



Estudio teórico de las propiedades estructurales de nanopartículas de TiO₂ (1.5 y 3 nm)

Theoretical study of structural properties of TiO₂ (1.5 and 3 nm)

Díaz-Rodríguez, T.G.*¹, León-Valiente, X.¹, Juárez, H.¹, Cortés-Santiago, A.², Pacio, M.¹, Muñoz, J.^{3,4}

¹ Centro de Investigación en Dispositivos Semiconductores Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

² Facultad de Ciencias Químicas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

³ Instituto de Energías Renovables, Universidad Nacional Autónoma de México, Priv. Xochicalco s/n, Col. Centro, Temixco, Morelos, México.

⁴ CONACYT-Universidad Nacional Autónoma de México, Priv. Xochicalco s/n, Col. Centro, Temixco, Morelos, México.

tgdiarz@gmail.com

Innovación tecnológica: Implementación del proceso de templado para la determinación de propiedades estructurales de nanopartículas semiconductoras de TiO₂.

Área de aplicación industrial: Se realizaron caracterizaciones teóricas a las nanopartículas semiconductoras de TiO₂, para posteriormente ser implementadas en el laboratorio.

Recibido: 23 Mayo 2017.

Aceptado: 25 Agosto 2017.

Resumen

El TiO₂ es un semiconductor activo utilizado en fotocatalisis, celdas solares y aplicaciones de almacenamiento de energía. Por esta razón, recientes esfuerzos han sido centrados en diseñar y modificar las propiedades de este semiconductor. En el presente trabajo teórico, se realizaron cálculos de Dinámica Molecular para obtener las estructuras de mínima energía o configuraciones iónicas de equilibrio mecánico más estables de nanopartículas de TiO₂, para ser comparadas con geometrías reportadas experimentalmente. Las estructuras atómicas fueron construidas con planos (1 0 1) de simetría anatasa, con tamaños de partículas de 1.5 y 3 nm, libres de interacción. El objetivo es correlacionar los efectos de temperatura sobre la modificación de la simetría anatasa que presentan estas nanopartículas a diferentes tamaños. Se utilizó el proceso de templado para reproducir las condiciones de temperatura del experimento usando la Dinámica Molecular contenida en los códigos computacionales DL-POLY y ReaxFF a nivel de potenciales reactivos.

Palabras clave: TiO₂, Dinámica Molecular, Proceso de Templado, Almacenamiento de Energía, Energías Renovables.

Abstract

TiO₂ is an active semiconductor used in photocatalysis, solar cells devices and energy storage applications. For this reason, recent efforts are aimed to design and modify the properties of this semiconductor. In the present theoretical work, Molecular Dynamics calculations were used to obtain the lowest energy structures of TiO₂. Such geometries were compared with those reported experimentally, and their atomic structures were constructed with planes (1 0 1) of anatase symmetry. The nanoparticle size was considered at 1.5 and 3.0 nm. The aim of this work is to correlate the size dependence of TiO₂ nanoparticles and temperature effects on anatase symmetry of these nanoparticles. A quenching process was used in order to reproduce the temperature conditions found at experiment. The computational codes DL_POLY and ReaxFF at the reactive potential level were implemented for this tasks.

Keywords: TiO₂, Molecular Dynamics, Quenching process, Energy Storage, Renewable Energy.

1.- Introducción

El TiO₂ es un semiconductor ampliamente utilizado en dispositivos solares, fotocatalíticos, y en aplicaciones de almacenamiento de energía. Este material absorbe radiación UV, pero ésta es solamente el 4% del total de radiación de la luz solar. Por esta razón, recientes esfuerzos han sido centrados en el diseño de semiconductores nanoestructurados con el objetivo de aproximar una respuesta en luz visible e infrarroja [1, 2, 3, 4].

En el caso de dispositivos fotocatalíticos para la obtención del Hidrógeno, donde los semiconductores como TiO₂ promueven a través de la disociación fotoquímica de la molécula de agua, la generación de H₂ [5], una de las dificultades que presentan estos óxidos fotocatalíticos es que sólo son activos, como se mencionó, para la región de radiación UV. Durante años recientes, se han hecho grandes esfuerzos para construir nuevos ensambles fotocatalíticos semiconductores, haciendo hincapié en los procesos de transferencia de carga, en mejorar la eficiencia de los procesos de separación de la molécula de agua, y mejorar el aprovechamiento de la luz solar de estos

dispositivos [7]. Los sistemas fotocatalíticos se han construidos con una variedad de materiales, en cuanto a los sistemas semiconductores nanoestructurados, las reacciones de Reducción-Oxidación del agua por medio de la fotocatalisis se han realizado desde 1970 [4]. En la actualidad se exploran nuevos materiales, y ensambles híbridos [6].

Recientemente se sintetizó en el laboratorio una hoja generadora de Hidrógeno (casi artificial) [6]. Este sistema de fotosíntesis artificial está constituido de un foto-ánodo semiconductor y un cátodo catalítico soportados por un sustrato de óxido de estaño dopado con flúor. El foto-ánodo consiste en puntos cuánticos nanométricos de PbS y de CdS dispersos sobre una matriz mesoporosa de TiO₂, mientras que el Cátodo es una solución cloro-platínica. La presencia de puntos cuánticos de PbS y CdS permiten la absorción de fotones en las regiones infrarroja y visible de la radiación solar. Este sistema sumergido en agua y expuesto a radiación solar produce de forma autónoma cantidades importantes de H₂: (4.30±0.25) mL/cm² día (sin necesidad de aplicación de voltajes ó corrientes externas). El funcionamiento del dispositivo requiere, por el momento, la incorporación de cantidades

pequeñas de Na_2S y Na_2SO_3 en el agua (como agente de sacrificio). Sus creadores plantean que el perfeccionamiento de éste sistema necesita de la descripción de los mecanismos fundamentales que hacen posible su operación [6]. La actividad fotocatalítica de un material está determinado por sus habilidades para: absorber radiación, generar y transportar carga eléctrica. Entonces, las estructuras electrónica y geométrica de éste, son quienes determinan su desempeño fotocatalítico.

Diversos estudios se han enfocado en la determinación de estas propiedades electrónicas y geométricas de nanopartículas y cúmulos de este material, los cuales han dado como resultado, que debido a efectos de tamaño se induce la modificación de la nube electrónica y la discretización de la densidad de estados. La estructura electrónica y nuclear están fuertemente entrelazadas, un primer paso para entender las propiedades de las partículas pequeñas de TiO_2 . Por lo tanto son de gran importancia la determinación de su estructura geométrica de equilibrio mecánico y consecuentemente la determinación de la estructura electrónica [8].

El estudio teórico de materiales nanocompuestos basados en TiO_2 abarca diversas aplicaciones que van desde su implementación en (a) electrodos para baterías de ion-Li [9], (b) materiales semiconductores para celdas fotovoltaicas [10] o incluso (c) pigmentos con uso industrial [11]. Respecto a la aplicación (a), Muñiz et al [9] reportaron el estudio teórico de un material nanocompuesto de la forma MWCNT@TiO_2 , en el que MWCNT son las siglas en inglés para nanotubo de carbono multipared. Dicho sistema, a nivel experimental ha sido utilizado [12] como material de electrodo para baterías de ion-Li y ha mostrado un excelente rendimiento para ciertas dimensiones en el tamaño de la coraza de TiO_2 que rodea al MWCNT. Sin embargo, no se conocían las razones por las

que dicho material reportaba las mejores capacitancias para tamaños de coraza alrededor de los 100 nm. De esta manera, el estudio teórico realizado con Dinámica molecular al nivel de potenciales reactivos y DFT (Teoría de Funcionales de la Densidad por sus siglas en inglés) en este material [9], demostró que el comportamiento antes descrito se debe a concentraciones intermedias de TiO_2 (en forma de nanopartículas (NP) provenientes de la simetría de anatasa), en las que los MWCNTs poseen una estabilidad mecánica excepcional que establece un equilibrio entre el núcleo de carbono y la coraza de NPs de TiO_2 . Además, a concentraciones intermedias, las DOS (Densidades de estados electrónicos, por sus siglas en inglés) calculadas con DFT muestran ser mayores que a diferentes concentraciones de TiO_2 . Lo anterior, sugiere que el transporte de iones en los procesos de carga/descarga observados en la batería de ion-Li se facilite de manera significativa debido al anterior comportamiento.

Por otra parte, los materiales que entran en la categoría (b), han recibido atención en el estudio teórico de los sistemas PbS@TiO_2 , en donde Díaz-Rodríguez et al [11] realizaron un estudio combinado de Dinámica molecular clásica, junto con un estudio DFT. En este trabajo, se sometió una estructura inicial de TiO_2 con simetría de anatasa a un proceso de recocido en el que se elevó la temperatura del sistema, para posteriormente experimentar un proceso de enfriamiento a bajas temperaturas; lo que resultó en un sistema altamente estable con una geometría amorfa que conservó la estructura de anatasa de acuerdo al estudio estructural teórico realizado [10]. Dicho proceso de recocido teórico fue realizado debido a que el tratamiento de NPs de TiO_2 a nivel experimental requiere el tratamiento térmico del TiO_2 para su posterior implementación en diversas aplicaciones en donde se requiere la transparencia a la luz visible y el aislamiento a radiación

ultravioleta, tales como en protectores solares, lacas para madera, plásticos, cosméticos, alimentos [13,14] y dispositivos fotoelectrónicos [15, 16]. En el mencionado estudio teórico [10], fueron posteriormente calculadas las DOS de la NP de TiO_2 amorfa; cuya brecha prohibida es consistente con la encontrada experimentalmente. Por otra parte, se realizó la búsqueda de la estructura de mínima energía del material nanocompuesto PbS@TiO_2 , en el que PbS corresponde a un punto cuántico de $(\text{PbS})_4$. En este nuevo material optimizado teóricamente, se calcularon las DOS, evidenciando el cambio en la estructura electrónica del material. De esta manera, quedó demostrado que la brecha se modifica radicalmente y permite que el material nanocompuesto sea de interés para su aplicación en celdas solares, ya que la nueva brecha se mantiene en el rango energético de interacción con la luz visible.

Adicional a lo anterior, se han estudiado teóricamente un conjunto de NPs de $(\text{TiO}_2)_n$, donde $n= 8, 18, 28$ y 38 [11] a nivel de DFT. En este trabajo, fueron optimizados diferentes tamaños de NPs de TiO_2 y se calcularon las brechas prohibidas, encontrando un acuerdo razonable con datos experimentales. Dicho estudio fue de relevancia, ya que las NPs de TiO_2 pueden ser directamente aplicables en la industria de pigmentos y la coloración que éstas presentan, está en función al tamaño del gap óptico, que puede variar en función al tamaño de la NP de TiO_2 . Sin embargo, dicho estudio se realizó sin considerar condiciones periódicas para extender el entendimiento de sus propiedades en estado sólido. De esta manera, el estudio teórico a diferentes tamaños de NP de TiO_2 ha resultado ser de gran interés. Las propiedades fisicoquímicas de este material dependen ampliamente del tamaño y la simetría que el TiO_2 pueda adquirir. Actualmente, no existen estudios sistemáticos que muestren las propiedades a nivel molecular de NPs de TiO_2 para

tamaños de partícula que puedan ser sintetizados en el laboratorio. El presente estudio teórico tiene como objetivo entender las propiedades estructurales de sistemas de NPs de TiO_2 de 1.5 nm y 3.0 nm, las cuales tienen un amplio potencial para ser sintetizadas en el laboratorio para cubrir diversas aplicaciones en la ciencia de materiales, tales como sustratos en celdas fotovoltaicas o electrodos en dispositivos de almacenamiento de energía, entre otros.

2. Detalles computacionales

2.1 Simulación del proceso de Templado

El proceso físico de templado al que se sometió el colectivo (esto es, el conjunto de sistemas moleculares de TiO_2 bajo estudio), es el siguiente: Inicialmente se realiza el calentamiento del colectivo, hasta que todos sus miembros se encuentran en fase líquida, lo cual asegura que el movimiento de cada uno de los átomos de cúmulos sea de carácter difusivo. En la segunda etapa se lleva a cabo el enfriamiento, el cual consiste en enfriar lentamente el colectivo hasta asegurar que el movimiento de los átomos de los cúmulos sea de carácter oscilatorio (sobre cada una de sus posiciones), lo cual indica que los cúmulos están en fase sólida. Es factible obtener las estructuras de mayor cohesión de un cúmulo, como el resultado del templado de un colectivo de cúmulos idénticos a éste. Estas estructuras son adoptadas por los miembros del colectivo al analizar el templado. Por lo que basta inspeccionar cada uno de los cúmulos al final del proceso para identificar dichas estructuras [17, 18]. Por lo tanto, a muy bajas temperaturas los miembros del ensamble tienden a adoptar su estructura más cohesiva, inducido por la tercera ley de la termodinámica, la cual establece que en el límite del cero absoluto de temperatura ($T \rightarrow 0$), la entropía tiende a cero ($S \rightarrow 0$). Dado que la entropía y el número de microestados (Ω) están relacionados

mediante la ecuación fundamental de Boltzmann $S = k_B \ln \Omega$, entonces, $S \rightarrow 0$ implica $\Omega \rightarrow 1$. El templado del colectivo, se realizó en dos etapas. Primero se colocaron sus elementos en una muestra de microestados de un estado de la fase líquida. La hipótesis ergódica permite extraer dicha muestra de la evolución de un único cúmulo, por lo que ésta se extrajo de la evolución de un elemento del colectivo en dicho estado de la fase líquida. Los microestados seleccionados fueron aquellos que el cúmulo visita a cada periodo de tiempo determinado, dado que los microestados correspondientes al colectivo obedecen al principio de iguales probabilidades *a priori* [19, 20]. En la segunda etapa, una vez preparado el colectivo, éste es sometido al proceso físico de congelamiento. De tal forma que al finalizar el templado, se inspeccionó cada uno de los cúmulos para identificar sus estructuras y sus correspondientes energías cohesivas. Para implementar el proceso de Templado se utilizó la técnica de Dinámica Molecular que permite describir la evolución temporal de un cúmulo. El objetivo es determinar las N trayectorias de un cúmulo libre sobre la partición uniforme de energías. Para construir la primera trayectoria del cúmulo se proporciona como estado dinámico inicial a éste, el constituido por una configuración cercana al equilibrio mecánico y por velocidades atómicas nulas, asignándoseles así una determinada energía E_0 . Una vez especificado el estado dinámico inicial, se deja al cúmulo evolucionar libremente, sin interacción alguna con otros sistemas. El estado dinámico inicial de cualquier trayectoria posterior se construye con base en el estado dinámico final de la trayectoria anterior. Eligiéndose como configuración justo la de este último, y como velocidades, aquellas que resultan de escalar las velocidades de éste en el factor requerido para que la energía del cúmulo sea incrementada en la cantidad ΔE . La trayectoria está compuesta de dos fragmentos consecutivos, uno caracterizado

por el tránsito del cúmulo al equilibrio térmico y el otro caracterizado por un patrón dinámico. Sobre este último periodo se extrae la muestra de microestados característicos de un estado termodinámico.

2.2 Configuraciones en equilibrio mecánico

Al congelar lentamente al colectivo de cúmulos, se obtendrán las configuraciones en las que el cúmulo es capaz de alcanzar el equilibrio mecánico. Esto es, aquella configuración en la que al evaluar la fuerza neta sobre cada uno de los átomos es cero, por lo tanto ésta tiene mayor energía potencial y mayor energía de cohesión. Geométricamente, es representada por un mínimo en la PES (superficie de energía potencial, por sus siglas en inglés). Dado que, la interacción presente entre los átomos del cúmulo está descrita por la función configuracional energía potencial $U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$, y que la fuerza ejercida sobre cualquier átomo por el resto de los átomos del cúmulo, está dada por:

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla}_i U \quad (\text{Ec. 1})$$

Entonces, las estructuras de equilibrio mecánico del cúmulo están representadas por mínimos de la función $U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$. En particular, la estructura más cohesiva está representada por el mínimo más profundo, es decir por el mínimo global representado en la PES. Los candidatos obtenidos con mayor energía cohesiva, al finalizar el proceso de templado, se obtuvieron con las siguientes consideraciones: El templado alcanzó un estado de fase líquida con suficiente energía a -12.4 eV/átomo y una temperatura de 1273 K, las trayectorias de Dinámica Molecular fueron 4 ns, con pasos de integración de 2 fs, y con una velocidad de enfriamiento de 18 K/ns.

2.3 Cálculos DFT

Los cálculos DFT se implementaron con el código computacional VASP [21-23], el cual se basa en el método PAW (Projector Augmented Wave). Los modelos de las nanopartículas de TiO_2 fueron construidas con planos (101) de la simetría anatasa truncada en volumen [24]. Se utilizó el algoritmo de gradiente conjugado para la convergencia. Los requerimientos para las fuerzas al final de las estructuras son menores a $0.05 \text{ eV}/\text{Å}$. El tamaño de la celda unitaria presenta dimensiones de $30 \times 30 \times 30 \text{ Å}$, considerando condiciones periódicas. Se utilizó un conjunto de puntos k de Monkhorst-Pack de $3 \times 3 \times 1$. Todos los cálculos fueron implementados con GGA (aproximación de gradiente de ondas planas, por sus siglas en inglés) de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), para la energía de correlación [25].

2.4 Simulaciones de Dinámica Molecular

Se describe a continuación la metodología utilizada para obtener las configuraciones de equilibrio mecánico de los cúmulos de TiO_2 de 1.5 y 3 nm. Para encontrar las estructuras de mínima energía del cúmulo de 1.5 nm se utilizó el método de Templado implementado con Dinámica Molecular en el código computacional DL_POLY [26-28], y para la nanopartícula de 3 nm se utilizó el paquete computacional ReaxFF [29, 30].

En el caso de la nanopartícula de 1.5 nm se utilizó el modelo de potencial Matsui y Akaogi [27] y para la de 3 nm se empleó el potencial reactivo Ti/O/H [31], específico para el programa ReaxFF. Inicialmente se considera que los cúmulos en el colectivo son cúmulos libres, para obtener los valores necesarios de las propiedades físicas que describen el movimiento de los átomos, de éstas se obtienen promedios estadísticos durante cierto periodo de tiempo. En el caso de la determinación de la fuerza de

interacción atómica en el cúmulo, se realiza por medio de las soluciones numéricas de las ecuaciones de Newton, utilizando el algoritmo de velocidad de Verlet, empleando una partición temporal, la construcción de las trayectorias de Dinámica Molecular, y además una metodología para el cálculo computacional.

2.5 Interacción atómica en nanopartículas de TiO_2

Potencial modelo de Matsui y Akaogi

La interacción atómica entre los átomos de la nanopartícula de TiO_2 , se describió utilizando el potencial modelo de Matsui y Akaogi [12], el cual consiste de un potencial Buckingham $U^{SR}(ij)$ más un potencial electrostático $U^{LR}(ij)$. El modelo de potencial Matsui-Akaogi considera que la energía cohesiva de la estructura atómica se puede descomponer en energías de enlace atómico a pares de átomos, $U_{coh}(ij) = U^{SR}(ij) + U^{LR}(ij)$, la energía cohesiva entre cada par de átomos i, j , está dada por:

$$U_{coh}(ij) = U^{SR}(ij) + U^{LR} \quad (\text{Ec. 2})$$

El potencial de Buckingham $U^{SR}(ij)$ (ecuación 3), describe la interacción a corto alcance entre átomos, el primer término corresponde a la interacción de repulsión y el segundo a la fuerza atractiva entre éstos, determinada por fuerzas de interacción de van der Waals.

$$U^{SR}(ij) = \sum_{i \neq j} A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^2} \quad (\text{Ec. 3})$$

El potencial electrostático $U^{LR}(ij)$ (ecuación 4), corresponde a la interacción coulombiana y de largo alcance.

$$U^{LR}(ij) = \sum_{i \neq j} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (\text{Ec. 4})$$

Sustituyendo las ecuaciones 3 y 4 en la ecuación 2, se obtiene:

$$U_{coh}(ij) = \sum_{i \neq j} A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^2} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (\text{Ec. 5})$$

Donde A_{ij} (número de electrones), ρ_{ij} (corresponde a la densidad electrónica) y C_{ij} (interacción entre dos átomos i y j) son parámetros de ajustes para las simetrías de rutilo, anatasa y brookita conocidas para el TiO_2 , se listan en la siguiente Tabla 1. r_{ij} es la distancia interatómica entre los iones i y j . Las cargas asociadas al O y Ti son +2.196 y -1.098, respectivamente, y la permitividad ϵ_0 en el vacío.

Tabla 1. Parámetros de interacción del campo de fuerza de Matsui-Akaogi para TiO_2 .

Ión-Ión	A_{ij} , kcal/mol	ρ_{ij} , Å	C_{ij} , kcal Å/ mol
Ti-Ti	7176654	0.154	120.997
Ti-O	3910553	0.194	290.392
O-O	271719	0.234	696.941

2.6 ReaxFF método de campo de fuerza reactivo

Por otra parte, la energía de un sistema molecular a través de la Dinámica Molecular implementada para ReaxFF [29, 30], a nivel de potenciales reactivos como campos de fuerza, está dada por:

$$E_{sistema} = E_{enlace} + E_{val} + E_{tors} + E_0 + E_u + E_{lp} + E_{vdwaals} + E_{coulomb} \quad (\text{Ec. 6})$$

Los términos en la ecuación 6, incluye las energías de enlace (E_{enlace}), la energía ángulo-valencia (E_{val}), energías de torsión-ángulo (E_{tors}), la energía que restringe la sobre-coordinación de átomos (E_0), la energía para estabilizar la baja coordinación de átomos (E_u), energía de

pares (E_{lp}), y términos de interacciones coulombianas no enlazadas ($E_{coulomb}$) y las interacciones van der Waals ($E_{vdwaals}$).

ReaxFF emplea las relaciones enlace ordenado/energía de enlace, lo cual permite la formación de enlace y la disociación del enlace durante la dinámica molecular (DM). Los enlaces ordenados son obtenidos de las distancias interatómicas y son actualizados a cada paso de minimización de energía. Todas las conectividades dependen de las interacciones (por ejemplo, energías ángulo-valencia y torsión-ángulo). ReaxFF calcula las interacciones no enlazadas (van der Waals y Coulomb) entre cada par de átomos, sin considerar la conectividad y las interacciones de corto alcance de forma explícita.

3. Resultados y Discusión

3.1. Nanopartículas de TiO_2 de 1.5 nm

La gráfica de la Fig. 1 describe las configuraciones de equilibrio mecánico adoptadas por los miembros del colectivo tras el congelamiento lento, como se reportó recientemente [10]. El eje de las abscisas representa la energía cohesiva por unidad formular (eV/unidad formular) de cada cúmulo de $(\text{TiO}_2)_{38}$. El eje de las ordenadas indica el número de elementos del colectivo con su respectiva energía cohesiva de -37.1500, -37.1474, y -37.1632 (eV/unidad formular). También, es posible observar que tres miembros del colectivo adoptan una configuración de mayor energía cohesiva correspondiente a -37.1632 (eV/unidad formular). De los tres miembros del colectivo que adoptaron configuraciones con ésta energía, se eligió una, la cual será denominada nanopartícula de TiO_2 amorfa.

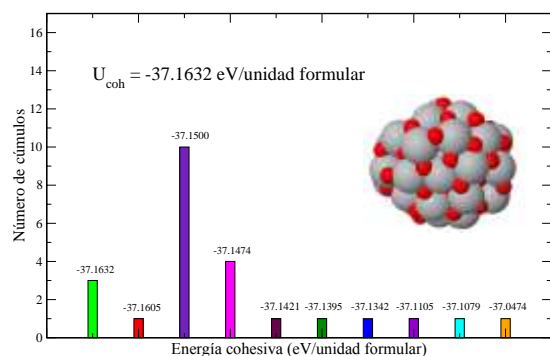


Figura 1. Distribución de cúmulos respecto a su energía cohesiva.

El análisis estructural de la nanopartícula de TiO_2 de 1.5 nm se realizó con diagramas RDF (funciones de distribución radial por sus siglas en inglés), los cuales se muestran en la Fig. 2. Particularmente, en la Fig. 2 (a) se presenta la distribución de la densidad de enlaces Ti-O sobre toda la nanopartícula de TiO_2 , se observa que la mayoría de enlaces Ti-O presentes son localizados a un tamaño de enlace de 2 Å y una cantidad mínima enlazada débilmente a un tamaño de enlace de 4 Å. El RDF de la nanopartícula de TiO_2 amorfa (Fig. 2 (b)) presenta un comportamiento análogo con un pico acentuado localizado en 2 Å y también un enlace débil a 4 Å. Estos resultados de RDF para la nanopartícula de TiO_2 amorfa, describen un comportamiento análogo con el de la nanopartícula de simetría anatasa (Fig. 2 (a)). La única diferencia son los nuevos enlaces de Ti-O alrededor de 4 Å, los cuales parecen ser mucho mayores que los encontrados con la nanopartícula con simetría anatasa optimizada. Esto puede ser entendido de la deformación observada después del proceso de temperatura de templado. Sin embargo, no se altera la naturaleza significativamente de la simetría anatasa encontrada con la estructura optimizada de DFT, como se presenta en el patrón RDF en la Fig. 2 (a).

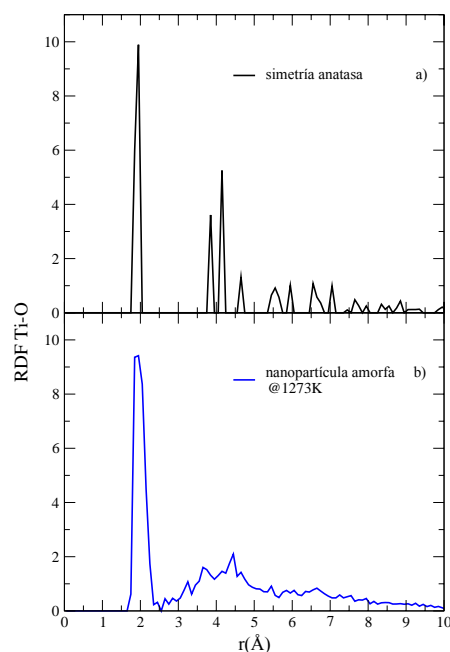


Figura 2. RDF distribución de enlaces Ti-O. a) simetría anatasa, b) Modelo amorfo de TiO_2 a 1273 K.

4.2. Nanopartículas de TiO_2 de 3 nm

Se realizó el proceso de templado a las nanopartículas de TiO_2 con un tamaño de 3 nm, a temperaturas en el rango de 373 a 1273 K, referente al experimento. En la siguiente gráfica (Fig. 3), se presentan los resultados de los RDF para las nanopartículas de 3 nm de TiO_2 con simetría anatasa, sometidas al proceso de templado implementado con Dinámica Molecular. En la Fig. 3 (c) se encontró un comportamiento análogo con la nanopartícula con simetría anatasa antes del proceso de templado, para cada una de las nanopartículas sometidas a diferentes temperaturas en el proceso. La única diferencia es la formación de nuevos pares de Ti-O alrededor de 4 Å, los cuales son incrementados en comparación a los encontrados con la estructura de TiO_2 en simetría anatasa. Esto puede ser entendido debido a la deformación que sufre la nanopartícula después de los procesos de temperatura del templado, donde se alcanza una temperatura de 1273 K. Sin embargo, esto no altera significativamente la

naturaleza de la estructura con simetría anatasa encontrada de la optimización usando DFT, como se presenta en los patrones RDF, en la Fig. 3(a). Además, como se presenta en la Fig. 3(b), el patrón RDF para las nanopartículas de TiO_2 a diferentes temperaturas de 473 a 1073 K, encontramos que el pico característico localizado a 2 Å se preserva, mientras los pares de enlaces Ti-O alrededor de 4 Å aún se encuentran atenuados.

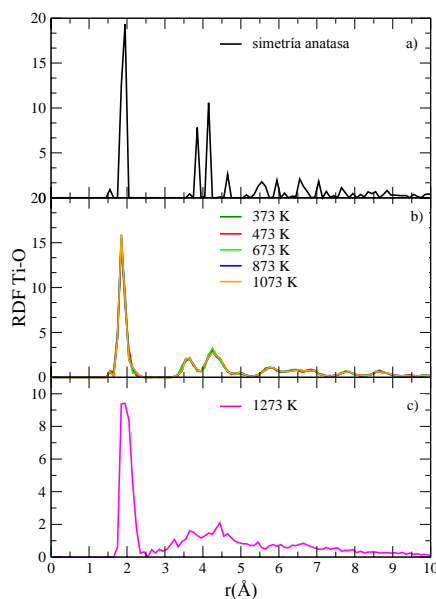


Figura 3. RDF distribución de enlaces Ti-O. a) simetría anatasa, b) nanopartículas de TiO_2 de 3 nm sometidas a calentamiento de 373-1073 K, c) nanopartícula de TiO_2 a 1273 K.

5.- Conclusiones

Se determinaron candidatos a la estructuras más estables de las nanopartículas de TiO_2 con tamaños de 1.5, y 3 nm, mediante simulación de templado, modelando la interacción con el potencial de Matsui-Akaogi y con el potencial reactivo del paquete computacional ReaxFF. Para la nano-partícula de 1.5 nm el candidato consiste en una estructura de baja simetría, por lo que la denominamos amorfa y para la nanopartícula de 3 nm se observa una

simetría aún bien definida de anatasa. En ambos casos, se determinaron sus diagramas RDF y se concluyó que en ambas nanopartículas no existe una variación significativa de la simetría de anatasa respecto al rango de temperatura empleado de 373 a 1273 K, como pudimos observar se mantiene el pico representativo de enlaces Ti-O en 2 Å, y se generan nuevos enlaces débiles de Ti-O alrededor de 4 Å, esto como efecto de la temperatura establecida en el proceso de templado.

Las estructuras de las NPs de TiO_2 preservan esencialmente la misma estructura, independientemente de la metodología utilizada, esto es; utilizando el potencial de Matsui-Akaogi, o bien, utilizando el potencial reactivo al nivel de ReaxFF, lo cual nos proporciona cierto poder predictivo en la búsqueda de estructuras de TiO_2 sometidas a rampas de temperatura, tal y como esperaríamos encontrar en el laboratorio. Nuestros resultados pueden ser implementados como una herramienta en el diseño y búsqueda (asistidos por computadora) de nuevos materiales en los que se requiera implementar parámetros físico-químicos deseables para el desarrollo de sistemas en estados sólido para conversión y almacenamiento de energía.

6.- Agradecimientos

T.G. agradece el apoyo de la beca de doctorado otorgada por CONACYT con No. 287914. J.M. agradece el apoyo otorgado por Cátedras CONACYT con el proyecto No. 1191, la infraestructura de Supercómputo otorgada por el Laboratorio Nacional de Conversión y Almacenamiento de Energía (CONACYT); además del tiempo de supercómputo otorgado por la Dirección General de Cómputo y de Tecnología de Información y Comunicación (DGTIC-UNAM), bajo el proyecto No. LANCAD-UNAM-DGTIC-310. Todos los autores reconocen el tiempo de cómputo provisto

por el Laboratorio Nacional de Supercómputo de la Benémerita Universidad Autónoma de Puebla (LNS-BUAP) bajo el proyecto O-2017/005.

7.- Referencias

[1] A.V. Akimov, A.J. Neukirch, O.V. Prezhdo, “Theoretical insights into photoinduced charge transfer and catalysis at oxide interfaces”, *Chem. Rev.* 113 (2013) 4496 4565. DOI: 10.1021/cr3004899.

[2] P.V. Kamat, J. Bisquert, “Solar Fuels. Photocatalytic hydrogen generation”, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 14873 14875, DOI: 10.1021/jp406523w.

[3] J. Muñiz, M.E. Rincón, P. Acevedo-Peña, “The role of the oxide shell on the stability and energy storage properties of MWCNT@TiO₂”, *Theor. Chem. Acc.* 135 (2016) 181 189, DOI: 10.1007/s00214-016-1940-7.

[4] X. Chen, S. Shen, L. Guo, S.S. Mao, “Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation”, *Chem. Rev.* 110 (2010) 6503 6570, DOI: 10.1021/cr1001645

[5] A. Fujishima, “Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode”, *Nature* (1972), DOI: 10.1038/238037a0.

[6] R. Trevisan, “Harnessing Infrared Photons for Photoelectrochemical Hydrogen Generation. A PbS Quantum Dot Based - Quasi-Artificial Leaf”. *J. Phys. Chem. Lett.* 4, (2013). DOI: 10.1021/jz301890m.

[7] Prashant V. Kamat, “Solar Fuels. Photocatalytic Hydrogen Generation”. *J. Phys. Chem.*, (2013), DOI: 10.1021/jp406523w.

[8] I. Mantilla, “Exploración de la Nanotecnología y Perspectivas de Investigación”, Universidad Industrial de

Santander, (2005).

[9] J. Muñiz, M.E. Rincón, P. Acevedo-Peña, “The role of the oxide shell on the stability and energy storage properties of MWCNT@TiO₂”, *Theor. Chem. Acc.* 135 (2016) 181 189, DOI: 10.1007/s00214-016-1940-7.

[10] T.G. Díaz Rodríguez, J.A. Reyes-Nava, M. Pacio, H. Juárez, Jesús Muñiz, “Theoretical study on the electronic structure properties of a PbS quantum dot adsorbed on TiO₂ substrates and their role on solid-state devices”, *Computational and Theoretical Chemistry* 1100 (2017) 83 90. DOI: 10.1016/j.comptc.2016.12.013.

[11] S. Auvinen, Matti Alatalo, Heikki Haario, Juho-Pertti Jalava and Ralf-Johan Lamminmaki, “Size and Shape Dependence of the Electronic and Spectral Properties in TiO₂ Nanoparticles”, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 8484-8493. DOI: dx.doi.org/10.1021/jp112114p.

[12] Acevedo-Peña, P. & Rincón, “Tailoring TiO₂-shell thickness and surface coverage for best performance of multiwalled carbon nanotubes@TiO₂ in Li-ion batteries” M.E. *J Mater Sci: Mater Electron* (2016) 27: 2985. DOI: 10.1007/s10854-015-4120-y.

[13] Härkönen, R.; Aro, H.; Kujansivu, L. “Optimisation of the Dispersing Process of Ultrafine Titanium Dioxide UV-TITAN M170: Effects on Sun Protection Factor and Transparency”. *Cosmet. Toiletries Manuf. Worldwide* 2003, 195–201.

[14] Härkönen, R.; Kujansivu, L. “Ultrafine Titanium Dioxide: Effects on UV Protection”. *Pers. Care Mag.* 2003, 9, 27–29.

[15] Karvinen, S.; Lamminmaki, R.-J. “Preparation and Characterization of Mesoporous Visible-Light-Active Anatase”.

Solid State Sci. 2003, 5, 1159–1166, DOI:10.1016/S1293-2558(03)00147-X.

[16] Salmi, M.; Tkachenko, N.; Lamminmaki, R.-J.; Karvinen, S.; Vehmanen, V.; Lemmetyinen, H. “Femtosecond to Nanosecond Spectroscopy of Transition Metal-Doped TiO₂ Particles”. *J. Photochem. Photobiol. A* 2005, 175, 8–14. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2005.03.022.

[17] M. Vázquez, A new algorithm for the optimization of structures: simulated annealing, U. P. M., (2015).

[18] J. Jellinek, Theory of Atomic and Molecular Clusters, Springer Series in Cluster Physics, 1 (2004).

[19] Landau, Física teórica-Física Estadística, Acad. Cienc. URSS 49-67 (2013).

[20] D. A. McQuarrie, Statistical Mechanics, HARPER and ROW publishers, (2013).

[21] G. Kresse, J. Hafner, “Ab-initio molecular dynamics for liquid metals”, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 558–561. DOI: 10.1016/0022-3093(95)00355-X.

[22] G. Kresse, J. Furthmüller, “Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set”, *Comput. Mater. Sci* 6 (1996) 15–50. DOI: 10.1016/0927-0256(96)00008-0.

[23] G. Kresse, J. Furthmüller, “Efficient iterative schemes for ab-initio total-energy calculations using a plane-wave basis set”, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11169–11186. DOI: 10.1103/PhysRevB.54.11169.

[24] F. De Angelis, “Time-Dependent DFT Study of [Fe(CN)₆]⁴⁻ Sensitization of TiO₂

Nanoparticles”, *J. Am. Chem. Soc.*, (2004). DOI: 10.1021/ja045152z.

[25] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple”, *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997), 1396–1396. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.

[26] I.T. Todorov, “DL POLY 3 new dimensions in molecular dynamics simulations via massive parallelism”, *J. Materials. Chem.*, (2006), DOI: 10.1039/b517931a.

[27] M. Matsui, M, “Molecular dynamics simulation of the structural and physical properties of the four polymorphs of TiO₂”, *Mol. Simul.*, 6,239(1991), DOI: 10.1080/08927029108022432.

[28] I.T. Todorov, “*The DL POLY Classic User Manual*”, published by Daresbury Laboratory, United Kingdom, (2006).

[29] Van Duin, A. C. T.; Dasgupta, S.; Lorant, F.; Goddard, W. A. “ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons”. *J. Phys. Chem. A* 2001, 105, 9396–9409. DOI: 10.1021/jp004368u.

[30] Chenoweth, K.; van Duin, A. C. T.; Goddard, W. A. “ReaxFF Reactive Force Field for Molecular Dynamics Simulations of Hydrocarbon Oxidation”. *J. Phys. Chem. A* 2008, 112, 1040–1053. DOI: 10.1021/jp709896w.

[31] Monti, S.; van Duin, A. C. T.; Kim, S.-Y.; Barone, V. “Exploration of the Conformational and Reactive Dynamics of Glycine and Diglycine on TiO₂: Computational Investigations in the Gas Phase and in Solution”. *J. Phys. Chem. C* 2012, 116, 5141–5150. DOI: 10.1021/jp2121593.