad de estados (panel derecho) del sistema Pd-TiO₂ en volumen, calculado con el funcional HSE en el programa Crystal14. La línea morada representa los estados del Ti 3d, la línea roja los estados del O 2s y el sombreado negro los estados introducidos por el Pt 5d.

Referencias

1. Economopoulos, A.P. & Organization, W.H. Assessment of Sources of Air, Water, and Land Pollution: A Guide to Rapid Source Inventory Techniques and Their Use in Formulating Environmental Control Strategies (World Health Organization, 1993).
2. Marija, L., Nedeljko, M., Maja, R., Zoran, Š., Marija, R. & Melina, K.K. Photocatalytic degradation of C.I. Acid Orange 7 by TiO₂ nanoparticles immobilized onto/into chitosan-based hydrogel. *Polymer Composites* **35**, 806-815 (2014).
3. Hsu, T.M., Welner, D.H., Russ, Z.N., Cervantes, B., Prathuri, R.L., Adams, P.D. & Dueber, J.E. Employing a biochemical protecting group for a sustainable indigo dyeing strategy. *Nature Chemical Biology* **14**, 256 (2018).
4. Turker, D. & Altuntas, C. Sustainable supply chain management in the fast fashion industry: An analysis of corporate reports. *European Management Journal* **32**, 837-849 (2014).
5. Abrams, R. in The New York Times, "Retailers Like H&M and Walmart Fall Short of Pledges to Overseas Workers" USA, **2016**)
<http://www.nytimes.com/2016/05/31/business/international/top-retailers-fall-short-of-commitments-to-overseas-workers.html>
6. Langmead, J. in The New York Times, "A Flat and Fast Fashion World" (The New York Times, EUA, **2015**)
http://www.nytimes.com/2015/12/10/opinion/a-fast-and-flat-fashion-world.html?_r=0
7. Ferdows, K., Lewis, M. & Machuca, J. in Harvard Business Review (Harvard Business Publishing, Harvard, 2004).
8. Stainway, D. in Reuters "Big-name brands sourcing from polluting China firms" (Reuters, United States of America, **2011**)
<http://www.reuters.com/article/us-china-pollution-greenpeace-idUSTRE76C0YS20110713>
9. Gereffi, G. & Frederick, S. The Global Apparel Value Chain, Trade And The Crisis : Challenges And Opportunities For Developing Countries (The World Bank, 2010).
10. Jack, D.F. in Reuters News Agency, "Jeans firms pollute Mexican city with blue dye" (Thompson Reuters, United States, **2007**)
<http://www.reuters.com/article/us-mexico-jeans-idUSN0233714020070503>
11. Joyce, A. "Where Your Old Clothes Go to Get a New Life: India" (The Wall Street Journal, Wall Street Journal, **2016**)
<http://www.wsj.com/video/where-your-old-clothes-go-to-get-a-new-life-india/84C65524-4288-4BF5-8DAF-BA16463522DC.html>
12. Levine, W.G. Metabolism of AZO Dyes: Implication for Detoxication and Activation. *Drug Metabolism Reviews* **23**, 253-309 (1991).

13. Zollinger, H. Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments. *Wiley VHC* **43** (2003).
14. Parsons, S. Advance oxidation processes for water and wastewater treatment. *IWA publishing*, 372 (2004).
15. Spitz, S., Maguigan, W.H. & Dobriner, K. The carcinogenic action of benzidine. *Cancer* **3**, 789-804 (1950).
16. Xue-Yun, Y., Ji-Gang, C. & Yong-Ning, H. Studies on the relation between bladder cancer and benzidine or its derived dyes in Shanghai. *British Journal of Industrial Medicine* **47**, 544-552 (1990).
17. Shore, J. Advances in direct dyes. *Indian Journal of Fibre & Textile Research* **21**, 1-21 (1996).
18. Gottlieb, A., Shaw, C., Smith, A., Wheatley, A. & Forsythe, S. The toxicity of textile reactive azo dyes after hydrolysis and decolourisation. *Journal of Biotechnology* **101**, 49-56 (2003).
19. Platzek, T., Lang, C., Grohmann, G., Gi, U.-S. & Baltes, W. Formation of a carcinogenic aromatic amine from an azo dye by human skin bacteria in vitro. *Human & Experimental Toxicology* **18**, 552-559 (1999).
20. Carreón, T., Hein, M.J., Hanley, K.W., Viet, S.M. & Ruder, A.M. Bladder cancer incidence among workers exposed to *o*-toluidine, aniline and nitrobenzene at a rubber chemical manufacturing plant. *Occupational and Environmental Medicine* **71**, 175-182 (2014).
21. Oplatowska, M., Donnelly, R.F., Majithiya, R.J., Glenn Kennedy, D. & Elliott, C.T. The potential for human exposure, direct and indirect, to the suspected carcinogenic triphenylmethane dye Brilliant Green from green paper towels. *Food and Chemical Toxicology* **49**, 1870-1876 (2011).
22. Pan, H., Feng, J., He, G.-X., Cerniglia, C.E. & Chen, H. Evaluation of impact of exposure of Sudan azo dyes and their metabolites on human intestinal bacteria. *Anaerobe* **18**, 445-453 (2012).
23. Rauf, M.A. & Ashraf, S.S. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. *Chemical Engineering Journal* **151**, 10-18 (2009).
24. Moran, C., Hall, M.E. & Howell, R. Effects of sewage treatment on textile effluent. *Journal of the Society of Dyers and Colourists* **113**, 272-274 (1997).
25. Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R. & Nigam, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology* **77**, 247-255 (2001).
26. Chowdhury, S., Chakraborty, S. & Saha, P. Biosorption of Basic Green 4 from aqueous solution by *Ananas comosus* (pineapple) leaf powder. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **84**, 520-527 (2011).
27. Dawood, S. & Sen, T.K. Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design. *Water Research* **46**, 1933-1946 (2012).
28. Yagub, M.T., Sen, T.K. & Ang, H.M. Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics of Methylene Blue Adsorption by Pine Tree Leaves. *Water, Air, & Soil Pollution* **223**, 5267-5282 (2012).

29. Banat, I.M., Nigam, P., McMullan, G., Marchant, R. & Singh, D. The isolation of thermophilic bacterial cultures capable of textile dyes decolorization. *Environment International* **23**, 547-551 (1997).
30. Kulla, H.G., Klausener, F., Meyer, U., Lüdeke, B. & Leisinger, T. Interference of aromatic sulfo groups in the microbial degradation of the azo dyes Orange I and Orange II. *Archives of Microbiology* **135**, 1-7 (1983).
31. Banat, I.M., Nigam, P., Singh, D. & Marchant, R. Microbial decolorization of textile-dyecontaining effluents: A review. *Bioresource Technology* **58**, 217-227 (1996).
32. Fenton, H.J.H. LXXIII.-Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal of the Chemical Society, Transactions* **65**, 899-910 (1894).
33. Babuponnusami, A. & Muthukumar, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2**, 557-572 (2014).
34. Babuponnusami, A. & Muthukumar, K. Degradation of Phenol in Aqueous Solution by Fenton, Sono-Fenton and Sono-photo-Fenton Methods. *CLEAN – Soil, Air, Water* **39**, 142-147 (2011).
35. Hashimoto, K., Irie, H. & Fujishima, A. TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Japanese Journal of Applied Physics* **44**, 8269 (2005).
36. Holladay, J.D., Hu, J., King, D.L. & Wang, Y. An overview of hydrogen production technologies. *Catalysis Today* **139**, 244-260 (2009).
37. Fujihira, M., Satoh, Y. & Osa, T. Heterogeneous photocatalytic oxidation of aromatic compounds on TiO₂. *Nature* **293**, 206-208 (1981).
38. Kambe, S., Fujii, M., Kawai, T., Kawai, S. & Nakahara, F. Photocatalytic hydrogen production with Cd(S, Se) solid solution particles: Determining factors for the highly efficient photocatalyst. *Chemical Physics Letters* **109**, 105-109 (1984).
39. Frank, S.N. & Bard, A.J. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders. *The Journal of Physical Chemistry* **81**, 1484-1488 (1977).
40. Diebold, U. The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports* **48**, 53-229 (2003).
41. Portillo-Vélez, N.S., Olvera-Neria, O., Hernández-Pérez, I. & Rubio-Ponce, A. Localized electronic states induced by oxygen vacancies on anatase TiO₂ (101) surface. *Surface Science* **616**, 115-119 (2013).
42. Wilke, K. & Breuer, H.D. The influence of transition metal doping on the physical and photocatalytic properties of titania. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **121**, 49-53 (1999).
43. Dvoranová, D., Brezová, V., Mazúr, M. & Malati, M.A. Investigations of metal-doped titanium dioxide photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* **37**, 91-105 (2002).
44. Tahiri, H., Ichou, Y.A. & Herrmann, J.-M. Photocatalytic degradation of chlorobenzoic isomers in aqueous suspensions of neat and modified titania. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **114**, 219-226 (1998).
45. Tong, T., Zhang, J., Tian, B., Chen, F. & He, D. Preparation of Fe³⁺-doped TiO₂ catalysts by controlled hydrolysis of titanium alkoxide and study on their photocatalytic activity for methyl orange degradation. *Journal of Hazardous Materials* **155**, 572-579 (2008).

46. Yang, J., Zhang, J., Zhu, L., Chen, S., Zhang, Y., Tang, Y., Zhu, Y. & Li, Y. Synthesis of nano titania particles embedded in mesoporous SBA-15: Characterization and photocatalytic activity. *Journal of Hazardous Materials* **137**, 952-958 (2006).
47. Ma, Y., Zhang, X.T., Guan, Z.S., Cao, Y.A. & Yao, J.N. Effects of zinc(II) and iron(III) doping of titania films on their photoreactivity to decompose rhodamine B. *Journal of Materials Research* **16**, 2928-2933 (2001).
48. Xin, B., Jing, L., Ren, Z., Wang, B. & Fu, H. Effects of Simultaneously Doped and Deposited Ag on the Photocatalytic Activity and Surface States of TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry B* **109**, 2805-2809 (2005).
49. Li, X.Z. & Li, F.B. Study of Au/Au³⁺-TiO₂ Photocatalysts toward Visible Photooxidation for Water and Wastewater Treatment. *Environmental Science & Technology* **35**, 2381-2387 (2001).
50. Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K. & Taga, Y. Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides. *Science* **293**, 269-271 (2001).
51. Chen, X. & Burda, C. The Electronic Origin of the Visible-Light Absorption Properties of C-, N- and S-Doped TiO₂ Nanomaterials. *Journal of the American Chemical Society* **130**, 5018-5019 (2008).
52. Khan, S.U.M., Al-Shahry, M. & Ingler, W.B. Efficient Photochemical Water Splitting by a Chemically Modified n-TiO₂. *Science* **297**, 2243-2245 (2002).
53. Tang, X. & Li, D. Sulfur-Doped Highly Ordered TiO₂ Nanotubular Arrays with Visible Light Response. *The Journal of Physical Chemistry C* **112**, 5405-5409 (2008).
54. Sun, H., Wang, S., Ang, H.M., Tadé, M.O. & Li, Q. Halogen element modified titanium dioxide for visible light photocatalysis. *Chemical Engineering Journal* **162**, 437-447 (2010).
55. Li, D., Haneda, H., Hishita, S. & Ohashi, N. Visible-Light-Driven N-F-Codoped TiO₂ Photocatalysts. 2. Optical Characterization, Photocatalysis, and Potential Application to Air Purification. *Chemistry of Materials* **17**, 2596-2602 (2005).
56. Todorova, N., Giannakopoulou, T., Romanos, G., Vaimakis, T., Yu, J. & Trapalis, C. Preparation of Fluorine-Doped Photocatalysts with Controlled Crystalline Structure. *International Journal of Photoenergy* **2008**, 9 (2008).
57. Hattori, A., Shimoda, K., Tada, H. & Ito, S. Photoreactivity of Sol-Gel TiO₂ Films Formed on Soda-Lime Glass Substrates: Effect of SiO₂ Underlayer Containing Fluorine. *Langmuir* **15**, 5422-5425 (1999).
58. Yu, J.C., Yu, J., Ho, W., Jiang, Z. & Zhang, L. Effects of F- Doping on the Photocatalytic Activity and Microstructures of Nanocrystalline TiO₂ Powders. *Chemistry of Materials* **14**, 3808-3816 (2002).
59. Umebayashi, T., Yamaki, T., Itoh, H. & Asai, K. Analysis of electronic structures of 3d transition metal-doped TiO₂ based on band calculations. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **63**, 1909-1920 (2002).
60. Park, M.S., Kwon, S.K. & Min, B.I. Electronic structures of doped anatase TiO₂: Ti_{1-x}M_xO₂ (M=Co, Mn, Fe, Ni). *Physical Review B* **65**, 161201 (2002).
61. Weng, H., Yang, X., Dong, J., Mizuseki, H., Kawasaki, M. & Kawazoe, Y. Electronic structure and optical properties of the Co-doped anatase TiO₂ studied from first principles. *Physical Review B* **69**, 125219 (2004).

62. Haowei, P., Jingbo, L., Shu-Shen, L. & Jian-Bai, X. First-principles study of the electronic structures and magnetic properties of 3d transition metal-doped anatase TiO₂. *Journal of Physics: Condensed Matter* **20**, 125207 (2008).
63. Ambrus, Z., Balázs, N., Alapi, T., Wittmann, G., Sipos, P., Dombi, A. & Mogyorósi, K. Synthesis, structure and photocatalytic properties of Fe(III)-doped TiO₂ prepared from TiCl₃. *Applied Catalysis B: Environmental* **81**, 27-37 (2008).
64. Yu, J., Xiang, Q. & Zhou, M. Preparation, characterization and visible-light-driven photocatalytic activity of Fe-doped titania nanorods and first-principles study for electronic structures. *Applied Catalysis B: Environmental* **90**, 595-602 (2009).
65. Moradi, V., Jun, M.B.G., Blackburn, A. & Herring, R.A. Significant improvement in visible light photocatalytic activity of Fe doped TiO₂ using an acid treatment process. *Applied Surface Science* **427**, 791-799 (2018).
66. Chen, Q.L., Li, B., Zheng, G., He, K.H. & Zheng, A.S. First-principles calculations on electronic structures of Fe-vacancy-codoped TiO₂ anatase (101) surface. *Physica B: Condensed Matter* **406**, 3841-3846 (2011).
67. Song, K., Han, X. & Shao, G. Electronic properties of rutile TiO₂ doped with 4d transition metals: First-principles study. *Journal of Alloys and Compounds* **551**, 118-124 (2013).
68. Wu, Z. & Cohen, R.E. More accurate generalized gradient approximation for solids. *Physical Review B* **73**, 235116 (2006).
69. Yamaki, T., Umebayashi, T., Sumita, T., Yamamoto, S., Maekawa, M., Kawasuso, A. & Itoh, H. Fluorine-doping in titanium dioxide by ion implantation technique. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **206**, 254-258 (2003).
70. Czoska, A., Livraghi, S., Chiesa, M., Giamello, E., Agnoli, S., Granozzi, G., Finazzi, E., Valentin, C.D. & Pacchioni, G. The nature of defects in fluorine-doped TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry C* **112**, 8951-8956 (2008).
71. Yang, K., Dai, Y., Huang, B. & Whangbo, M.-H. Density Functional Characterization of the Band Edges, the Band Gap States, and the Preferred Doping Sites of Halogen-Doped TiO₂. *Chemistry of Materials* **20**, 6528-6534 (2008).
72. Di Valentin, C., Pacchioni, G. & Selloni, A. Reduced and n-Type Doped TiO₂: Nature of Ti³⁺ Species. *The Journal of Physical Chemistry C* **113**, 20543-20552 (2009).
73. Lin, Z., Orlov, A., Lambert, R.M. & Payne, M.C. New Insights into the Origin of Visible Light Photocatalytic Activity of Nitrogen-Doped and Oxygen-Deficient Anatase TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry B* **109**, 20948-20952 (2005).
74. Lindgren, T., Mwabora, J.M., Avendaño, E., Jonsson, J., Hoel, A., Granqvist, C.-G. & Lindquist, S.-E. Photoelectrochemical and Optical Properties of Nitrogen Doped Titanium Dioxide Films Prepared by Reactive DC Magnetron Sputtering. *The Journal of Physical Chemistry B* **107**, 5709-5716 (2003).
75. Yang, K., Dai, Y. & Huang, B. Study of the Nitrogen Concentration Influence on N-Doped TiO₂ Anatase from First-Principles Calculations. *The Journal of Physical Chemistry C* **111**, 12086-12090 (2007).

76. Batzill, M., Morales, E.H. & Diebold, U. Influence of Nitrogen Doping on the Defect Formation and Surface Properties of TiO₂ Rutile and Anatase. *Physical Review Letters* **96**, 026103 (2006).
77. Chen, Q., Tang, C. & Zheng, G. First-principles study of anatase (1 0 1) surfaces doped with N. *Physica B: Condensed Matter* **404**, 1074-1078 (2009).
78. Wang, H. & Lewis, J.P. Second-generation photocatalytic materials: anion-doped TiO₂. *Journal of Physics: Condensed Matter* **18**, 421 (2006).
79. Heyd, J., Scuseria, G.E. & Ernzerhof, M. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. *The Journal of Chemical Physics* **118**, 8207-8215 (2003).
80. Atanelov, J., Gruber, C. & Mohn, P. The electronic and magnetic structure of p-element (C,N) doped rutile-TiO₂; a hybrid DFT study. *Computational Materials Science* **98**, 42-50 (2015).
81. Takeuchi, M. & Anpo, M. in *Environmentally Benign Photocatalysts: Applications of Titanium Oxide-based Materials* (eds. Anpo, M. & Kamat, P.V.) 301-317 (Springer New York, New York, NY, 2010).
82. Kresse, G. & Joubert, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B* **59**, 1758-1775 (1999).
83. Kresse, G. & Furthmüller, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B* **54**, 11169-11186 (1996).
84. Kresse, G. & Furthmüller, J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science* **6**, 15-50 (1996).
85. Kresse, G. & Hafner, J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Physical Review B* **47**, 558-561 (1993).
86. Perdew, J.P., Burke, K. & Ernzerhof, M. in *Chemical Applications of Density-Functional Theory* 453-462 (American Chemical Society, 1996).
87. Calzado, C.J., Hernández, N.C. & Sanz, J.F. Effect of on-site Coulomb repulsion term U on the band-gap states of the reduced rutile (110) TiO₂ surface. *Physical Review B* **77**, 045118 (2008).
88. Becke, A.D. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. *The Journal of Chemical Physics* **98**, 1372-1377 (1993).
89. Yanai, T., Tew, D.P. & Handy, N.C. A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chemical Physics Letters* **393**, 51-57 (2004).
90. Zhao, Y. & Truhlar, D. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theoretical Chemistry Accounts* **120**, 215-241 (2008).
91. Perdew, J.P., Ernzerhof, M. & Burke, K. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. *The Journal of Chemical Physics* **105**, 9982-9985 (1996).
92. Vydrov, O.A. & Scuseria, G.E. Assessment of a long-range corrected hybrid functional. *The Journal of Chemical Physics* **125**, 234109 (2006).

93. Miertuš, S., Scrocco, E. & Tomasi, J. Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of AB initio molecular potentials for the prevision of solvent effects. *Chemical Physics* **55**, 117-129 (1981).
94. Tomasi, J. & Persico, M. Molecular Interactions in Solution: An Overview of Methods Based on Continuous Distributions of the Solvent. *Chemical Reviews* **94**, 2027-2094 (1994).
95. Neese, F. The ORCA program system. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* **2**, 73-78 (2012).
96. Feng, W., Nansheng, D. & Helin, H. Degradation mechanism of azo dye C. I. reactive red 2 by iron powder reduction and photooxidation in aqueous solutions. *Chemosphere* **41**, 1233-1238 (2000).
97. Parr, R.G. & Yang, W. Density functional approach to the frontier-electron theory of chemical reactivity. *Journal of the American Chemical Society* **106**, 4049-4050 (1984).
98. Becke, A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics* **98**, 5648-5652 (1993).
99. Schmidt, M.W., Baldridge, K.K., Boatz, J.A., Elbert, S.T., Gordon, M.S., Jensen, J.H., Koseki, S., Matsunaga, N., Nguyen, K.A., Su, S., Windus, T.L., Dupuis, M. & Montgomery, J.A. General atomic and molecular electronic structure system. *Journal of Computational Chemistry* **14**, 1347-1363 (1993).
100. Gordon, M.S. & Schmidt, M.W. in *Theory and Applications of Computational Chemistry: the first forty years* (eds. Dykstra, C.E., Frenking, G., Kim, K.S. & Scuseria, G.E.) 1167-1189 (Elsevier, 2005).
101. Asahi, R., Taga, Y., Mannstadt, W. & Freeman, A.J. Electronic and optical properties of anatase TiO₂. *Physical Review B* **61**, 7459-7465 (2000).
102. Rubio-Ponce, A., Conde-Gallardo, A. & Olguín, D. First-principles study of anatase and rutile TiO₂ doped with Eu ions: A comparison of GGA and LDA+U calculations. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **78** (2008).
103. Mo, S.-D. & Ching, W.Y. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite. *Physical Review B* **51**, 13023-13032 (1995).
104. Morgade, C.I.N. & Cabeza, G.F. First-principles study of codoping TiO₂ systems capable of improving the specific surface area and the dissociation of H₂O to generate H₂ and O₂. *Computational Materials Science* **127**, 204-210 (2017).
105. Xie, S., Huang, P., Kruzic, J.J., Zeng, X. & Qian, H. A highly efficient degradation mechanism of methyl orange using Fe-based metallic glass powders. *Scientific Reports* **6**, 21947 (2016).
106. Hammami, S., Bellakhal, N., Oturan, N., Oturan, M.A. & Dachraoui, M. Degradation of Acid Orange 7 by electrochemically generated •OH radicals in acidic aqueous medium using a boron-doped diamond or platinum anode: A mechanistic study. *Chemosphere* **73**, 678-684 (2008).
107. Özen, A.S., Aviyente, V. & Klein, R.A. Modeling the Oxidative Degradation of Azo Dyes: A Density Functional Theory Study. *The Journal of Physical Chemistry A* **107**, 4898-4907 (2003).
108. Marino, T., Galano, A. & Russo, N. Radical Scavenging Ability of Gallic Acid toward OH and OOH Radicals. Reaction Mechanism and Rate Constants from the Density Functional Theory. *The Journal of Physical Chemistry B* **118**, 10380-10389 (2014).

109. Styliadi, M., Kondarides, D.I. & Verykios, X.E. Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions. *Applied Catalysis B: Environmental* **40**, 271-286 (2003).
110. Konstantinou, I.K. & Albanis, T.A. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review. *Applied Catalysis B: Environmental* **49**, 1-14 (2004).
111. Bauer, C., Jacques, P. & Kalt, A. Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **140**, 87-92 (2001).
112. Yang, K., Dai, Y., Huang, B., Whangbo, M.-H., T., D., H., O., F., M., J., C. & D., F. On the possibility of ferromagnetism in carbon-doped anatase TiO₂. *Applied Physics Letters* **93**, 132507 (2008).
113. Ye, X.J., Zhong, W., Xu, M.H., Qi, X.S., Au, C.T. & Du, Y.W. The magnetic property of carbon-doped TiO₂. *Physics Letters A* **373**, 3684-3687 (2009).
114. Finazzi, E., Di Valentin, C., Selloni, A. & Pacchioni, G. First Principles Study of Nitrogen Doping at the Anatase TiO₂(101) Surface. *The Journal of Physical Chemistry C* **111**, 9275-9282 (2007).
115. Nguyen Cao, K., Nguyen Van, K., Nguyen Hoai, A., Do Thi, N. & Nguyen Van, M. The origin of visible light photocatalytic activity of N-doped and weak ferromagnetism of Fe-doped TiO₂ anatase. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* **2**, 015008 (2011).
116. Liu, C.-M., Xiang, X., Zhang, Y., Jiang, Y. & Zu, X.-T. Magnetism of a Nitrogen-Implanted TiO₂ Single Crystal. *Chinese Physics Letters* **28**, 127201 (2011).
117. Tian & Liu. DFT Description on Electronic Structure and Optical Absorption Properties of Anionic S-Doped Anatase TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry B* **110**, 17866-17871 (2006).
118. Di Valentin, C., Pacchioni, G., Selloni, A., Livraghi, S. & Giamello, E. Characterization of Paramagnetic Species in N-Doped TiO₂ Powders by EPR Spectroscopy and DFT Calculations. *The Journal of Physical Chemistry B* **109**, 11414-11419 (2005).
119. Pacchioni, G. Oxygen Vacancy: The Invisible Agent on Oxide Surfaces. *Chem Phys Chem* **4**, 1041-1047 (2003).
120. Di Valentin, C., Finazzi, E., Pacchioni, G., Selloni, A., Livraghi, S., Czoska, A.M., Paganini, M.C. & Giamello, E. Density Functional Theory and Electron Paramagnetic Resonance Study on the Effect of N-F Codoping of TiO₂. *Chemistry of Materials* **20**, 3706-3714 (2008).
121. Zhang, Z., Wang, X., Long, J., Gu, Q., Ding, Z. & Fu, X. Nitrogen-doped titanium dioxide visible light photocatalyst: Spectroscopic identification of photoactive centers. *Journal of Catalysis* **276**, 201-214 (2010).
122. Kamisaka, H., Adachi, T. & Yamashita, K. Theoretical study of the structure and optical properties of carbon-doped rutile and anatase titanium oxides. *The Journal of Chemical Physics* **123**, 084704 (2005).
123. Guo, M. & Du, J. First-principles study of electronic structures and optical properties of Cu, Ag, and Au-doped anatase TiO₂. *Physica B: Condensed Matter* **407**, 1003-1007 (2012).

124. Li, J., Wei, S.-H., Li, S.-S. & Xia, J.-B. Design of shallow acceptors in ZnO: First-principles band-structure calculations. *Physical Review B* **74**, 081201 (2006).
125. Weng, H., Dong, J., Fukumura, T., Kawasaki, M. & Kawazoe, Y. First principles investigation of the magnetic circular dichroism spectra of Co-doped anatase and rutile TiO₂. *Physical Review B* **73**, 121201 (2006).
126. Chen, D., Jiang, Z., Geng, J., Wang, Q. & Yang, D. Carbon and Nitrogen Co-doped TiO₂ with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **46**, 2741-2746 (2007).
127. Sakthivel, S. & Kisch, H. Daylight Photocatalysis by Carbon-Modified Titanium Dioxide. *Angewandte Chemie International Edition* **42**, 4908-4911 (2003).
128. Gratzel, M. Photoelectrochemical cells. *Nature* **414**, 338-344 (2001).
129. Atanelov, J., Gruber, C. & Mohn, P. The electronic and magnetic structure of p-element (C,N) doped rutile-TiO₂; a hybrid DFT study. *Computational Materials Science* **98**, 42-50 (2015).
130. Etacheri, V., Di Valentin, C., Schneider, J., Bahnemann, D. & Pillai, S.C. Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **25**, 1-29 (2015).
131. Jiang, P., Xiang, W., Kuang, J., Liu, W. & Cao, W. Effect of cobalt doping on the electronic, optical and photocatalytic properties of TiO₂. *Solid State Sciences* **46**, 27-32 (2015).
132. Zhou, P., Yu, J. & Wang, Y. The new understanding on photocatalytic mechanism of visible-light response NS codoped anatase TiO₂ by first-principles. *Applied Catalysis B: Environmental* **142**, 45-53 (2013).
133. Le Bahers, T., Rérat, M. & Sautet, P. Semiconductors Used in Photovoltaic and Photocatalytic Devices: Assessing Fundamental Properties from DFT. *The Journal of Physical Chemistry C* **118**, 5997-6008 (2014).
134. Zhang, J., Zhou, P., Liu, J. & Yu, J. New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂. *Physical Chemistry Chemical Physics* **16**, 20382-20386 (2014).
135. Ganesh, I., Gupta, A.K., Kumar, P.P., Chandra Sekhar, P.S., Radha, K., Padmanabham, G. & Sundararajan, G. Preparation and characterization of Co-doped TiO₂ materials for solar light induced current and photocatalytic applications. *Materials Chemistry and Physics* **135**, 220-234 (2012).
136. Wang, Y., Zhang, L., Li, S. & Jena, P. Polyol-Mediated Synthesis of Ultrafine TiO₂ Nanocrystals and Tailored Physiochemical Properties by Ni Doping. *The Journal of Physical Chemistry C* **113**, 9210-9217 (2009).
137. Toprek, D., Koteski, V., Belošević-Čavor, J., Ivanovski, V. & Umićević, A. Ab initio study of electronic and optical properties of Fe doped anatase TiO₂ (101) surface. *Computational and Theoretical Chemistry* **1120**, 17-23 (2017).
138. Wen, L., Liu, B., Zhao, X., Nakata, K., Murakami, T. & Fujishima, A. Synthesis, Characterization, and Photocatalysis of Fe-Doped TiO₂: A Combined Experimental and Theoretical Study. *International Journal of Photoenergy* **2012**, 10 (2012).

139. Hao, H. & Zhang, J. The study of Iron (III) and nitrogen co-doped mesoporous TiO₂ photocatalysts: synthesis, characterization and activity. *Microporous and Mesoporous Materials* **121**, 52-57 (2009).
140. Sun, H., Zhou, G., Liu, S., Ang, H.M., Tadé, M.O. & Wang, S. Visible light responsive titania photocatalysts codoped by nitrogen and metal (Fe, Ni, Ag, or Pt) for remediation of aqueous pollutants. *Chemical Engineering Journal* **231**, 18-25 (2013).
141. Hohenberg, P.C., Kohn, W. & Sham, L.J. in *Advances in Quantum Chemistry* (ed. Per-Olov, L.) 7-26 (Academic Press, 1990).
142. Hohenberg, P. & Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review* **136**, B864-B871 (1964).
143. Kohn, W. & Sham, L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review* **140**, A1133 (1965).
144. Albers, R.C., Christensen, N.E. & Svane, A. Hubbard- U band-structure methods. *Journal of Physics: Condensed Matter* **21**, 343201 (2009).
145. Finazzi, E., Valentin, C.D., Pacchioni, G. & Selloni, A. Excess electron states in reduced bulk anatase TiO₂: Comparison of standard GGA, GGA+U, and hybrid DFT calculations. *The Journal of Chemical Physics* **129**, 154113 (2008).
146. A. M. Koster, G. Geudtner, P. Calaminici, M.E. Casida, V.D. Dominguez, R. Flores-Moreno, G.U. Gamboa, A. Goursoot, T. Heine, A. Ipatov, F. Janetzko, J.M. del Campo, J. U. Reveles, A. Vela, B. Zuniga-Gutierrez & Salahub, D.R., *deMon2k* (Cinvestav, México City, 2011).
147. Gonzalez, C. & Schlegel, H.B. An improved algorithm for reaction path following. *The Journal of Chemical Physics* **90**, 2154-2161 (1989).
148. Gonzalez, C. & Schlegel, H.B. Improved algorithms for reaction path following: Higher-order implicit algorithms. *The Journal of Chemical Physics* **95**, 5853-5860 (1991).
149. Dovesi, R., Orlando, R., Erba, A., Zicovich-Wilson, C.M., Civalleri, B., Casassa, S., Maschio, L., Ferrabone, M., De La Pierre, M., D'Arco, P., Noël, Y., Causà, M., Rérat, M. & Kirtman, B. CRYSTAL14: A program for the ab initio investigation of crystalline solids. *International Journal of Quantum Chemistry* **114**, 1287-1317 (2014).
150. Peintinger, M.F., Oliveira, D.V. & Bredow, T. Consistent Gaussian basis sets of triple-zeta valence with polarization quality for solid-state calculations. *Journal of Computational Chemistry* **34**, 451-459 (2013).
151. Doll, K. CO adsorption on the Pt(111) surface: a comparison of a gradient corrected functional and a hybrid functional. *Surface Science* **573**, 464-473 (2004).

Publicaciones en revistas
indexadas.

Research Article

C-, N-, S-, and F-Doped Anatase TiO₂ (101) with Oxygen Vacancies: Photocatalysts Active in the Visible Region

Julio César González-Torres,¹ Enrique Poulain,¹ Víctor Domínguez-Soria,²
Raúl García-Cruz ¹ and Oscar Olvera-Neria ¹

¹Área de Física Atómica Molecular Aplicada (FAMA), CBI, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Av. San Pablo 180, Col. Reynosa Tamaulipas, 02200 Ciudad de México, Mexico

²Área de Química Aplicada, CBI, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Av. San Pablo 180, Col. Reynosa Tamaulipas, 02200 Ciudad de México, Mexico

Correspondence should be addressed to Oscar Olvera-Neria; oon@correo.azc.uam.mx

Received 22 February 2018; Accepted 6 May 2018; Published 10 June 2018

Academic Editor: Xuxu Wang

Copyright © 2018 Julio César González-Torres et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Anatase TiO₂ presents a large bandgap of 3.2 eV, which inhibits the use of visible light radiation ($\lambda > 387$ nm) for generating charge carriers. We studied the activation of TiO₂ (101) anatase with visible light by doping with C, N, S, and F atoms. For this purpose, density functional theory and the Hubbard *U* approach are used. We identify two ways for activating the TiO₂ with visible light. The first mechanism is broadening the valence or conduction band; for example, in the S-doped TiO₂ (101) system, the valence band is broadened. A similar process can occur in the conduction band when the undercoordinated Ti atoms are exposed on the TiO₂ (101) surface. The second mechanism, and more efficient for activating the anatase, is to generate localized states in the gap: N-doping creates localized empty states in the bandgap. For C-doping, the surface TiO₂ (101) presents a “cleaner” gap than the bulk TiO₂, resulting in fewer recombination centers. The dopant valence electrons determine the number and position of the localized states in the bandgap. The formation of charge carriers with visible light is highly favored by the oxygen vacancies on TiO₂ (101). The catalytic activity of C-doping using visible radiation can be explained by its high absorption intensity generated by oxygen vacancies on the surface. The intensity of the visible absorption spectrum of doped TiO₂ (101) follows the order: C > N > F > S dopant.

Optical properties of anatase TiO₂: synergy between transition metal doping and oxygen vacancies

Julio César González-Torres¹ · Luis A. Cipriano¹ · Enrique Poulain¹ · Víctor Domínguez-Soria² · Raúl García-Cruz¹ · Oscar Olvera-Neria¹

Received: 18 March 2018 / Accepted: 30 August 2018 / Published online: 7 September 2018
© Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2018

Abstract

Charge carriers (electrons and holes) are generated on the TiO₂ using UV radiation; this excitation energy can be reduced by modifying the material electronic structure, for example, by doping or creating oxygen vacancies. Here, the electronic structure of a transition metal-doped anatase, bulk and surface, and their interaction with oxygen vacancies are studied using density functional theory. The visible light response of metal-doped TiO₂ (101) is also determined. Transition metals generate intra-band gap states, which reduce the excitation energy but may also act as charge recombination sites. Dopants Fe, Co, and Ni remarkably enhance the visible light response due to the states in the middle of the gap. However, Co and Ni create heavier charge carriers. Our results show that Pd and Pt-doped TiO₂ generate states near the valence and conduction band with a “clean” band gap (without states in the middle of the gap). Moreover, Pt-doped TiO₂ maintains the charge mobility because it presents a small charge carriers mass. Hence, Pt-doped TiO₂ represents the best alternative to activate TiO₂ under visible light. The optical response of transition metal-doped TiO₂ follows the order $3d > 4d > 5d$. The oxygen vacancies reduce the response of metal-doped TiO₂ to visible light because the unpaired electrons generated occupy the empty states of metal-doping.

Keywords Anatase TiO₂ · Transition metal doping · Oxygen vacancies · DFT · Optical response

Electronic supplementary material The online version of this article (<https://doi.org/10.1007/s00894-018-3816-3>) contains supplementary material, which is available to authorized users.

¹ Área de Física Atómica Molecular Aplicada (FAMA), CBI, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Av. San Pablo 180, Col. Reynosa Tamaulipas, 02200 Ciudad de México, Mexico

² Área de Química Aplicada, CBI, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Av. San Pablo 180, Col. Reynosa Tamaulipas, 02200 Ciudad de México, Mexico