



S.E.P.

S.E.S.

TecNM

Instituto Tecnológico de Toluca

**“Disociación de una molécula de H₂O sobre nanoestructuras de Fe₂O₃
mediante modelado computacional”**

Tesis

Que para obtener el grado de:

Maestra en Ciencias de la Ingeniería

Presenta:

Ing. Karla Silván Díaz

No. de Control: 1928M1232

Director de tesis:

Dr. Guillermo Carbajal Franco

Metepec, Estado de México, junio de 2021



“Disociación de agua sobre nanoestructuras de Fe₂O₃ mediante modelado computacional”



Instituto Tecnológico de Toluca

Metepec, Edo. De México., 01/julio/2021
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN
DEPI-3200-239/2021.

C. KARLA SILVÁN DÍAZ
CANDIDATA AL GRADO DE MAESTRO
EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

De acuerdo con el Reglamento de Titulación del Sistema Nacional de Educación Superior Tecnológica dependiente de la Subsecretaría de Educación Superior de la Secretaría de Educación Pública y habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora realizó con respecto a su trabajo de Tesis titulado “**DISOCIACIÓN DE UNA MOLÉCULA DE H₂O SOBRE NANOESTRUCTURAS DE Fe₂O₃ MEDIANTE MODELADO COMPUTACIONAL**”, la División de Estudios de Posgrado e Investigación concede autorización para que proceda a la impresión del mismo.

Sin más por el momento, quedo de usted.

A T E N T A M E N T E
Excelencia en educación tecnológica
Educación, integridad y ciencia



JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN

ccp. Archivo

JLGR/NTG

Av. Tecnológico s/n, Col. Agrícola Bellavista C.P. 52149.
Metepec, Edo. de México. Tels. Dirección 722 208 7209,
Subd. Académica 722 208 7207; Subd. de Planeación 722 208 7206;
Subd. Administrativa 722 208 7208; Computador 208 72 00.
e-mail: info@toluca.tecnm.mx | toluca.tecnm.mx





“Disociación de agua sobre nanoestructuras de Fe₂O₃ mediante modelado computacional”



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO.

Instituto Tecnológico de Toluca

Metepac, Edo. de México, 05/julio/2021

DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
PRESENTE

Por este medio comunicamos a usted que la Comisión Revisora designada para analizar la tesis denominada “DISOCIACIÓN DE UNA MOLÉCULA DE H₂O SOBRE NANOESTRUCTURAS DE Fe₂O₃ MEDIANTE MODELADO COMPUTACIONAL”, que como parte de los requisitos para obtener el grado académico de Maestro en Ciencias de la Ingeniería presenta el C. KARLA SILVÁN DÍAZ con número de control 1928M1232 para sustentar el acto de Recepción Profesional, ha dictaminado que dicho trabajo reúne las características de contenido y calidad para proceder a la impresión del mismo.

A T E N T A M E N T E


Dr. GUILLERMO CARRAJAL FRANCO
DIRECTOR DE TESIS


DR. CELSO HERNÁNDEZ TENORIO
REVISOR DE TESIS


DR. FRANCISCO JAVIER ILLESCAS MARTÍNEZ
REVISOR DE TESIS


DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS
REVISOR DE TESIS



ccp: Archivo

Av. Tecnológico s/n, Col. Agrícola Bellavista C.P. 52149.
Metepac, Edo. de México. Tels. Dirección 722 208 7205,
Subd. Académica 722 208 7207; Subd. de Planeación 722 208 7206;
Subd. Administrativa 722 208 7208; Computador 208 72 00.
e-mail: info@toluca.tecnm.mx | toluca.tecnm.mx





Agradecimientos

Al doctor en filosofía, ciencia y tecnología de materiales Guillermo Carbajal Franco por todo su conocimiento y sus enseñanzas, y sobre todo muchas gracias por su paciencia y por permitirme ser parte de sus proyectos y también por aquellos consejos tan certeros en el momento preciso.

A la maestra en ciencias computacionales Itzel María Abundes Barrera, al doctor en ciencias Francisco Javier Illescas Martínez, y al doctor en física no lineal Celso Hernández Tenorio por brindarme su apoyo en transmitirme su conocimiento.

Agradezco el apoyo económico recibido por parte del CONACYT, ya que gracias a su apoyo me fue posible realizar este trabajo de investigación y al Instituto Tecnológico de Toluca por permitirme ser parte del posgrado en ciencias de la ingeniería.

Agradezco al laboratorio de microscopia del Instituto Tecnológico de Toluca por brindarme en su momento los materiales y equipos necesarios para llevar a cabo la investigación.



“Disociación de agua sobre nanoestructuras de Fe_2O_3 mediante modelado computacional”

Dedicatoria

A mi madre Margarita Díaz Vallejo y a mi hermano Alvaro Silván Díaz que descansen en paz, ya que siempre cuidan de mi desde el cielo y son esa voz que siempre me da ánimos para alcanzar mis metas.

A mi padre Carlos Mario Silván Pérez por ser quien es y siempre apoyarme a alcanzar mis objetivos y metas, gracias por todo lo que has hecho por mí, porque gracias a ti soy quien soy.

A mi esposo Alfonso Mejía González que al creer en mí me da fuerzas para dar el máximo todos los días y a mi hijo Leonardo Mejía Silván por ser mi motor para seguir adelante todos los días, todos mis esfuerzos que hago, los hago por ustedes ¡Los amo!

A mi abuelita Celia Vallejo Urbina que siempre me ha apoyado en los momentos que más lo he necesitado.



Resumen

En el desarrollo del presente trabajo se muestran las bondades del modelado computacional de manera tal, que contribuya a una mejor comprensión de la ciencia de los materiales de forma rápida y precisa. El modelado computacional involucra el uso de software y sistemas complejos de métodos matemáticos. Se propone explorar con modelado computacional mediante el uso del Software Científico Materials Studio un estudio experimental de una superficie de moléculas de hierro (III), para determinar si es el material idóneo para la disociación de moléculas de agua.

Los óxidos de hierro son materiales comunes y abundantes que muestran una amplia gama de aplicaciones científicas y tecnológicas. La hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) es uno de los óxidos mayormente usados en una gran variedad de investigaciones, es un óxido de hierro prometedor para la fotodisociación de agua debido a su banda prohibida electrónica (E_g). En este trabajo usamos la Teoría de Densidad de Estado (DFT) para estudiar la reacción de disociación del agua en la superficie de hematita prístina (104); poniendo énfasis en la configuración electrónica y estructural de la hematita, con el objetivo de correlacionar estas propiedades con el proceso fotónico.

Los resultados presentados en este trabajo de investigación demuestran que, el agua fue quimisorbida ya que se forman enlaces en la superficie de hematita y la energía del sistema fue calculada. El análisis parcial de densidad de estados (PDOS) reveló que la absorción se debió a la formación de enlaces Fe-H causada por la superposición de los orbitales d, la molécula H_2O se enlaza a un átomo de hierro, el hierro sufre modificaciones en su densidad de estados de 3.58 electrón/eV y después de la adsorción sube a 4.55 electrón/eV y el oxígeno sufre modificaciones en su densidad de estados de 0.009 electrón/eV; la disociación de la molécula de H_2O también fue probada en diferentes configuraciones: H_2O sobre superficie prístina y H_2O en la configuración vacancia O se mostró más favorable. Para explorar si la hematita exhibe una disociación de agua aún mejor, consideramos la sustitución de O por H_2O en la superficie (104). Los cálculos DFT se realizaron en la aproximación de gradiente funcional generalizado del nivel revisado de Perdew-Burke-Ernzerhof (rPBE).



Abstract

In this work benefits of computational modelling will be showed in a way that it can contribute to understand materials science quickly and accurately. Computational modelling involves the use of complex mathematical methods and software. It is proposed to explore with computational modeling Scientific Software Materials Studio an experimental study by using the of iron oxide (III) molecules, to determine if it is as ideal material for the dissociation of water molecules.

Iron oxides are common and abundant material that exhibit a wide range of scientific and technological applications. Hematite is one of the most used iron oxides in a wide variety of topics of investigation; hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) is a promising iron oxide for the water photodissociation due to its electronic band gap (E_g). In this work we used Density Functional Theory DFT to study the water dissociation reaction on the pristine (104) hematite surface, emphasizing on the configuration of the electronic and structural properties with the aim of correlating these properties with the photonic-driven process.

In this research the results reveals that the water is chemisorbed on the hematite surface due to bonds was formed and the energy of the system is calculated. PDOS partial analysis reveals that the absorption of the water molecule is due to the formation of Fe-H bonds due to orbitals d superposition, H₂O molecule binds to an iron atom change in its density of states from 3.58 electron/eV to 4.55 electron/eV and oxygen undergoes changes on its density of states of 0.009 electron/eV; dissociation of water molecules was also tested on two different configurations: H₂O on the pristine surface, H₂O on the most favorable O vacancy configuration. To explore whether hematite exhibit an even higher water dissociation we consider substitution of O by H₂O on the (104) hematite surface. DFT calculations were carried out at the functional generalized gradient approximation of the Perdew-Burke-Ernzerhof revised (rPBE) level.



Índice

Agradecimientos	4
Dedicatoria	5
Resumen	6
Abstract.....	7
Capítulo I: Introducción	14
Capítulo II: Fundamentos	17
2.1 Modelado computacional.....	17
2.1.1 Química computacional	18
2.1.2 Ventajas.....	19
2.1.3 Aplicación en el desarrollo de materiales	20
2.1.4 Mecánica cuántica y molecular	21
2.1.5 Métodos y teorías empleados	22
2.1.6 Teoría del funcional de la densidad (DFT)	23
2.2.7 Funcionales	25
2.2.8 Software Materials Studio.....	27
2.2 Física de estado sólido	28
2.2.1 Estructura cristalina.....	28
2.2.2 Estructura de bandas	30
2.2.3 Densidad de estados DOS	33
2.2.4 Análisis poblacional Mulliken	34
2.3 Adsorción, disociación y catálisis.....	35



“Disociación de agua sobre nanoestructuras de Fe_2O_3 mediante modelado computacional”

Índice

2.3.1 Adsorción de gases sobre sólidos.....	37
2.3.2 Disociación.....	38
2.3.3 Catálisis	39
2.4 Los óxidos de hierro	40
2.4.1 Hematita	41
2.4.2 Propiedades electrónicas de los óxidos	42
2.5 Cristalografía	43
2.5.1 Ley de Bragg	44
2.5.2 Difracción.....	45
Capítulo III: Metodología.....	47
3.1 Metodología de simulación.....	47
3.2 Preparación de los modelos	48
3.3 Obtención patrón de difracción.....	48
3.4 Construcción de superficie (104) de Fe_2O_3	49
3.5 Optimización geométrica.....	50
3.6 Generación vacancia O en superficie (104) de Fe_2O_3	51
3.7 Propiedades eléctricas.....	52
Capítulo IV: Resultados y discusiones	53
4.1 Parámetros de celda	53
4.2 Difracción de rayos X.....	54
4.3 Optimización geométrica	54
4.4 Energía de quimisorción	57
4.5 Análisis poblacional Mulliken	58
4.6 Análisis PDOS	62



“Disociación de agua sobre nanoestructuras de Fe_2O_3 mediante modelado computacional”

Índice

Capítulo V: Conclusiones.....	64
Referencias bibliográficas	66



Índice de Figuras

Figura 2.1 Ejemplo del modelado molecular de cloruro de titanio (III) [5].....	18
Figura 2.2 Ejemplo de una interfaz gráfica de química computacional modelando un catalizador ZK5-CsK [5].....	19
Figura 2.3 Molécula de NH_4 realizada mediante modelado computacional.....	20
Figura 2.4 Modelado computacional [8].	21
Figura 2.5 Ramas de la Física [4].	22
Figura 2.6 Esquema representativo de DFT [11]	24
Figura 2.7 Ejemplo de un estudio representando gráficamente bandas de energía del arseniuro de galioobtenidas de forma experimental, con funcionales LDA y sX-LDA [12]	26
Figura 2.8 Entorno gráfico de software Materials Studio [13].....	27
Figura 2.9 Estructura cristalina del óxido de hierro (III).....	29
Figura 2.10 Ejemplo de red cristalina simple o sencilla, BCC y FCC [14].	29
Figura 2.11 Desdoblamiento de niveles de bandas de energía [15]	31
Figura 2.12 Estructura electrónica de bandas [16].	32
Figura 2.13 Ejemplo de una estructura de banda de un semiconductor de Si [16].	32
Figura 2.14 Ejemplo de un diagrama densidad de estados (DOS) [16]	33
Figura 2.15 Ejemplo de un análisis poblacional en nano poros de β -sic [18]	35
Figura 2.16 Tipos de adsorción [14].....	36
Figura 2.17 Ejemplo de tipos de adsorción de gases sobre sólidos [14]	37
Figura 2.18 Ejemplo de disociación sobre molécula de agua [21].....	38
Figura 2.19 Ejemplo de un proceso con y sin catalizador [22]	40
Figura 2.20 Variación de color de la hematita [24].....	42
Figura 2.21 Estructura cristalina de la hematita [26].....	42
Figura 2.22 Band-gap de la hematita [29]	43
Figura 2.23 Cristalografía. Modificado de referencia: [30].....	44
Figura 2.24 Haz incidente sobre planos de un cristal [31]	45



Figura 2.25 Ondas incidentes sobre una rendija con ondas circulares generadas por la difracción [31]	46
Figura 3.1 Diagrama a bloques de la metodología utilizada	47
Figura 3.2 Estructura cristalina del Fe_2O_3	48
Figura 3.3 Reflex Powder Diffraction	49
Figura 3.4 (a) Superficie bulk, (b) capa atómica de la superficie (104) de la hematita.....	50
Figura 3.5 Optimización geométrica en CASTEP calculations	51
Figura 3.6 Generación de vacancia O en superficie (104)	51
Figura 4.1 Archivo .castep de los resultados de la molécula de Fe_2O_3	53
Figura 4.2 Patrón de difracción de rayos X (XRD) del Fe_2O_3	54
Figura 4.3 pantalla de la optimización geométrica de superficie (194) de la hematita	55
Figura 4.4 Cambio significativos en la superficie (104) en vacancia O.....	56
Figura 4.5 Estructuras empleadas para generar vacancia O y tras agregar molécula H_2O	56
Figura 4.6 Superficie (104) al formar enlace con H_2O (a) superficie prístina (b) superficie con vacancia	58
Figura 4.7 Análisis poblacional de Mulliken en superficie (104) prístina	59
Figura 4.8 Análisis poblacional de Mulliken en superficie (104) prístina con molécula H_2O ..	60
Figura 4.9 Análisis poblacional de Mulliken en superficie (104) con vacancia.....	60
Figura 4.10 Análisis poblacional de Mulliken en superficie (104) con vacancia y molécula H_2O	61
Figura 4.11 PDOS del átomo O orbitales s y p en superficie prístina y en vacancia	62
Figura 4.12 PDOS del átomo Fe orbitales s, p, d en superficie vacancia O con y sin molécula H_2O	63



Índice de Tablas

Tabla 2.1 Criterios de distinción entre los fenómenos de adsorción [19].....**Error! Bookmark not defined.**

Tabla 2.2 Los óxidos más usados [24]**Error! Bookmark not defined.**

Tabla 4.1 Energía total por sistema molecular**Error! Bookmark not defined.**

Tabla 4.2 Población promedio en hidrógeno, hierro y oxígeno de superficie (104) Fe_2O_3 **Error! Bookmark not defined.**



Capítulo I: Introducción

El hierro es un metal de transición que posee la capacidad de formar diversos compuestos oxidados, dichos elementos han sido usados en la antigüedad por la humanidad como pigmentos en pinturas rupestres gracias a la variada gama de colores que presentan, que va desde el blanco hasta el negro, pasando por tonalidades naranjas, marrones y hasta verdes [1].

Los elementos metálicos más abundantes en la tierra son los óxidos de hierro, el óxido de hierro existe principalmente como magnetita, hematita y goetita, la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) es uno de los óxidos mayormente usados en una gran variedad de investigaciones, en la práctica la hematita es un óxido de hierro prometedor para la fotodisociación de agua debido a su banda prohibida electrónica (E_g), y por su afinidad para sufrir reacciones de adsorción y proporciona un papel muy importante para la química del agua [2].

El proceso de absorber suficiente energía por una molécula da como resultado una ruptura de los enlaces químicos de la molécula y a este proceso se le conoce como “disociación” en donde las moléculas se separan de forma permanente en moléculas más pequeñas, iones o radicales. Al referirse al término disociación en un campo de química hacemos frente a un proceso, en donde compuestos complejos u otras moléculas se separan en moléculas de menor tamaño [3].

La disociación de agua sobre semiconductores es un proceso atractivo para muchos investigadores hoy en día. La eficiencia de este proceso viene determinada principalmente por las propiedades del material semiconductor empleado; razón por la cual da pie a la búsqueda de nuevos catalizadores capaces de disminuir las grandes cantidades de energía empleadas para permitir el proceso de disociación [4].

El átomo de hidrógeno y oxígeno que componen la molécula de agua requiere energía suficiente para romper sus enlaces y debido a que es una reacción que no puede llevarse a cabo por sí sola, ante tal problemática, se requieren desarrollos de catalizadores con propiedades únicas que contribuyan de manera eficiente en el proceso de disociación de agua. En el 2020, Ping-Ping Sun y colaboradores disociaron agua y desprendieron hidrógeno sobre superficies de vidrios metálicos a base de hierro con Cr, Mo, C, B, Y. Exhibiendo un mejor desempeño catalítico en



comparación con superficies prístinas de hierro, ya que reportaron barreras energéticas de los procesos de disociación más bajas; reportaron energía de disociación de -0.04 eV en las superficies de vidrios metálicos y en superficie pura de -0.74 eV sobre una superficie (110) de hematita con un triple hueco [5].

En el 2016, Márquez y colaboradores utilizaron modelado molecular para obtener el estado de transición (TS) de la goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$) empleando DFT, establecieron una ruta de transito sincrónico, reportaron un estado de transición tardío debido a que el sistema presentó una energía TS de $E=-3172.065$ Ha, $\Delta H > 0$. Tras una optimización geométrica las longitudes de los puentes de hidrógeno aumentaron considerablemente, reportaron que la reacción es de cinética rápida, proponiendo incorporar surfactantes para reducir la cinética de reacción y así controlar el crecimiento y la nucleación de las nanopartículas de goetita.

En el trabajo de Haijun Pan y colaboradores realizado en el 2015, empleando DFT exploraron la actividad catalítica de la hematita dopada con Ti y con Zr, mostrando en su estudio que los bordes de la banda de conducción y la banda de valencia se acercan entre si cuando dopan la hematita con Ti de aproximadamente de 0.28 eV y cuando dopan la hematita con Zr es aproximadamente de 0.35 eV, reportaron que la banda prohibida se reduce a 1.68 eV para la hematita modificada con Ti y para la hematita modificada con Zr es de 1.70 eV. Mostraron con su investigación mejores propiedades de transporte de cargas en el sistema al dopar con Ti, concluyen que la hematita de forma dopada con Ti presentó una mejor actividad fotoelectroquímica para la disociación de agua en comparación con la hematita pura [6].

En el trabajo de Bibek Dash, Barsha Dash y colaboradores en el 2020 evaluaron la eficiencia de remoción de metales pesados (Ni, Cd, Zn) del agua, usando un oxihidróxido de hierro (III) (goetita), usando como superficie adsorbente (010), presentando una mejor eficiencia de adsorción con el Cd de 89.1 %, sus estudios muestran que los iones metálicos siguen la fisisorción [7].

A lo largo de esta tesis se muestran las bondades del modelado computacional haciendo uso de la Teoría de Densidad de Estado (DFT), se estudió la reacción de disociación del agua sobre una superficie prístina de hematita (104) y con vacancia O; poniendo énfasis en la configuración



“Disociación de agua sobre nanoestructuras de Fe_2O_3 mediante modelado computacional”

Introducción

electrónica y estructural de la hematita de manera tal, que contribuye a una mejor comprensión de la ciencia de los materiales de forma rápida, precisa y sin el gasto en recursos de laboratorio. Con el objetivo principal de explorar, mediante el modelado computacional, catalizadores a base de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y determinar si es material idóneo para la disociación de una molécula de H_2O , mediante un estudio experimental basado en simulaciones de modelos atómicos para la obtención de energías de enlaces y poder explicar el comportamiento de la adsorción de la molécula de H_2O .

Esta tesis está conformada de cinco capítulos dando inicio con la introducción, sección donde se brinda una breve descripción de lo que se desarrollara en este trabajo de investigación, en la sección de fundamentos se detallan aquellos conceptos para el desarrollo de esta tesis, en la sección de metodología se detallan las condiciones empleadas en el modelado computacional, en la sección de resultados y discusiones se muestra el análisis y los resultados de los diversos estudios de caracterización de la disociación de la molécula de H_2O sobre la superficie $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, en el último apartado se muestran las conclusiones y las fuentes consultadas.



Capítulo II: Fundamentos

2.1 Modelado computacional

El modelado computacional es imitar y estudiar el comportamiento de moléculas o sistemas moleculares complejos empleando matemáticas, física e informática; el modelado computacional es una actividad en donde se generan y se obtienen conocimientos de experimentos simulados por computadora, modelar matemáticamente destaca a lo largo de la historia de ciencia por su flexibilidad, eficacia, reducción de gastos de laboratorio, predicción de posibles comportamientos en nuevos materiales, por lo tanto, es aplicado de forma que contribuye al conocimiento en la actualidad [9].

A lo largo de los últimos años y gracias a las capacidades tecnológicas en conjunto con los métodos y modelos numéricos, surgen los modelos computacionales que han perseguido y en cierta forma alcanzado, brindar una mejor adaptabilidad para modelar, estudiar y predecir los fenómenos.

Hoy en día el modelado computacional se ha convertido en pieza clave en el desarrollo de la ciencia y ocupa un lugar sumamente importante, no solo en el área de investigación sino en muchas más áreas de conocimiento.

El modelado computacional se podría entonces definir como aquel modelo matemático dentro de la rama de las ciencias de la computación en donde se requieren recursos computacionales extensos, con la finalidad de estudiar y comprender comportamientos de un sistema complejo mediante una simulación por computadora [10].

Una representación del modelado computacional se puede apreciar en la Figura 2.1 donde se observa una superficie de cloruro de titanio (III) generada mediante un software de modelado molecular, el cloruro de titanio (III) es comúnmente empleado como catalizador para la fabricación de poliolefinas.

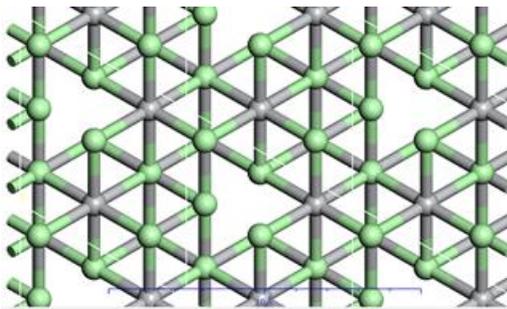


Figura 2.1 Ejemplo del modelado molecular de cloruro de titanio (III) [11]

2.1.1 Química computacional

La química computacional es la rama de la química que surge a finales de los años 70, en donde el uso de computadoras es utilizado para estudiar, predecir y resolver problemas químicos mediante el uso y la aplicación de modelos computacionales y matemáticos de sistemas moleculares; trabaja de forma directa con la construcción de moléculas y estudia sus propiedades en donde, para resolver problemas se recurre a métodos computacionales.

La química computacional ha tenido una evolución considerable en estos últimos años, esto debido a la versatilidad de simular estructuras y propiedades de compuestos, la química computacional permite abordar las simulaciones de compuestos y sus mecanismos de reacción de forma que sería difícil de abordar en forma experimental, hoy en día es reconocida mundialmente y también se debe destacar que es una herramienta útil en el recorte de gastos y recursos de laboratorio [10].

En la Figura 2.2 se observa un ejemplo de una interfaz gráfica de química computacional en donde podemos realizar diferentes estudios y predecir algunos comportamientos de un catalizador heterogéneo ZK5-CsK, empleando herramientas matemáticas.

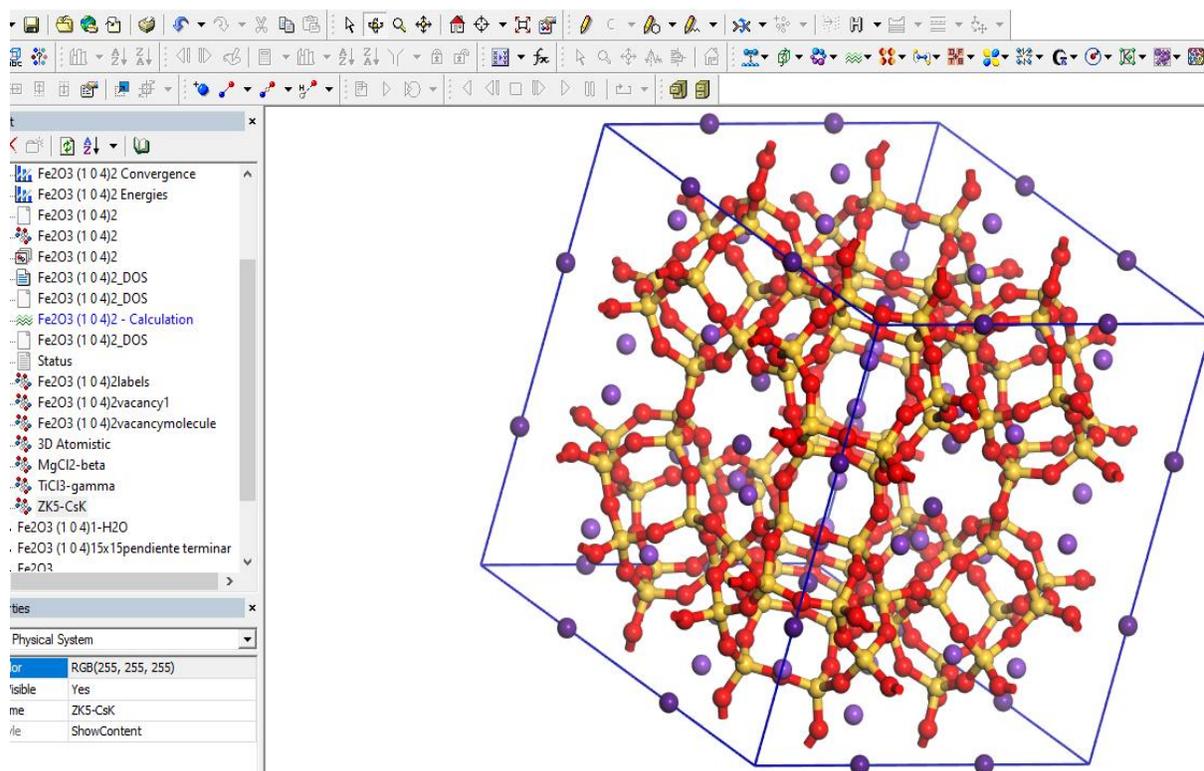


Figura 2.2 Ejemplo de una interfaz gráfica de química computacional modelando un catalizador ZK5-CsK [11]

2.1.2 Ventajas

Las simulaciones computacionales son una herramienta que contribuye al campo de la ingeniería para predecir fenómenos a nivel atómico, el modelado computacional busca mediante algoritmos representar algún fenómeno. El modelado computacional se basa principalmente en la teoría cuántica para simular el comportamiento de un sistema molecular a un nivel subatómico, por lo tanto la dinámica molecular permite a los científicos estudiar, comparar y posiblemente predecir el comportamiento de los átomos de un modo tal que no es posible mediante el uso de experimentos en laboratorio, es decir cien por ciento experimentales; cabe mencionar que con el uso del modelado computacional recorta el uso de recursos de laboratorio [12]. En la Figura 2.3 se aprecia una molécula de amonio (NH_4) realizada mediante modelado computacional, para simular su comportamiento en conjunto con el cloruro de hierro y obtener un estado de transición [13].

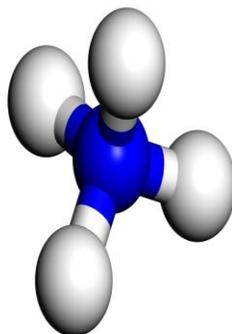


Figura 2.3 Molécula de NH_3 realizada mediante modelado computacional

2.1.3 Aplicación en el desarrollo de materiales

Cuando existe un aumento en la demanda de nuevos materiales capaces de producir avances tecnológicos en áreas como la química, microelectrónica y nanoelectrónica, se debe de pensar en el desarrollo de nuevos materiales y procesos de producción de los mismos de una manera eficiente. Para llevar a cabo este desarrollo de nuevos materiales se debe comprender la influencia de las características atómicas, moleculares de los materiales en desarrollo; el modelado computacional provee de una manera eficiente, la forma de modelar reacciones químicas para entender y predecir las interacciones entre átomos y moléculas. Cuando seguimos la línea de investigación experimental de laboratorio obtenemos como resultado el que ocurre; cuando combinamos lo experimental con el modelado computacional obtenemos como resultado por qué ocurre, bajo este escenario la parte experimental va de la mano con el modelado molecular, ya que el experimental valida los resultados computacionales [14].

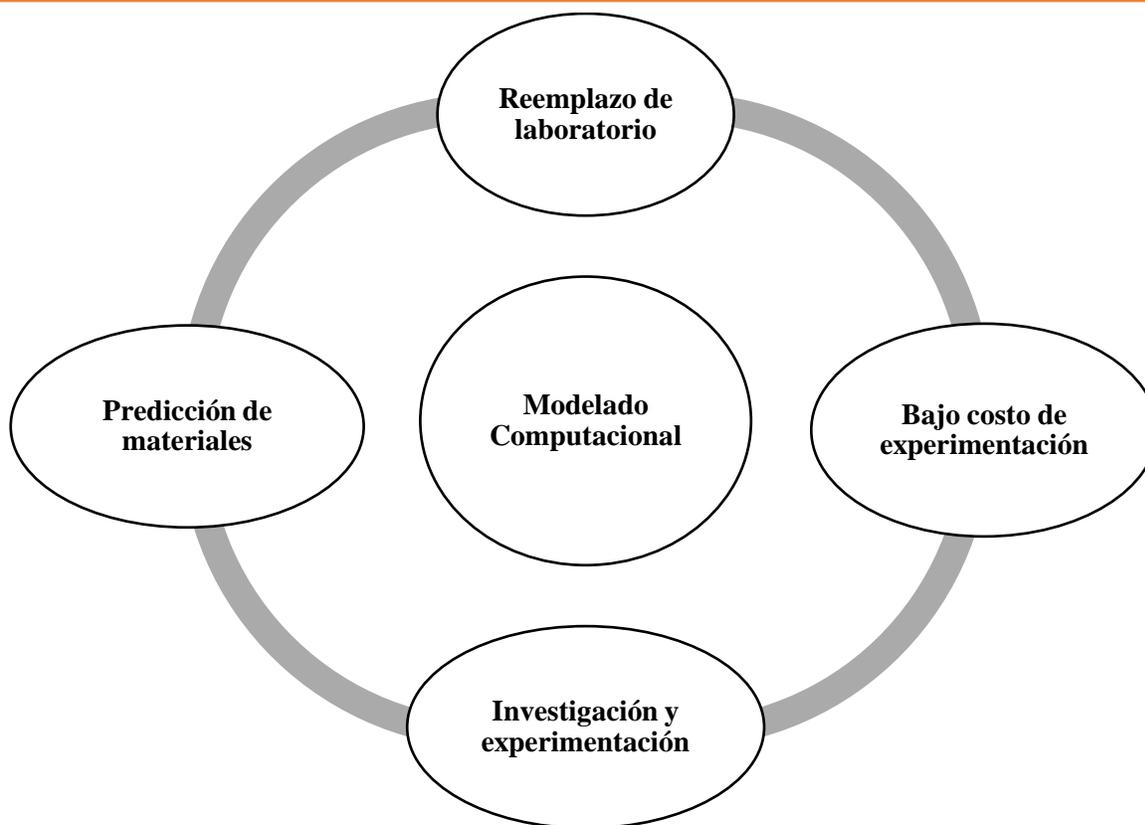


Figura 2.4 Modelado computacional [14].

2.1.4 Mecánica cuántica y molecular

El modelado molecular calcula propiedades a nivel subatómico y es una herramienta de suma importancia para investigadores, esta herramienta comprende dos grandes métodos, la mecánica molecular y la mecánica cuántica, siendo la mecánica cuántica con mayor frecuencia empleada en modelado computacional. Cuando una molécula es descrita a nivel de vibraciones y geometría, es posible distinguir la mecánica molecular de la mecánica cuántica ya que la mecánica molecular está formada a base de leyes de mecánica clásica y la mecánica molecular está formada a base de leyes de la física moderna y estudia aquellas características y los comportamientos de partículas atómicas y subatómicas [10].

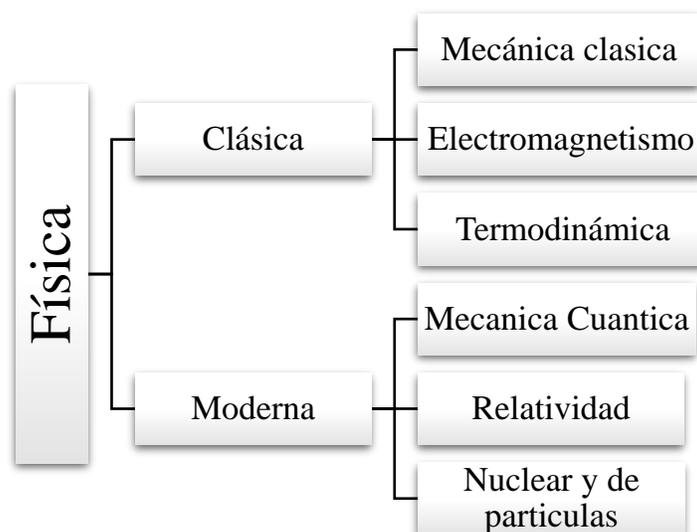


Figura 2.5 Ramas de la Física [10].

2.1.5 Métodos y teorías empleados

En el campo de la mecánica cuántica, método regularmente empleado en los softwares científicos de modelado computacional, se describe de una forma matemática el comportamiento de los electrones en los átomos y en las moléculas; la ecuación de Schrödinger ayuda a expresar energía cinética y energía potencial de átomos, pero para describir un sistema molecular polieléctrico no tiene solución exacta y es necesario emplear métodos de aproximación [15].

Para el cálculo de una estructura molecular existe la teoría de los orbitales moleculares, en donde en conjunto con la ecuación de Schrödinger se puede describir de forma más precisa la distribución de electrones en los orbitales moleculares; no obstante, este método no es suficiente para describir correctamente los sistemas moleculares, ya que consideran los electrones independientes y no toma en cuenta la correlación entre los movimientos de electrones dentro del sistema molecular; se debe considerar que a mayor fiabilidad de cálculos en un modelado crece de forma exponencial la demanda computacional. Un método en donde se cubren las carencias anteriormente mencionadas es la teoría que involucra los efectos de correlación



“Disociación de agua sobre nanoestructuras de Fe_2O_3 mediante modelado computacional”

electrónica con demanda computacional relativamente baja denominada teoría del funcional de la densidad (DFT) [15].

2.1.6 Teoría del funcional de la densidad (DFT)

La teoría funcional de la densidad (DFT) es una herramienta altamente empleada en el modelado químico computacional y hoy en día es fuertemente empleada para calcular propiedades de los materiales, la parte experimental juega un rol que complementa a la DFT para fortalecer los resultados obtenidos [16].

De acuerdo con la DFT, la energía fundamental de un sistema polieletrónico puede ser expresado a partir de la densidad electrónica, esta depende de las variables espaciales, X, Y, Z, entonces el cálculo de las funciones de onda polieletrónicas requieren tres variables por cada electrón del sistema molecular. La reducción en el número de variables al utilizar DFT da como consecuencia un menor tiempo computacional [15].

Una simplificación del concepto DFT se observa en la Figura 2.6 en donde a favor de la densidad electrónica se abandona todas aquellas fuerzas de los electrones considerados como cuerpos únicos y ahora se consideran como una nube electrónica.

La DFT se basa principalmente en dos teoremas que fueron formulados en el año 1964 por Hohenberg y Kohn; permite una descripción exacta de los sistemas de muchas partículas.

El primer teorema establece que cualquier observable de un estado estacionario fundamental puede ser calculado de forma exacta a partir de la densidad electrónica de este estado fundamental, por lo que establece que, la densidad electrónica contiene la información de un sistema electrónico, el primer teorema es una aproximación de la energía cinética real, energía de interacción núcleo-electrón y la energía de interacción electrón-electrón y la energía de correlación e intercambio [15].

El segundo teorema establece que la densidad de un estado fundamental puede ser calculada en principio de forma exacta determinando la densidad que minimice la energía del estado fundamental, establece que dada una densidad electrónica de prueba se obtendrá una energía

mayor o igual a la energía exacta del estado fundamental; para encontrar la densidad del estado fundamental se aplica una ecuación denominada Kohn-Sham [15].

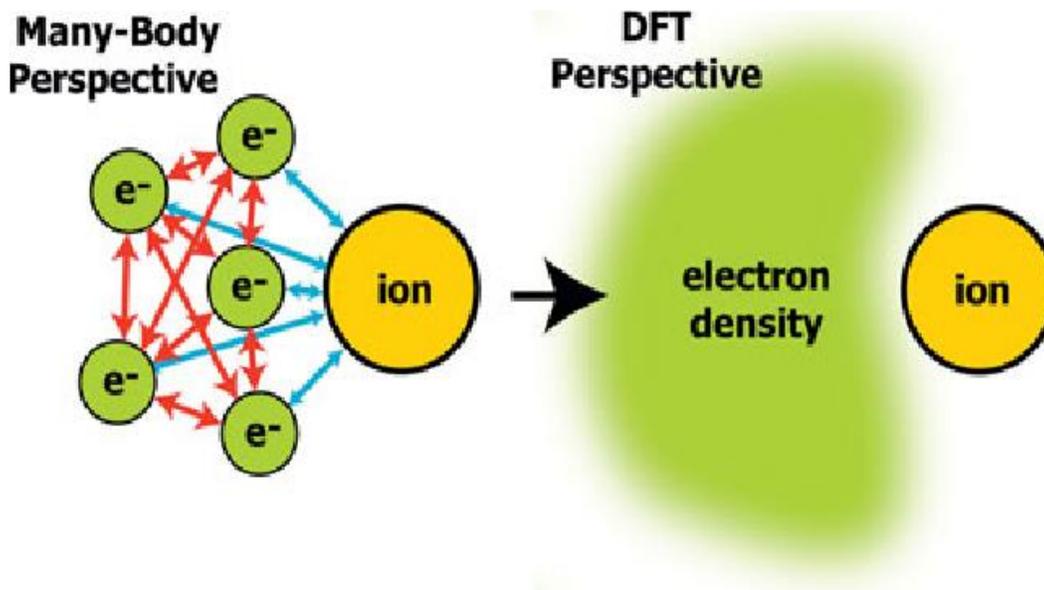


Figura 2.6 Esquema representativo de DFT [17]

Márquez y colaboradores, en 2016, mediante modelado molecular obtuvieron el estado de transición (TS) de la goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$) utilizando una herramienta de cálculo incluida en el Software Materials Studio (DMol3); empleando DFT, construyeron un modelo molecular lineal de reactivos y productos para poder establecer una ruta de tránsito sincrónico (LST/QST); además reportaron un estado de transición tardío debido a que el sistema presentó una energía TS de $E = -3172.065$ Ha con coordenada de reacción 0.586 y $\Delta H > 0$. Tras una optimización geométrica las longitudes de los puentes de hidrógeno aumentaron considerablemente, encontraron que la reacción fue de cinética rápida, y propusieron como una alternativa para reducir la cinética de reacción la incorporación de surfactantes y así controlar el crecimiento y la nucleación de las nanopartículas de goetita [13].



2.2.7 Funcionales

Como se mencionó anteriormente, la DFT brinda estimaciones a partir de la densidad electrónica, por tal motivo, generalmente se emplean funcionales tales como GGA, GGA-PBE, GGA-RPBE, LDA, sX-LDA entre otros; estos funcionales permiten el cálculo de propiedades estructurales y de energía de un sistema molecular y son denominados funcionales de correlación de intercambio con correcciones de gradiente.

El funcional de aproximación de densidad local (LDA) es un funcional que depende exclusivamente de la densidad, es una mejora en las aproximaciones para poder modelar el potencial de interacción entre las partículas [15]. El funcional LDA simplemente es una integral de la energía de correlación e intercambio sobre el espacio donde es asumida la densidad en cada punto del sistema molecular. Existen amplias variedades de técnicas diseñadas para definir satisfactoriamente propiedades de un sistema molecular, la mayoría son extremadamente complejos; sin embargo, una solución al cálculo de banda prohibida en DFT es el llamado intercambio filtrado o esquema sX-LDA desarrollado en contexto con el procedimiento Kohn-Sham, en donde el funcional permite dividir la energía total en un componente de densidad apantallado, no local y local [11].

En la Figura 2.7 se muestra de forma gráfica la comparación de un resultado experimental, una aproximación del funcional LDS y una aproximación del funcional sX-LDA del semiconductor de arseniuro de galio (GaAs) mostrando las bandas de energía, el arseniuro de galio es utilizado en la fabricación de circuitos integrados [18].

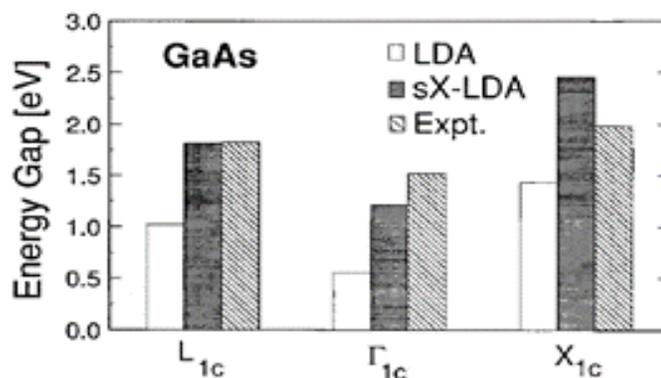


Figura 2.7 Ejemplo de un estudio representando gráficamente bandas de energía del arseniuro de galio obtenidas de forma experimental, con funcionales LDA y sX-LDA [18]

El funcional de aproximación de gradiente generalizado (GGA), brinda una aproximación de la energía de correlación-intercambio. Se define incluyendo valores locales de las derivadas de la densidad, subestiman el cálculo de la banda prohibida, no afecta sustancialmente el cálculo, pero se requiere una mayor precisión de igual forma en la descripción de energía total de un sistema molecular. Por otro lado, también se puede mencionar que, se requiere precisar en cálculos relacionados a estructura de equilibrio, espectros vibracionales, constantes eléctricas, entre otras; se requiere precisión en los detalles de las estructuras electrónicas para comprender las propiedades de los semiconductores [11].

En el funcional de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), desarrollado en el año 1996, se obtienen resultados muy parecidos a los obtenidos con los funcionales descritos anteriormente, con la ventaja que este emplea menos parámetros que reducen el tiempo de cálculos computacionales. El funcional PBE incorpora un parámetro $k=0.804$ que es aplicado y afecta de manera directa únicamente a la parte del intercambio del PBE, implica al factor de mejora del funcional de mejora de intercambio que depende del gradiente de densidad y del parámetro k .

El funcional revised Perdew-Burke-Ernzerhof (rPBE) cambia el parámetro k aplicado en PBE de 0.804 a 1.245 propuesto por Zhang Yang para proporcionales cálculos más exactos, principalmente en energías de enlace molecular poniendo de manifiesto que el funcional rPBE ha sido el más preciso.

2.2.8 Software Materials Studio

Materials Studio es un software científico que contribuye a la solución de problemas de investigación química y de materiales aplicando un modelado multiescala e integrando métodos de simulaciones muy completos, fue diseñado para permitir a la comunidad de investigadores, predecir y comprender la relación que existe entre una estructura molecular y atómica de materiales. Permite la invención de materiales de todo tipo entre los cuales podemos encontrar como productos farmacéuticos, catalizadores, polímeros y compuestos, aleaciones etc.

Al implementar el uso del software computacional aceleramos la innovación, reducimos costos mejoramos la eficiencia y contribuimos a la resolución de problemas de experimentos científicos. Incluye un entorno gráfico amigable (Figura 2.8) en donde se puede construir manipular y visualizar modelos de moléculas, superficies y estructuras a nanoescala [11].

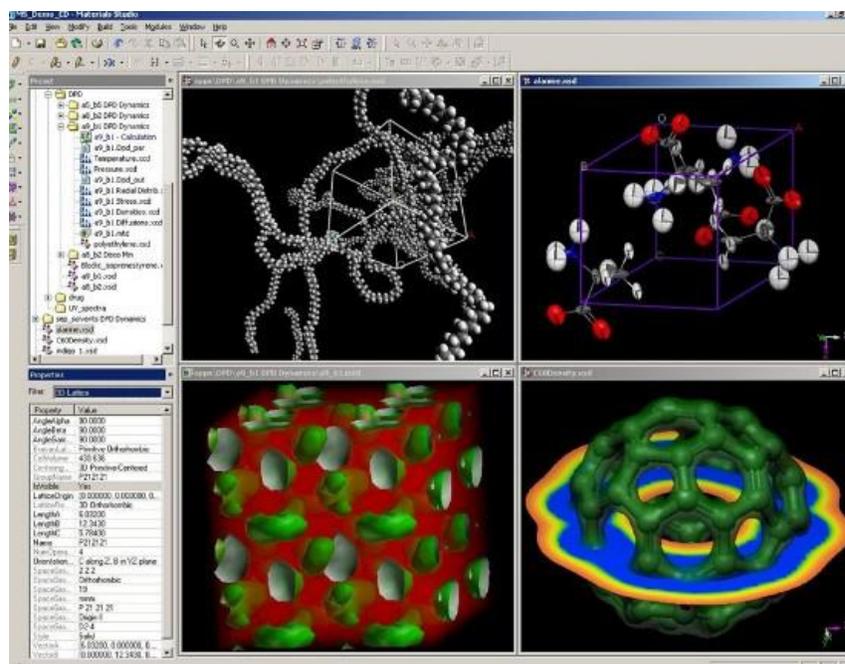


Figura 2.8 Entorno gráfico de software Materials Studio [19]



2.2 Física de estado sólido

La física de estado sólido es una rama de la física de la materia condensada en donde se trata directamente el estudio de sólidos, es decir, materia rígida o semirígida, emplea disciplinas como mecánica cuántica, cristalografía, electromagnetismo y metalurgia. Se considera como base teórica de la conocida ciencia de los materiales y posibilitó el desarrollo de transistores y materiales semiconductores.

Los sólidos están formados por átomos empaquetados con fuerzas de interacción entre ellos, dichas interacciones son los responsables de las propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas, magnéticas y ópticas [20].

El comportamiento de los electrones está regido por las leyes de la mecánica cuántica por lo que, los electrones no tienen cualquier nivel de energía, los niveles de energía están cuantificados, a un conjunto de estos niveles de energía que están cercanos entre sí, es lo denominado banda de energía.

2.2.1 Estructura cristalina

Se define como estructura cristalina a la forma sólida del cómo se ordenan y se empaquetan los átomos, moléculas o iones, con ciertos patrones de repetición a lo largo de tres dimensiones. La celda unitaria define la simetría y la estructura de toda la red cristalina debido a que, es el grupo más pequeño de partículas en el material construyendo un patrón repetitivo tal y como se muestra en la Figura 2.9 [20].

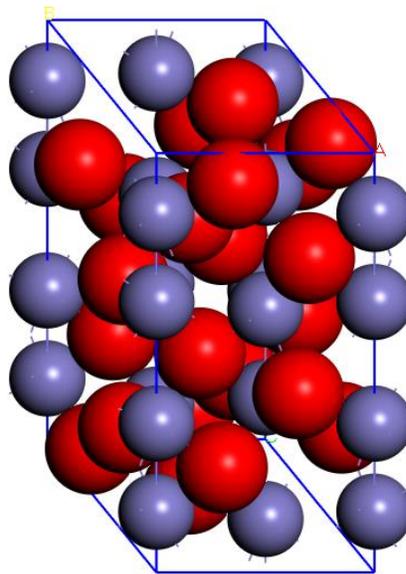


Figura 2.9 Estructura cristalina del óxido de hierro (III)

Dependiendo de la posición de los átomos en los vértices de la celda unitaria de la red cristalina existen: redes cúbicas sencillas, redes cúbicas centradas en el cuerpo (BCC) y redes cúbicas centradas en las caras (FCC), como se puede apreciar en la Figura 2.10 [20].

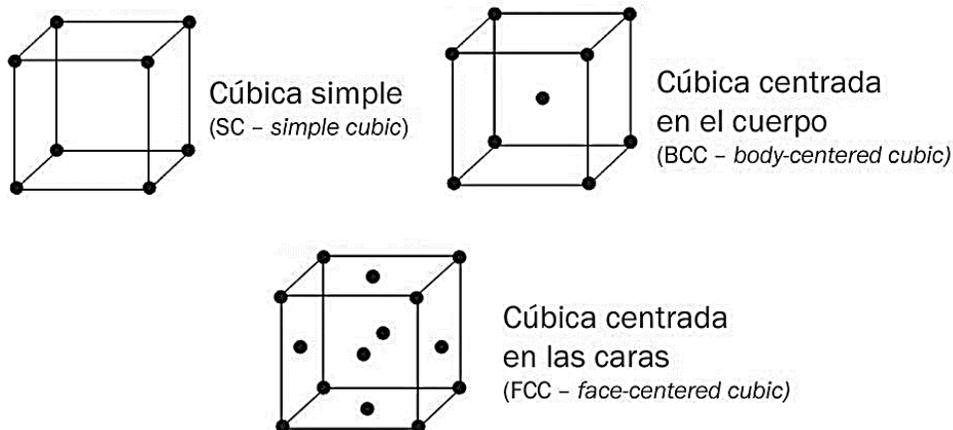


Figura 2.10 Ejemplo de red cristalina simple o sencilla, BCC y FCC [20].



La estructura cristalina de los sólidos y la simetría juegan un papel de suma importancia debido a que determinan muchas propiedades físicas como, por ejemplo: estructuras de bandas electrónicas.

2.2.2 Estructura de bandas

La estructura de bandas nos brinda una explicación de la conducción eléctrica; el comportamiento de un electrón es una de las situaciones más interesantes en los que se aplica la mecánica cuántica, el cual busca encontrar los valores de energía que estén asociados a la forma de interacción con un potencial determinado. La estructura de bandas brinda una representación de los niveles de energía electrónica permitidos en materiales cristalinos [21].

Suponiendo una red de átomos infinita unidimensional con un potencial simétrico en cada punto, podemos conocer y visualizar la estructura de bandas de energía y comparar, de una forma más sencilla como cambian posiblemente estas bandas cambian. No todas las bandas se ocupan de manera uniforme, algunas tendrán mayor posibilidad de ser ocupadas, de forma que existirán bandas totalmente desocupadas, es decir, la probabilidad de que un electrón tenga cierto nivel de energía es nula, debido a la movilidad de los electrones, dicho esto es de suma importancia el estudio de estructura de bandas [21].

En una hilera de átomos, cada uno con electrones ligados fuertemente, los niveles energéticos cambian al modificar o variar las distancias entre los átomos vecinos, si estos átomos están suficientemente cerca dará lugar a estados electrónicos con niveles de energía distintos a los del átomo individual; por lo tanto, el espectro discreto del estado original se convierte en un número de bandas separadas por gaps de energía, como se observa en la Figura 2.11.

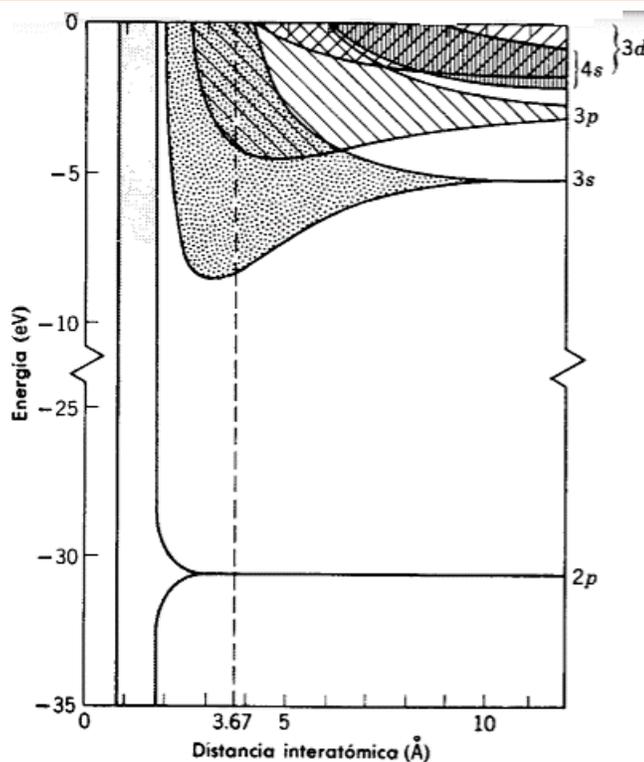


Figura 2.11 Desdoblamiento de niveles de bandas de energía [21]

Una banda es el solapamiento de un gran número de orbitales atómicos conduciendo a un conjunto de orbitales moleculares que se encuentran muy próximos en energías, las bandas se encuentran separadas mediante espacios energéticos en donde no hay orbitales moleculares.

En Figura 2.12 se ilustra el diagrama de la estructura de banda en donde se aprecian los intervalos de energía de los electrones que las forman; se distinguen tres bandas: la banda de valencia en donde se incluyen todos aquellos electrones altamente correlacionados a sus átomos, la banda prohibida que es en donde las energías no son accesibles para los electrones y la banda de conducción que es la banda formada por el solapamiento de los orbitales externos que pueden establecer enlaces [21]. En la Figura 2.13 se ilustra un ejemplo de la estructura de energías de bandas del silicio en donde se aprecia el nivel de energía de la banda de conducción, la banda de valencia y la energía de la banda prohibida.

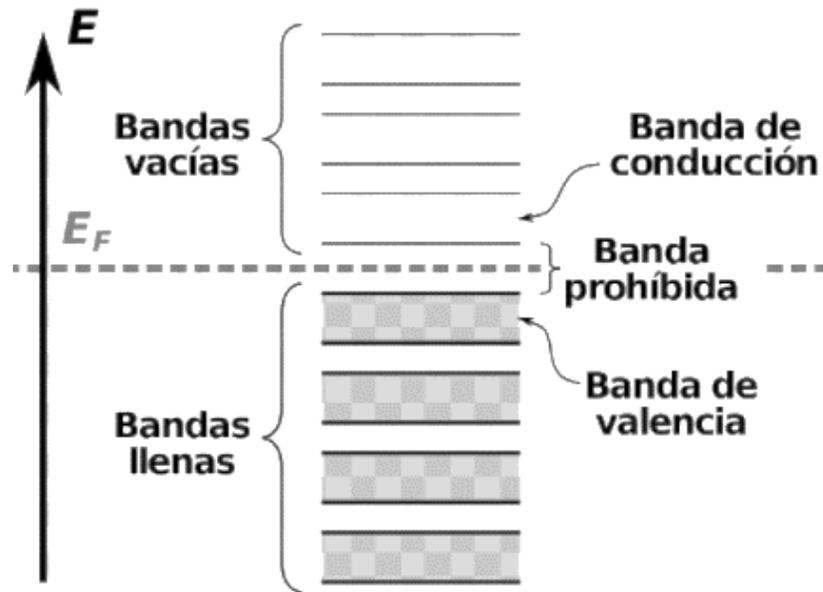


Figura 2.12 Estructura electrónica de bandas [22].

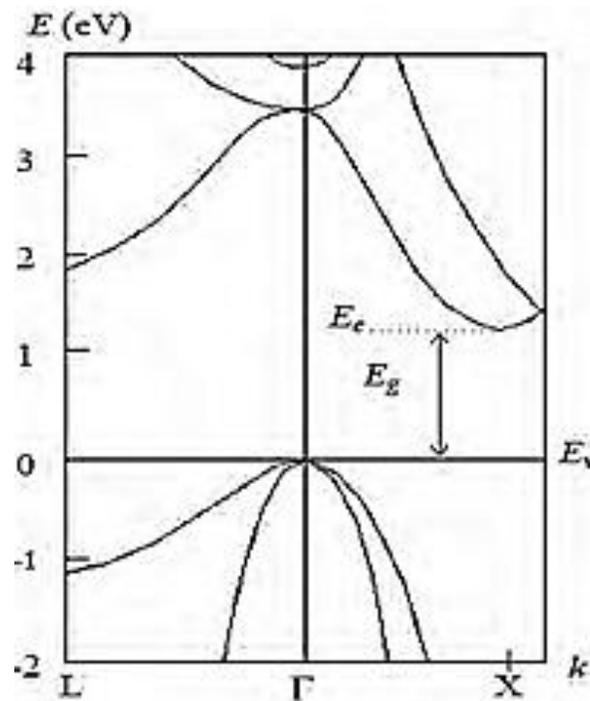


Figura 2.13 Ejemplo de una estructura de banda de un semiconductor de Si [22].

2.2.3 Densidad de estados DOS

La densidad de estados puede definirse de una manera sencilla dentro de un sistema físico como aquel número de estados existentes por cada intervalo de energía; en términos matemáticos, la densidad de estados electrónicos se define como el número total de estados electrónicos con energías comprendidas en un rango infinitesimal [22]. La densidad de estados define el comportamiento de un sistema que estos pueden graficarse como una curva (Figura 2.14); dicha curva es frecuentemente utilizada para la interpretación de la naturaleza electrónica de las moléculas.

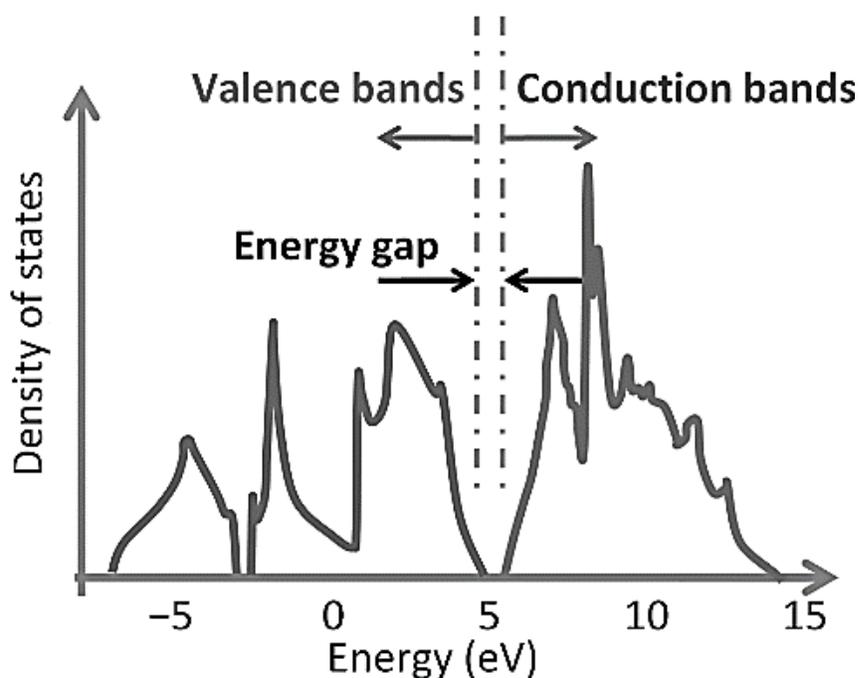


Figura 2.14 Ejemplo de un diagrama densidad de estados (DOS) [22]

Zhou y colaboradores, en 2017 investigaron el mecanismo de interacción y la configuración electrónica de la superficie de la goetita exponiendo las superficies a moléculas de agua. Mediante un estudio PDOS pudieron caracterizar la adsorción de las moléculas de agua, observaron la formación de puentes Fe-O y lo atribuyeron al reacomodo de orbitales del átomo de hierro (Fe) y al reacomodo de orbitales del oxígeno (O), después de la adsorción todos los



orbitales p cambiaron su energía a un nivel más bajo y dichos cambios indican que el agua adsorbida se vuelve en ese punto más estable. Los resultados reportados por los autores contribuyeron a entender el mecanismo de disociar el agua absorbida en la superficie de goetita y muestran las características de dicha superficie para disociar mediante estudio PDOS [2].

2.2.4 Análisis poblacional Mulliken

El análisis poblacional de Mulliken es un estudio que permite asignar cargas a los átomos y tiene como propósito calcular las cargas parciales de los átomos. El método de Mulliken para el análisis de población parte de la condición impuesta a la densidad mono-electrónica $\rho(r)$ que debe integrarse exactamente al número de electrones, N , de la molécula [23]:

$$N = \int \rho(r) dr$$

Cuando ocurre la pérdida o la ganancia de electrones, son procesos que dan origen a un ion, cuando en un átomo enlazado (molécula) se pierden o se ganan electrones, el átomo enlazado es afectado por todos los núcleos de los átomos presentes.

El análisis poblacional de Mulliken propone esquemas en los que la densidad electrónica de la molécula se reparte en todos los núcleos existentes, proporcionando de forma tal, que cada núcleo es asociado a cierto número de electrones, por lo tanto, dará origen a cargas eléctricas parciales [23]. La Figura 2.15 muestra un histograma de las cargas de Mulliken del nanoporo β -SiC (Beta silicón Carbide) dopado con flúor en donde tras realizar un análisis poblacional Mulliken se observan que los silicios unidos al flúor tienen mayor carga positiva.

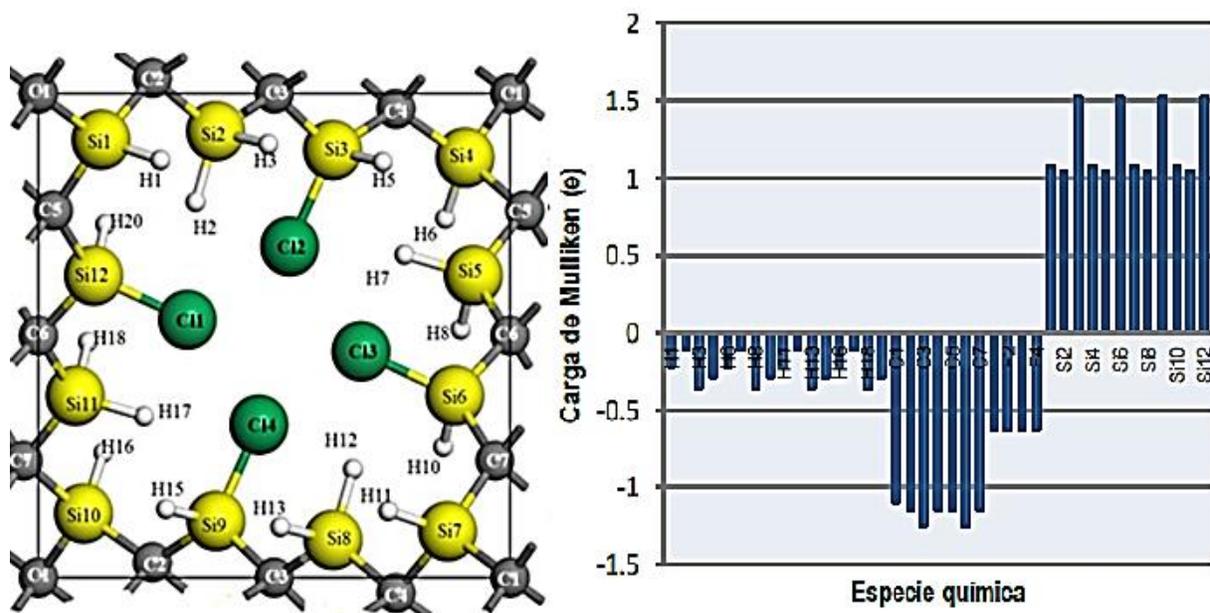


Figura 2.15 Ejemplo de un análisis poblacional en nano poros de β -sic [23]

2.3 Adsorción, disociación y catálisis

La adsorción es un fenómeno de superficie en el que los sólidos tienen la propiedad de adsorber en su superficie moléculas, átomos o iones [24], el proceso de adsorción es básicamente la adhesión de átomos, iones o moléculas de un gas, líquido o sólido disuelto a una superficie en la cual la unión dependerá de los materiales involucrados. La adsorción se clasifica en fisisorción y quimisorción.

La fisisorción es un proceso en donde la estructura electrónica del átomo o molécula es apenas perturbada durante el proceso de adsorción; es considerada una etapa previa de la quimisorción ya que tiene una mayor interacción con la superficie [25].

La quimisorción es un proceso que implica una reacción química entre la superficie y la película formada por moléculas átomos o iones (adsorbato); es considerada una transformación química que requiere cierta energía para iniciar el proceso (energía de activación) [20]; como consecuencia de la reacción química es desprendida una cantidad elevada de calor. La adsorción

es un proceso implícito en aplicaciones industriales como la elaboración o uso de catalizadores heterogéneos. En la Figura 2.16 se muestran los diferentes tipos de adsorción, algunas características o criterios que diferencian entre fisisorción y quimisorción se observan en la Tabla 2.1.

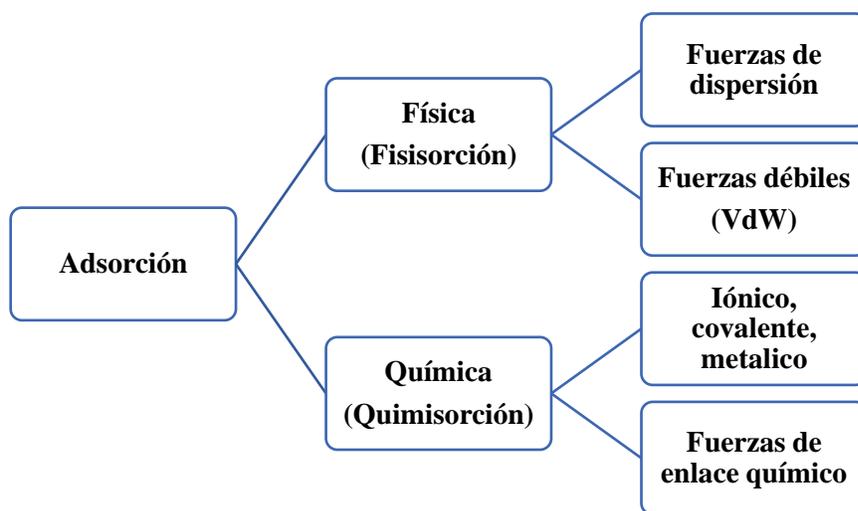


Figura 2.16 Tipos de adsorción [20]

Tabla 2.1 Criterios de distinción entre los fenómenos de adsorción [24]

Criterio de Distinción	Quimisorción	Fisisorción
Calor de adsorción	40-800 KJ/mol	8-20 KJ/mol
Energía de activación	Existe y es alta	Menor que la quimisorción
Temperatura	Depende la E _a (activación)	Depende del punto de ebullición
Número de capas formadas	Una (unimolecular)	Más de una (multimolecular)
Fuerzas	Se debe a la formación de enlaces químicos	Se debe a formación de fuerzas Van der Waals
Proceso reversible	Es de naturaleza irreversible	Es de naturaleza reversible
Entalpia de adsorción	Alta de 80 a 240 KJ/mol	Baja de 20 a 40 KJ/mol
Comportamiento tras el aumento de temperatura	Aumenta con el aumento de temperatura	Disminuye con el aumento de temperatura

2.3.1 Adsorción de gases sobre sólidos

Los sólidos son clasificados dependiendo del tamaño del poro, si cuenta con poros de diámetro menor a 20 Å entonces es un sólido microporoso, si los poros tienen un diámetro entre 20 y 500 Å entonces es un sólido mesoporoso, los sólidos macroporosos son aquellos que los poros tienen un diámetro mayor a los 500 Å [25].

Cuando una superficie sólida es golpeada por un gas, tendremos dos posible escenarios, uno, que el gas simplemente rebote sobre la superficie, dos, que el gas quede fijado sobre la superficie sólida (adsorción); los posibles escenarios para la molécula de gas adsorbida son: la molécula de gas que golpeó la superficie y fue adsorbida puede difundirse, es decir, puede moverse por la superficie, puede sufrir una reacción química en el interior del sólido o puede disolverse en su interior (absorción) [20]. En la Figura 2.17 se ilustra los tipos de adsorción de gases sobre sólidos en donde se observa que se mantienen unidos por fuerzas de Van Der Waals que son considerados enlaces débiles o forman enlaces químicos.

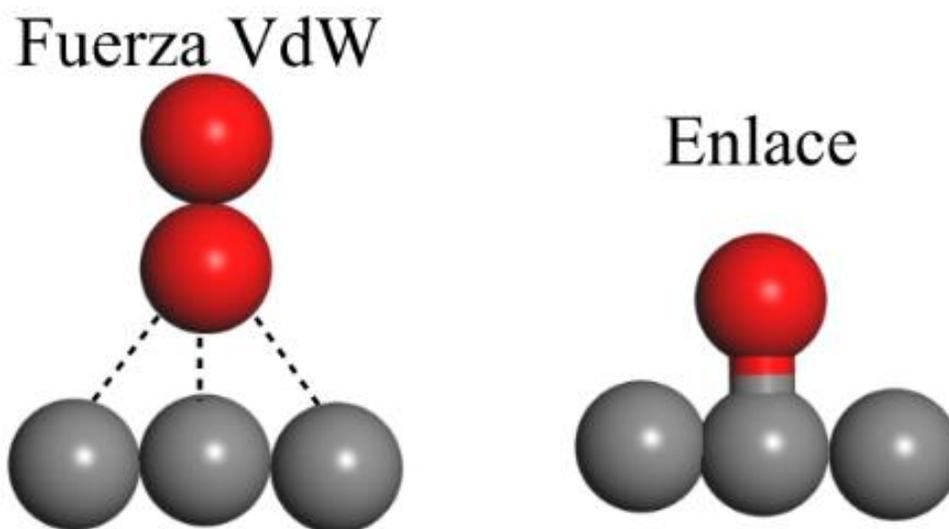


Figura 2.17 Ejemplo de tipos de adsorción de gases sobre sólidos [20]

2.3.2 Disociación

La disociación se puede describir como el proceso por el cual se irradia suficiente energía a moléculas para dar paso a una interacción a nivel interatómico, dichas moléculas son excitadas y nos encontramos mediante un proceso químico en donde las moléculas, compuestos complejos o sales se separan en moléculas de menor tamaño en donde pueden ser iones o radicales, este proceso generalmente es reversible [3].

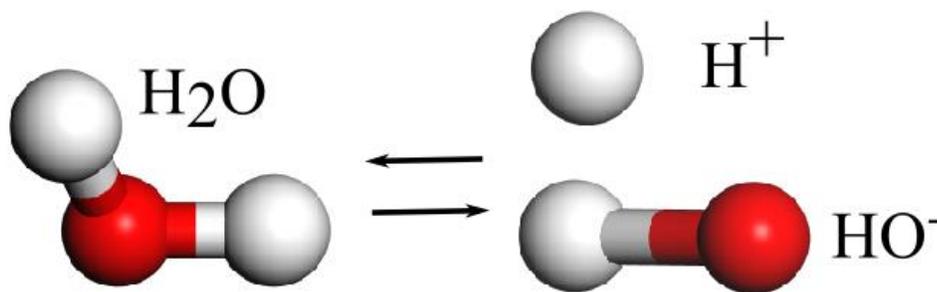


Figura 2.18 Ejemplo de disociación sobre molécula de agua [26]

La disociación de agua sobre semiconductores es uno de los mecanismos más atractivos hoy en día para los investigadores ya que es necesario comprender el mecanismo de disociación para dar pie a la generación de catalizadores eficientes elaborados con materiales semiconductores. Los semiconductores son elementos que tienen cierta conductividad eléctrica inferior a las de los conductores metálicos, pero a su vez tienen mayor conductividad a la de un aislante. La eficiencia de la disociación de agua sobre semiconductores viene directamente relacionada por las propiedades físicas y morfológicas del material semiconductor empleado [4].

Un semiconductor intrínseco es un semiconductor en estado puro, en el que no ha sido modificada su composición y un semiconductor extrínseco es cuando la composición de los semiconductores ha sido modificada. Existen dos tipos de semiconductores extrínsecos: tipo n y tipo p. El semiconductor tipo n está impurificado con impurezas denominadas donadoras, los electrones superan los huecos y reciben el nombre de portadores mayoritarios y los huecos



“Disociación de agua sobre nanoestructuras de Fe_2O_3 mediante modelado computacional”

reciben el nombre de portadores minoritarios. El semiconductor tipo p está impurificado con impurezas denominadas aceptoras y los huecos superan a los electrones, entonces los huecos son los portadores mayoritarios y los electrones son los portadores minoritarios [4].

2.3.3 Catálisis

La velocidad a la que ocurre una reacción química se debe a diferentes causas, puede ser debido a la concentración de reactivos, temperatura y presión o a la fuerza iónica del medio; por lo tanto, surge un término que se deberá incorporar a este proceso de reacción química. La catálisis es un proceso de reacción y es un término que fue propuesto en el año 1836 por Berzelius, para poder determinar el aumento en la velocidad de una reacción química. Cuando es adicionada una sustancia, dicha sustancia aumenta la velocidad de reacción química y puede ser fácilmente recuperada al final de la reacción, la sustancia adicionada es denominada catalizador. Por lo tanto, definimos la catálisis como el proceso donde sucede todo lo anterior mencionado, es el proceso en donde se aumenta la velocidad de una reacción química. La Figura 2.19 muestra un proceso de reacción con y sin catalizador, observando la diferencia en la velocidad con la que ocurre la reacción [27].

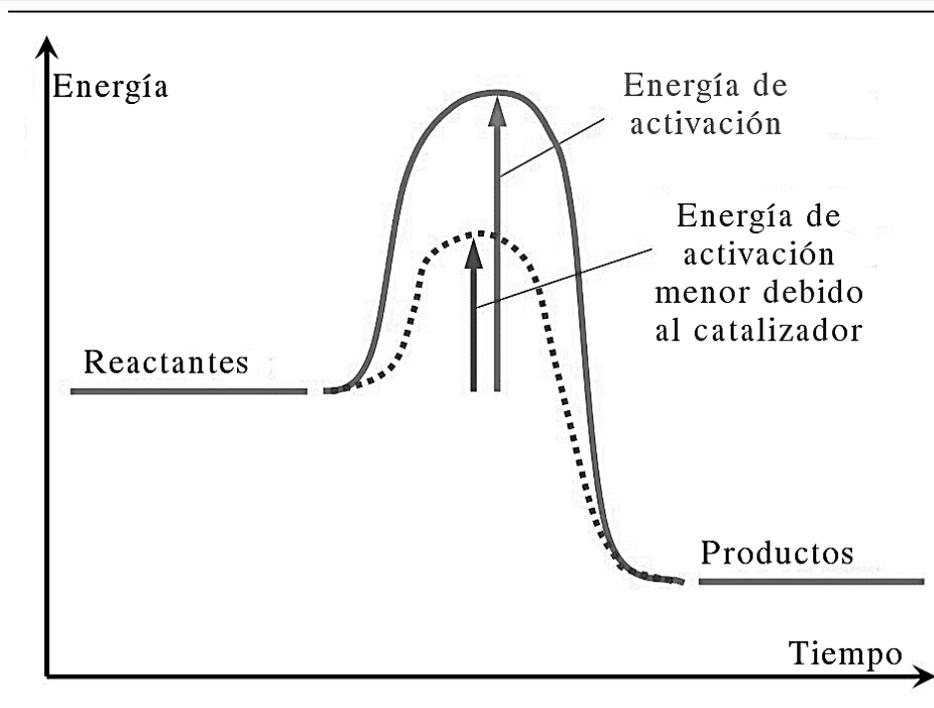


Figura 2.19 Ejemplo de un proceso con y sin catalizador [27]

2.4 Los óxidos de hierro

El hierro es un elemento químico, es un metal de transición con número atómico 26 que forma parte del grupo 8 de la tabla periódica y cuyo símbolo es Fe. La mayor parte del núcleo de la tierra está formado por hierro; los óxidos de hierro son compuestos químicos formados por hierro y oxígeno. La fórmula del óxido de hierro (III) es Fe_2O_3 , este tipo de óxido es lo que normalmente conocemos como herrumbre que aparece en algunos metales tras una exposición al aire durante un período de tiempo. Puede tener diferentes colores que van desde el azul, verde y el violeta; esto es gracias a la habilidad que posee el hierro de cambiar sus electrones en el penúltimo nivel de energía [1].

Los óxidos de hierro son materiales comunes y abundantes que muestran una amplia gama de aplicaciones científicas y tecnológicas, existen 16 óxidos de hierro, hidróxidos de hierro e hidratos, los más importantes se listan en la Tabla 2.2 junto con sus fórmulas químicas [28].

Tabla 2.2 Los óxidos más usados [28]

Oxihidróxidos		Óxidos	
α -FeOOH	Goetita	Fe ₅ HO ₈ ·4H ₂ O	Ferhidrato
β -FeOOH	Akagaetita	α -Fe ₂ O ₃	Hematita
γ -FeOOH	Lepidocrita	γ -Fe ₂ O ₃	Maghemita
δ -FeOOH	Feroxihyta	Fe ₃ O ₄	Magnetita

2.4.1 Hematita

La hematita (α -Fe₂O₃), también conocida como óxido de hierro (III) es uno de los óxidos mayormente usados en una gran variedad de investigaciones. El uso de la hematita es principalmente como pigmentos y como protectores para interiores, exteriores y piezas metálicas. De igual forma tiene un amplio uso como catalizador en diversas reacciones químicas como, por ejemplo, licuefacción de carbones, deshidrogenación del etilbenceno y descomposición del peróxido de hidrógeno [1].

A la hematita se le atribuye una cualidad muy característica, ser un buen adsorbente de sustancias, aprovechando dicha capacidad para la fabricación de sensores, en donde la detección se basa principalmente en modificar características semiconductoras de la hematita. Por tales razones, la hematita es un óxido de hierro prometedor para la fotodisociación de agua [29].

La hematita es un semiconductor con naturaleza ferromagnética, abundante, no es tóxica y es amigable con el medio ambiente, además de ser aislante eléctrica; presenta forma de plaquetas hexagonales u octogonales variando de color que va desde el rojizo a negro (Figura 2.20), con un sistema cristalino de red hexagonal centrada en el cuerpo (Figura 2.21).

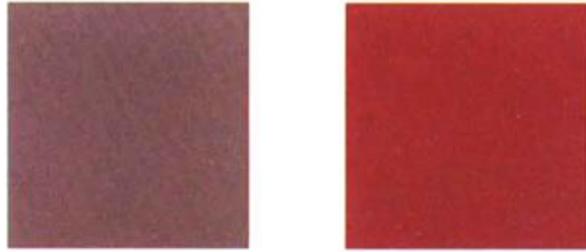


Figura 2.20 Variación de color de la hematita [28]

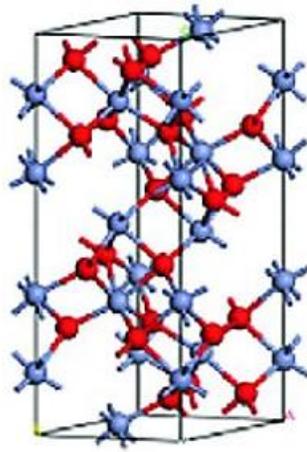


Figura 2.21 Estructura cristalina de la hematita [30]

2.4.2 Propiedades electrónicas de los óxidos

Las propiedades básicas de los óxidos están relacionadas directamente con su estructura y la forma en que los electrones interactúan. El tipo de enlace entre átomos y su disposición atómica está dada por la distribución de los electrones de valencia y la forma en la que dichos electrones llenan los niveles subatómicos. Todo lo anteriormente mencionado da como resultado las propiedades del material como, por ejemplo, la energía libre, la resistencia, comportamiento eléctrico etc. [31].

Los óxidos de hierro son semiconductores tipo n lo que significa que son donadores de electrones y son potencialmente negativos, por lo que la cantidad que poseen de electrones es mayor que la cantidad de huecos y son portadores mayoritarios de electrones; la hematita tiene un band-gap que está entre 2.1 y 2.2 eV [8].

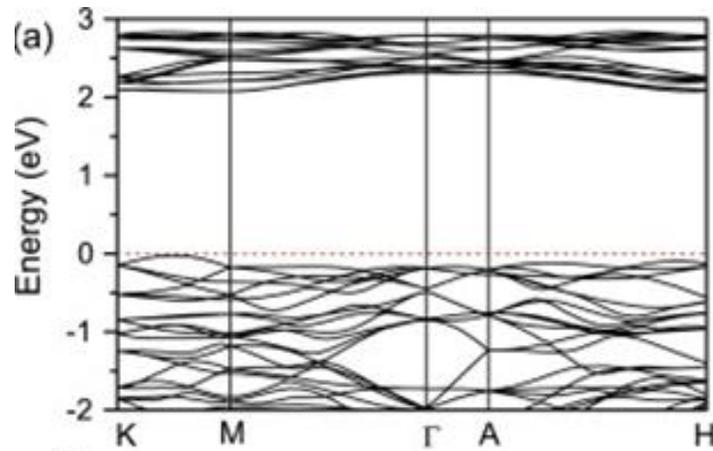


Figura 2.22 Band-gap de la hematita [32]

2.5 Cristalografía

La cristalografía es conocida como la ciencia que estudia los cristales, estudia la estructura interna y composición química de minerales, compuestos orgánicos, en general, materiales que adopten estructuras cristalinas como se observa en la Figura 2.23. Se recurre a los diagramas de difracción y a la microscopía electrónica para estudiar la estructura interna de una muestra cristalina y obtener la posición relativa de átomos, iones o moléculas que los constituyen, composición química, disposición de los átomos y fuerzas de enlaces; es decir podemos determinar propiedades físicas y químicas de los materiales [33].

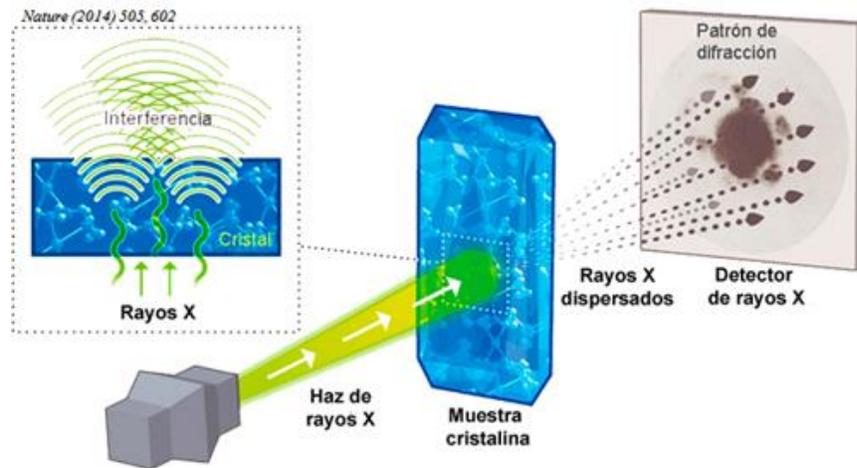


Figura 2.23 Cristalografía. Modificado de referencia: [33]

2.5.1 Ley de Bragg

La ley de Bragg fue propuesta en el año 1913 por físicos británicos, esta ley nos permite conocer y estudiar aquellas direcciones en las que los rayos X son difractados cuando interactúan sobre la superficie de un cristal; en este modelo los electrones de los átomos en el cristal son dispersados en todas las direcciones.

Cuando los rayos X dispersados llegan a interactuar con los átomos de la superficie, existe una interacción directa entre los electrones de los átomos, remitiendo la radiación en diferentes direcciones, los rayos X reemitidos interfieren formando entre si interferencia constructiva o interferencia destructiva.

La Figura 2.24 muestra un haz que incide sobre una familia de planos formando un ángulo θ con el conjunto de planos, el haz que es reflejado formará también un ángulo θ , por lo tanto, se deduce que el ángulo entre varios haces es de 2θ [34].

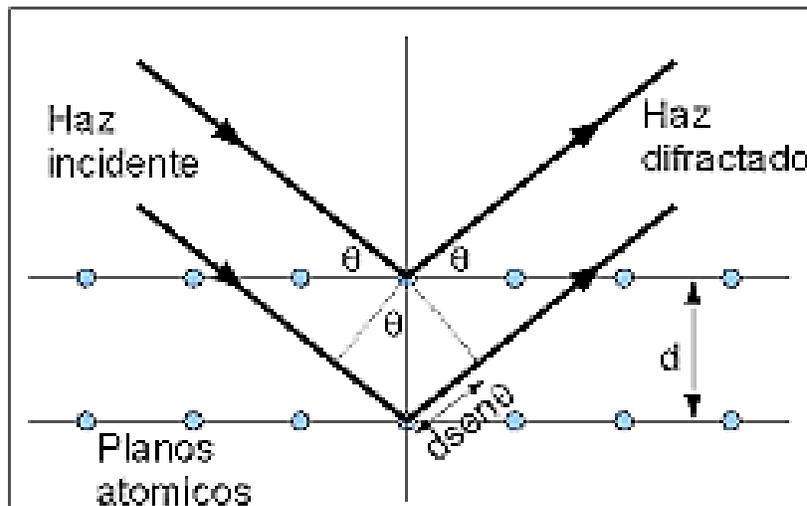


Figura 2.24 Haz incidente sobre planos de un cristal [34]

2.5.2 Difracción

La difracción es un fenómeno ondulatorio que es provocado por la desviación de ondas al encontrar algún obstáculo. En la Figura 2.25 se muestra un ejemplo de cuando la onda incide sobre una rendija en donde todos los puntos del plano se convierten en fuentes secundarias de ondas denominadas ondas difractadas; dichas ondas producen una distribución de intensidad denominada patrón de difracción. Un patrón de difracción es una representación en dos dimensiones de la estructura cristalina de 3 dimensiones, aquellos picos obtenidos están directamente relacionados con parámetros de la celda unitaria y las intensidades de los picos contienen información del grupo espacial y como es la disposición de los átomos en la celda unitaria [34].

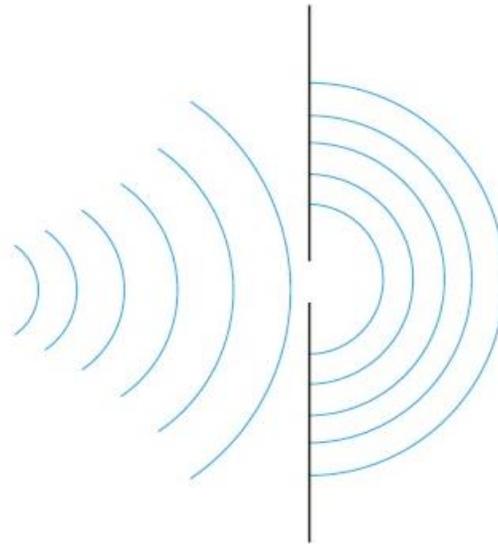


Figura 2.25 Ondas incidentes sobre una rendija con ondas circulares generadas por la difracción [34]

Debido a que los sólidos cristalinos poseen un difractograma característico, toda fase cristalina presenta un diagrama de difracción característico, con la ayuda de la difracción de rayos X podemos describir qué es lo que sucede si dicha fase sufre un cambio en su estructura cristalina o en su composición química, entonces se dice que su diagrama de difracción cambiará, ya que están cambiando aspectos importantes que definen su diagrama de difracción.

Capítulo III: Metodología

3.1 Metodología de simulación

Dentro de este capítulo se describe la metodología aplicada para llevar a cabo el desarrollo del presente trabajo de investigación (Figura 3.1), comenzando con aquellas configuraciones iniciales de la superficie de óxido de hierro (III) en estado puro; posteriormente, la superficie de óxido de hierro (III) con H_2O , para su posterior comparación y explicación de resultados.

El modelado computacional del estudio en la superficie (104) del óxido de hierro (III) (hematita) fueron analizadas mediante la teoría DFT con la ayuda del software CASTEP de Materials Studio [11]. La estructura de la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) tiene una masa con 70% de Fe y 30% de O; con forma de plaquetas hexagonales u octogonales.

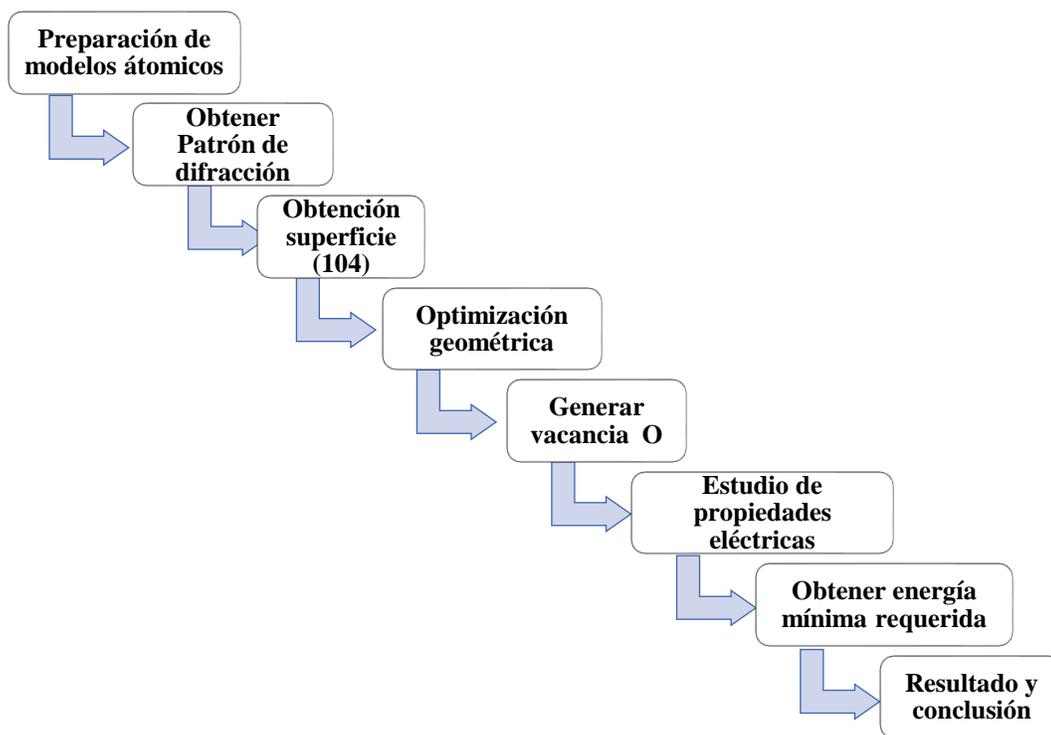


Figura 3.1 Diagrama a bloques de la metodología utilizada

3.2 Preparación de los modelos

El principal paso para desarrollar cualquier estudio en el software computacional Materials Studio es construir una estructura molecular; el software cuenta con un apartado en donde podemos importar estructuras previamente desarrolladas; por lo tanto, importamos documento, estructuras, óxidos metálicos y por último elegimos Fe_2O_3 . La estructura cristalina obtenida se muestra en la Figura 3.2.

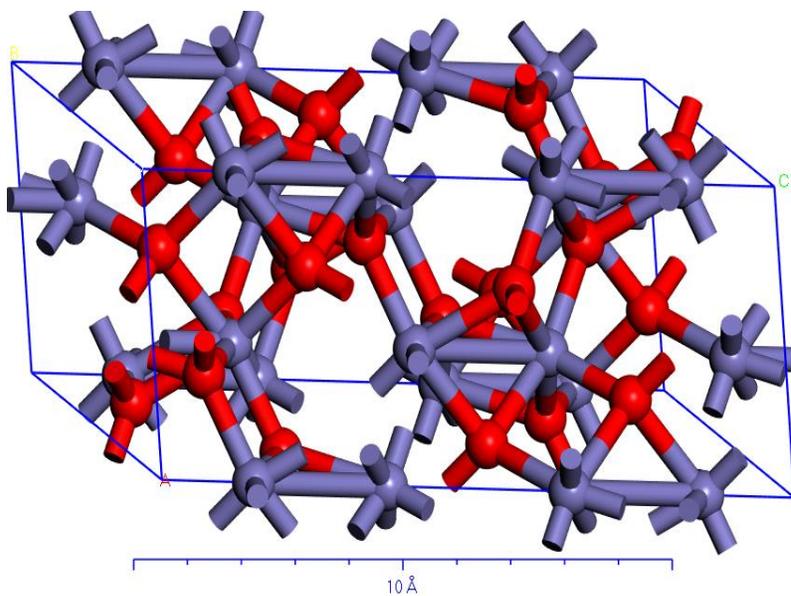


Figura 3.2 Estructura cristalina del Fe_2O_3

3.3 Obtención patrón de difracción

Para obtener un patrón de difracción de la estructura cristalina de óxido de hierro (III) se utiliza el módulo Reflex Powder Diffraction incluido en el software Materials Studio como se muestra en la Figura 3.3 con la configuración: 2-Theta mínimo de 5 y 2-Theta máximo 100, tipo de rayos X $\lambda_I = 1.5406 \text{ \AA}$ y $\lambda_{II} = 1.5444 \text{ \AA}$, fuente de cobre y una polarización de 0.50; para posteriormente obtener como resultado un patrón de difracción. Las intensidades se toman como alturas de los

picos, el pico observado en el difractograma tiene un valor de intensidad de 100 en un ángulo θ de $\sim 33^\circ$.

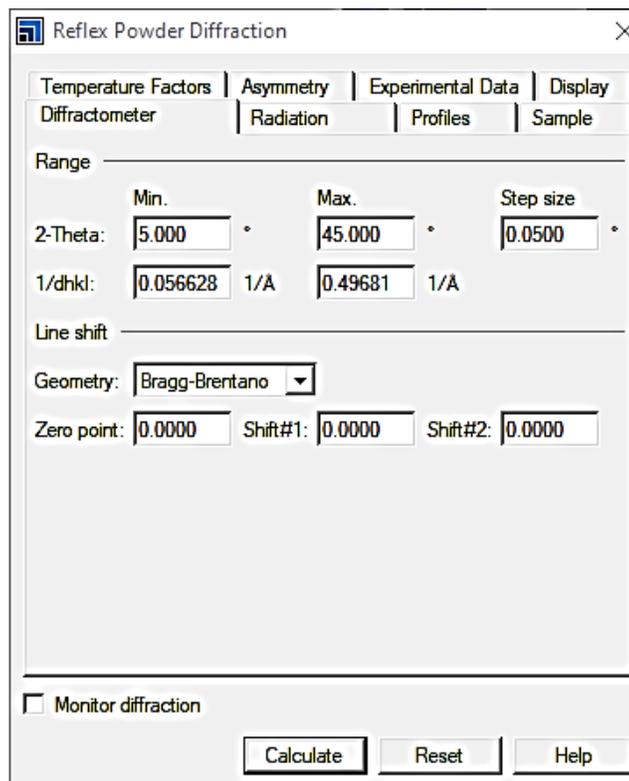


Figura 3.3 Reflex Powder Diffraction

3.4 Construcción de superficie (104) de Fe_2O_3

La estructura cristalina se modeló a partir de la celda unitaria respectiva de hematita utilizando 4 capas y un vacío de 19.583 Å a lo largo del eje c, la estructura (2x2x1) consta de un total de 32 átomos, con una estructura triclinica con parámetros de red: $a=14.794$ Å $b=10.070$, $c=19.583$ Å $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, la superficie de hematita (104) obtenida se muestra en la Figura 3.5 en donde (a) muestra la superficie bulk de la hematita y (b) muestra la capa atómica de la superficie (104) de la hematita que posteriormente se hará interactuar con la molécula de agua aplicando el

parámetro incluido en el software, apartado “Display Style” aplicando la opción “None” con el objetivo de optimizar los cálculos computacionales.

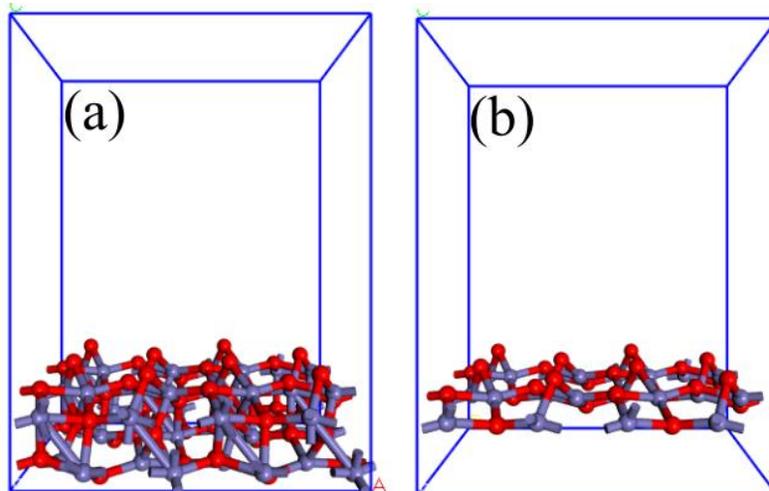


Figura 3.4 (a) Superficie bulk, (b) capa atómica de la superficie (104) de la hematita

3.5 Optimización geométrica

Para la optimización geométrica de la superficie (104) obtenida se estudiaron mediante el uso de funcionales: aproximación de gradiente generalizado (GGA) de Perdew-Burke-Ernzerhof revised (RPBE); con tolerancia de energía de 2.0×10^{-5} eV/átomo, con una fuerza máxima de 0.05 eV/átomo, con una fuerza máxima de estrés de 0.1 GPa, un máximo de desplazamiento de 0.002 \AA , la minimización de BFGS, tolerancia SCF de 2.0×10^{-6} eV/átomo. Los núcleos iónicos fueron estudiados mediante pseudopotenciales ultra blandos OTFG desarrollados dentro de la aproximación RPBE, con un corte de energía de 489.38 eV, con una tolerancia SCF de 2.0×10^{-6} eV/átomo.

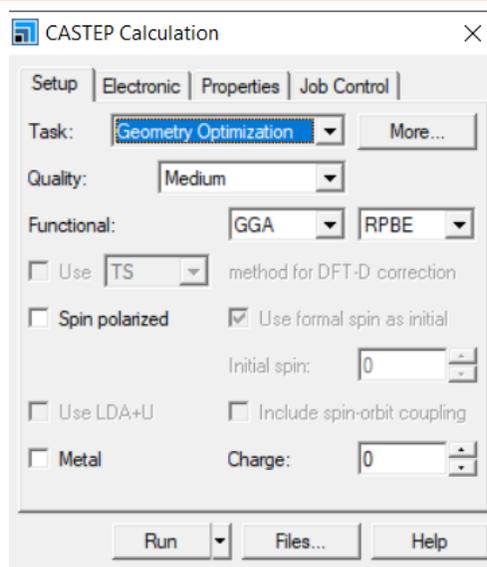


Figura 3.5 Optimización geométrica en CASTEP calculations

3.6 Generación vacancia O en superficie (104) de Fe_2O_3

Los modelos para estudiar la disociación de la molécula de agua se crearon generando una vacancia O en la superficie (104) de la hematita y agregando 3 átomos (H_2^- , O^+), estas estructuras moleculares fueron optimizadas geométricamente usando modelado molecular CASTEP.

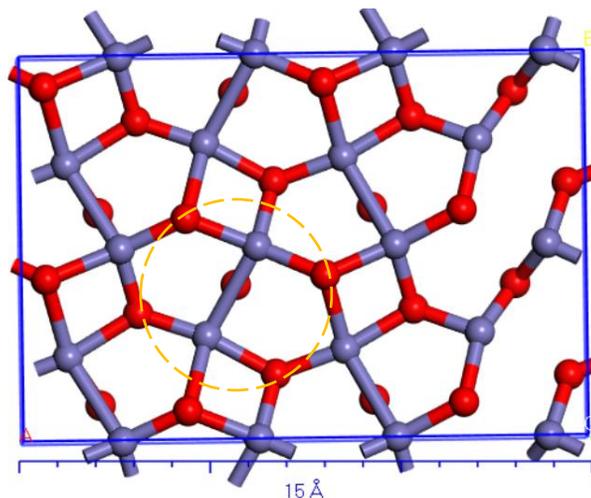


Figura 3.6 Generación de vacancia O en superficie (104)



3.7 Propiedades eléctricas

Para los estudios de propiedades eléctricas tales como, densidad electrónica, análisis poblacional Mulliken, orbitales moleculares y energías de quimisorción de la superficie se estudiaron mediante el uso de funcionales: aproximación de gradiente generalizado (GGA) de Perdew-Burke-Ernzerhof revisado (RPBE); con tolerancia de energía de 2.0×10^{-5} eV/átomo, la minimización de BFGS, tolerancia SCF de 2.0×10^{-6} eV/átomo. Los núcleos iónicos fueron estudiados mediante pseudopotenciales ultra blandos OTFG desarrollados dentro de la aproximación RPBE, con un corte de energía de 489.38 eV y con una tolerancia SCF de 2.0×10^{-6} eV/átomo.

Las moléculas de agua se colocaron en la parte superior y en vacancia de la superficie (104) y se optimizaron geoméricamente con una energía de convergencia de 5.0 eV/átomo, un pseudopotencial ultra blando OTFG desarrollado dentro de la aproximación GGA-RPBE, con un corte de energía de 10.0 eV, con una tolerancia SCF de 2.0×10^{-6} eV/átomo. Para encontrar la energía mínima de quimisorción se empleó la ecuación 3.1.

$$E_{ads} = E_{sup*} - E_{sup} - E_{mol} \quad (3.1)$$

Donde:

E_{sup*} es la energía total de la superficie con la molécula adsorbida

E_{sup} es la energía total de la superficie prístina

E_{mol} es la energía total de la molécula

Capítulo IV: Resultados y discusiones

4.1 Parámetros de celda

Dentro de este capítulo se describen aquellos resultados obtenidos del modelado computacional de la disociación de H₂O sobre la superficie de hematita (104) considerando que el tiempo computacional depende del tamaño de la estructura cristalina. Los parámetros de celda seleccionados para el modelado fueron $a=14.794 \text{ \AA}$, $b=10.070$, $c=19.583 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, cuanto mayor sean estos parámetros, así como el número de átomos mayor será el tiempo requerido para obtener resultados del modelado computacional, ya que aumenta de manera significativa la cantidad de operaciones por paso que el software deberá realizar.

Los resultados arrojados tras el modelado molecular con los parámetros de celda descritos previamente fueron: volumen de celda de 2917.428 \AA^3 , densidad 0.876 AMU/\AA^3 o 1.454 g/cm^3 como se muestran los resultados del archivo .castep de la Figura 4.1.

----- unit cell -----					
Real Lattice(A)			Reciprocal Lattice(1/A)		
14.7941898	0.0000000	-0.0000000	0.424706279	0.000000000	0.000000000
0.0000000	10.0699999	0.0000000	0.000000000	0.623950882	0.000000000
0.0000000	0.0000000	19.5830087	0.000000000	0.000000000	0.320848824
Lattice parameters(A)			Cell Angles		
a =	14.794190		alpha =	90.000000	
b =	10.070000		beta =	90.000000	
c =	19.583009		gamma =	90.000000	
current cell volume =		2917.427480			A**3
density =		0.876466			AMU/A**3
=		1.455407			g/cm^3
----- Cell Contents -----					
Total number of ions in cell =		82			
Total number of species in cell =		3			
Max number of any one species =		48			

Figura 4.1 Archivo .castep de los resultados de la molécula de Fe₂O₃

4.2 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X en nuestra estructura cristalina nos permitió identificar los planos cristalográficos, los patrones de difracción (XRD) muestran el Fe_2O_3 en su fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, mostrando los picos característicos de la hematita, los valores 2θ coinciden con la tarjeta JCPDS No. 89-2810 [35] [36] y JCPDS 033-0664 [37]. El espectro que se muestra en la Figura 4.2 indica que existe una orientación preferente de mayor intensidad relativa (104); por lo tanto, se consideró la utilización de la superficie (104) de la hematita, el pico (104) nos indica que es la superficie atómicamente más poblada.

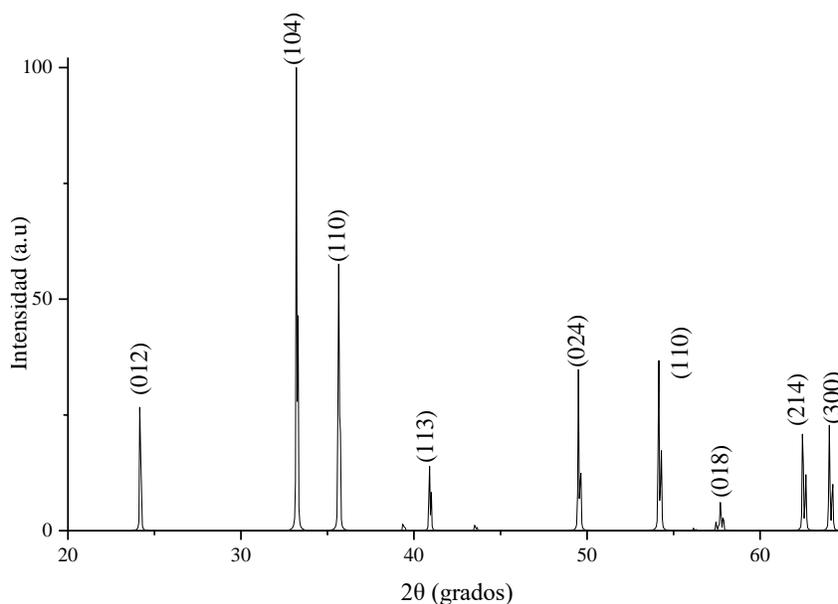


Figura 4.2 Patrón de difracción de rayos X (XRD) del Fe_2O_3

4.3 Optimización geométrica

La geometría inicial debe ser lo más cercana a lo ideal, es por eso por lo que surge la optimización geométrica la superficie (104) de hematita; tras aplicar la herramienta del software Materials Studio (Geometry optimization), los parámetros con los cuales fueron modeladas las estructuras cristalinas están descritos en el apartado de metodología.

La Figura 4.3 muestra los resultados obtenidos gracias a la optimización geométrica; en donde se observa la energía total requerida para la optimización geométrica y el número de pasos necesarios para obtener una superficie de hematita (104) geoméricamente estable.

Los átomos Fe se modelaron presentando una carga formal de 3 y los oxígenos una carga formal de -2, tras analizar los resultados de la optimización geométrica la configuración optimizada (estructura cristalina) presenta mejores resultados para converger en los parámetros establecidos, es decir se obtuvo una estructura cristalina que demanda menor energía lo cual es favorable para nuestro estudio. Los enlaces presentaron un incremento aproximado de $\Delta=0.01$.

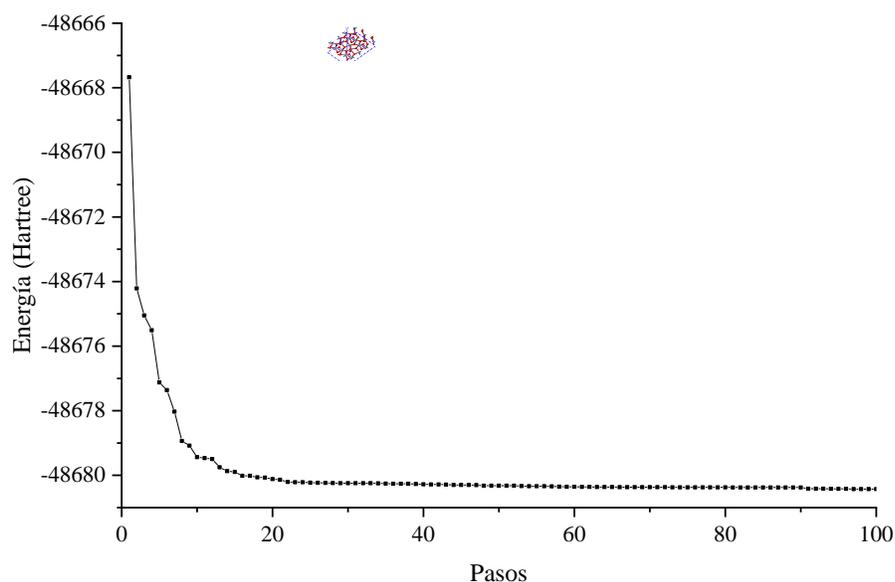


Figura 4.3 pantalla de la optimización geométrica de superficie (104) de la hematita

En la Figura 4.4 se muestran las estructuras con los cambios significativos que sufrieron las superficies (104) de hematita con vacancia y superficie (104) con la molécula H_2O . (a) Muestra que al momento de realizar una optimización geométrica genera un aumento en el enlace Fe (31) y Fe (12), mientras que (b) al momento de optimizar dicha superficie con la molécula de H_2O se observa que el enlace desaparece por completo, lo cual se atribuye al intercambio energético de electrones entre el Fe y la molécula de agua.

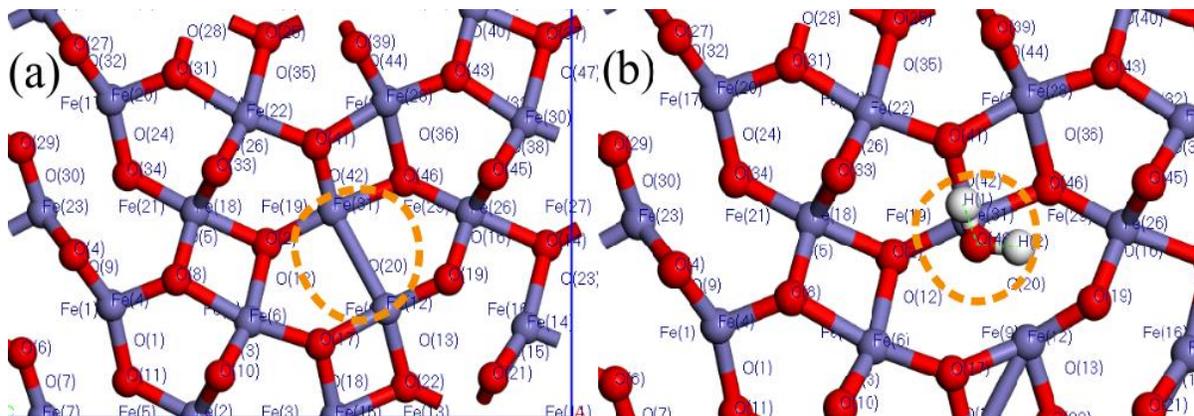


Figura 4.4 Cambio significativos en la superficie (104) en vacancia O

Una vez que encontramos el punto de menor energía de la optimización geométrica se continuó con los análisis para estudiar la disociación de una molécula de agua tras agregar 3 átomos (H_2^+ , O^+), se optimizaron geoméricamente. En la Figura 4.5 se muestra las estructuras empleadas: (a) superficie prístina (104), (b) superficie (104) con vacancia y superficie (104) con la molécula H_2O después de la optimización geométrica.

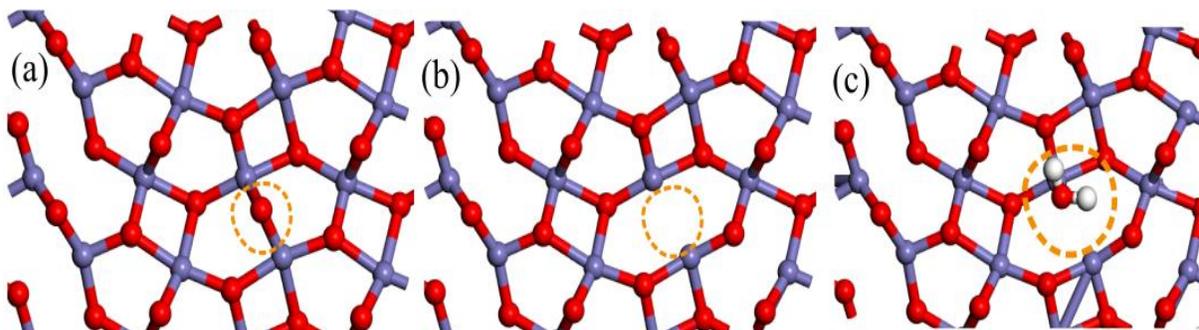


Figura 4.5 Estructuras empleadas para generar vacancia O y tras agregar molécula H_2O

4.4 Energía de quimisorción

En la Tabla 4.1 se muestran los datos de las energías obtenidos de las estructuras cristalinas de la Figura 4.5.

Tabla 4.1 Energía total por sistema molecular

Superficie	Abreviación	Entalpia Final [eV]
Superficie (104) prístina	E_{sup}	-48680.4316
Superficie (104) prístina con molécula H ₂ O	E_{sup*}	-49152.8553
Superficie (104) con vacancia	E_{sup} (c/vacancia)	-48240.6871
Superficie (104) con vacancia con molécula H ₂ O	E_{sup*} (c/vacancia)	-48713.2169
Molécula H ₂ O	E_{mol}	-471.8587

Las energías de adsorción en la superficie (104) con vacancia y en la superficie prístina se calculan mediante el uso de las siguientes fórmulas derivadas de la ecuación 3.1:

$$E_{ads} = (-49152.8553) - (-48680.4316 - 471.8587) = -0.565 \quad (4.1)$$

$$E_{vacancy} = (-48240.6871) - (-48680.4316) = -439.7445 \quad (4.2)$$

$$E_{adsvacancy} = (-48713.2169) - (-48240.6871 - 471.8587) = -0.6711 \quad (4.3)$$

$$\Delta E_{ads} = (-0.565) - (-0.6711) = -0.1061 \quad (4.4)$$

Se obtienen las estructuras cristalinas fuertes debido a la formación de enlaces moleculares (Figura 4.6), entre la superficie (104) y la molécula de H_2O , también al observar el resultado obtenido en donde $\Delta E < 0$ nos encontramos en reacciones exotérmicas y de rápida cinética.

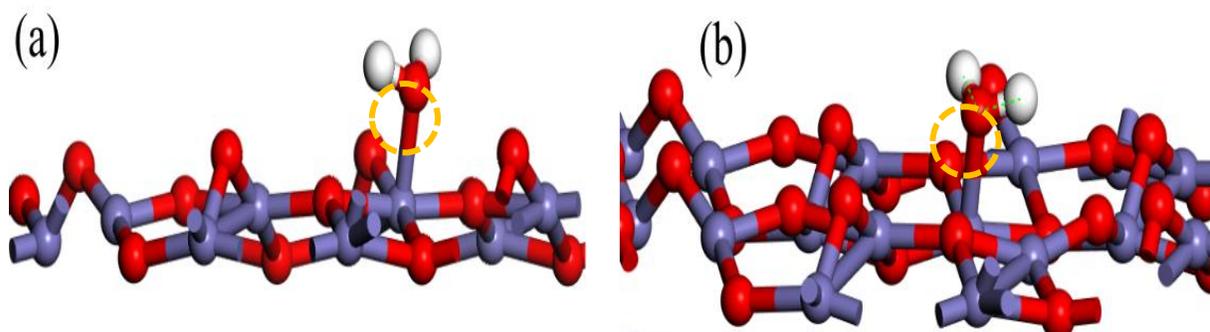


Figura 4.6 Superficie (104) al formar enlace con H_2O (a) superficie prístina (b) superficie con vacancia

4.5 Análisis poblacional Mulliken

Tras modelar computacionalmente y observar pérdida o adquisición de uno o varios electrones de un átomo se puede concluir que surgieron iones o mejor dicho se dio origen a carga eléctrica sobre un átomo, al hablar de una estructura cristalina hablamos de colectividad entonces los electrones en conjunto se verán afectados todos los átomos de alrededor presentes [23].

Una vez que las estructuras fueron optimizadas geométricamente se leen los archivos .castep arrojados por el software, se analizan y se interpretan enfocándonos en identificar aquellas partículas subatómicas y representar gráficamente la población electrónica que presenta nuestra superficie (104).

En la Tabla 4.2 se muestra la población electrónica promedio en hidrógeno, hierro y oxígeno.



“Disociación de agua sobre nanoestructuras de Fe₂O₃ mediante modelado computacional”

Tabla 4.2 Población promedio en hidrógeno, hierro y oxígeno de superficie (104) de Fe₂O₃

	Superficie (104) prístina	Superficie (104) prístina con molécula H ₂ O	Superficie (104) con vacancia	Superficie (104) con vacancia y molécula H ₂ O
Carga promedio O	-0.613	-0.619	-0.618	-0.623
Carga promedio Fe	-0.919	0.918	0.907	0.908
Carga promedio H	Sin H	0.455	Sin H	0.445

Las poblaciones promedio presentaron un leve aumento de cargas energéticas, observamos que al agregar la molécula H₂O en la superficie prístina (104), el incremento fue de $\Delta e = 0.06$, al momento de generar la vacancia en la superficie prístina (104) el sistema mostro un incremento de $\Delta e = 0.05$ y cuando la superficie con vacancia (104) se le agrega la molécula H₂O el sistema mostro un $\Delta e = 0.01$.

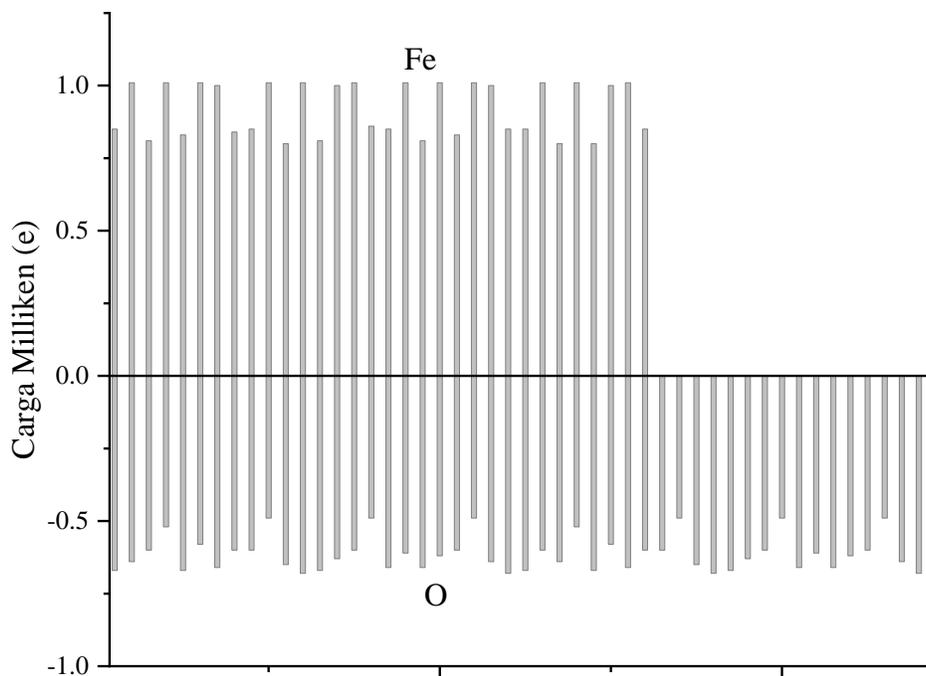


Figura 4.7 Análisis poblacional de Mulliken en superficie (104) prístina

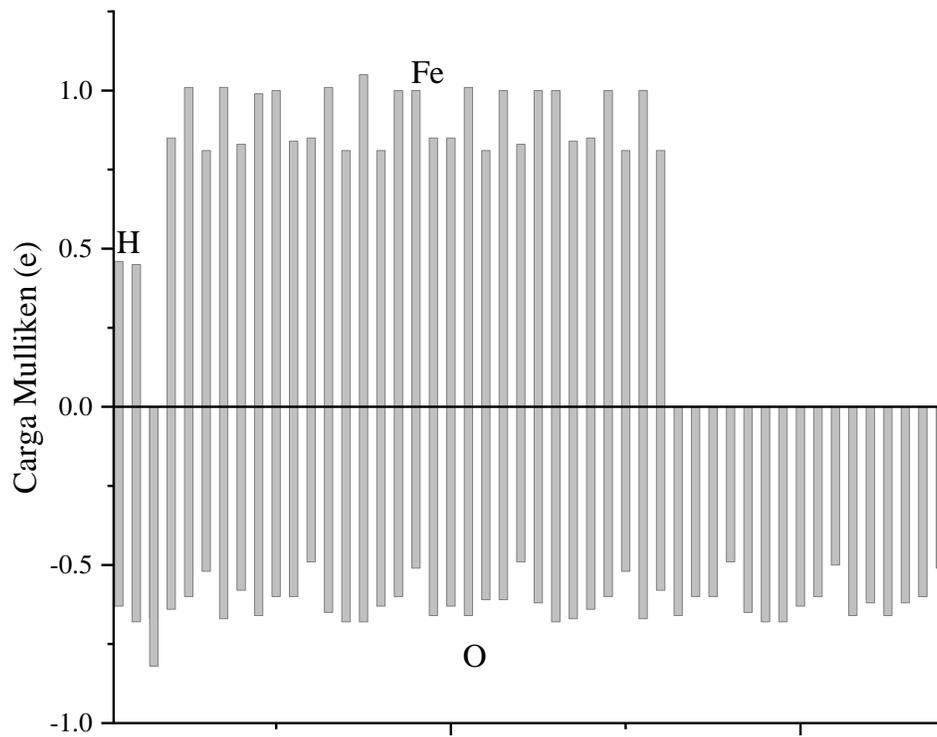


Figura 4.8 Análisis poblacional de Mulliken en superficie (104) prístina con molécula H_2O

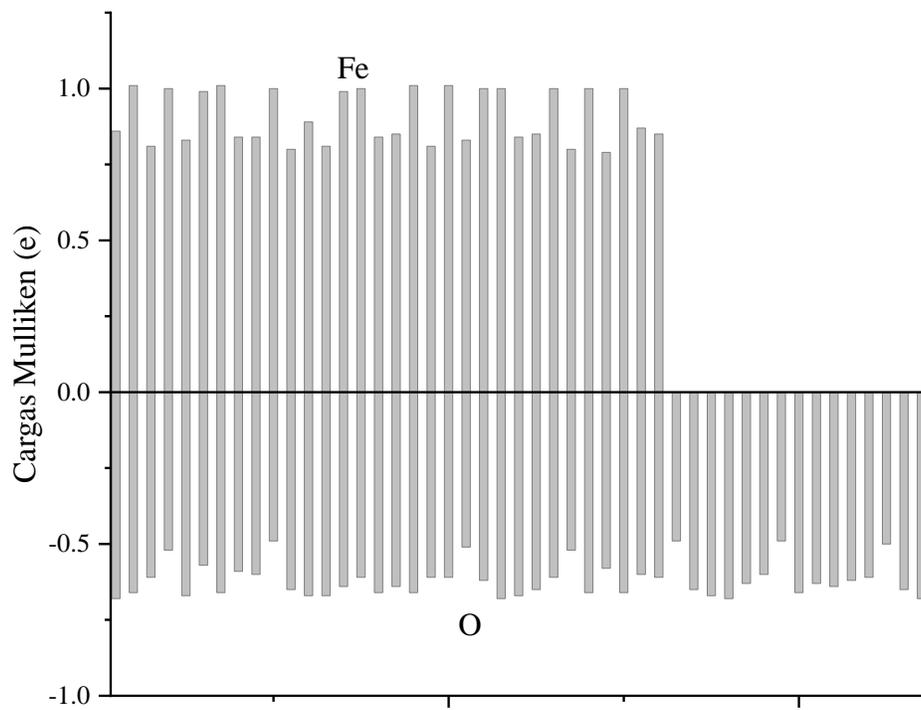


Figura 4.9 Análisis poblacional de Mulliken en superficie (104) con vacancia

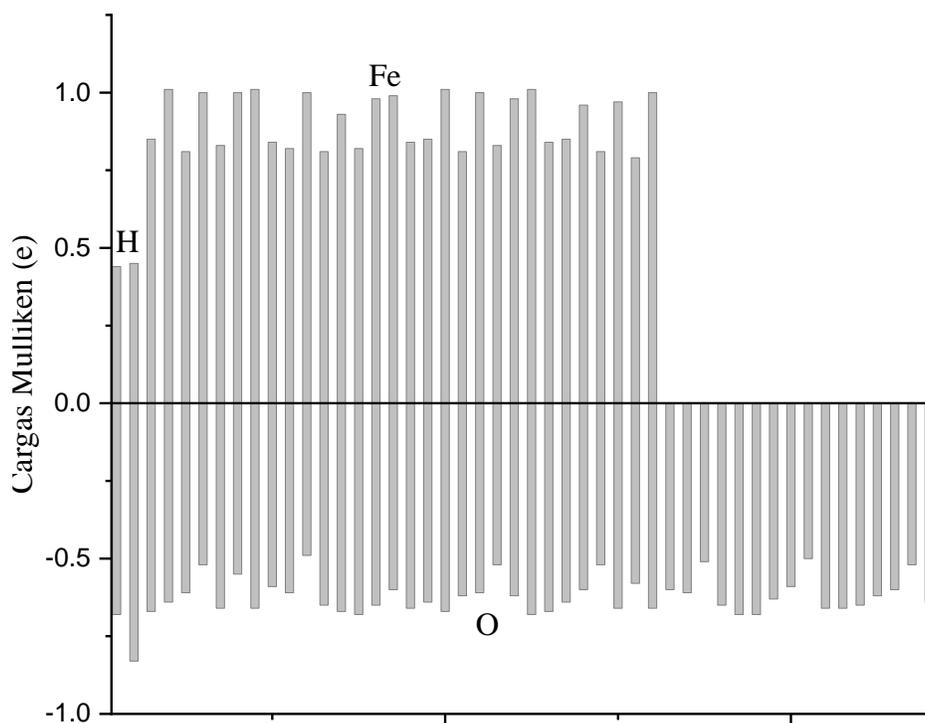


Figura 4.10 Análisis poblacional de Mulliken en superficie (104) con vacancia y molécula H₂O

Al analizar el esquema arbitrario poblacional Mulliken, se muestran las cargas de los átomos que forman nuestro sistema molecular, en la Figura 4.7 y la Figura 4.8 se observó un ligero aumento en cargas negativas del O y las cargas positiva del Fe; En la Figura 4.9 se observó el mismo comportamiento de aumento de cargas negativas O y cargas positivas de Fe, al observar esos ligeros incrementos en las cargas, podemos decir que no afectarán en gran medida las atracciones electroestáticas Fe-O debido a que la distribución de carga que presenta el sistema es considerado mínimo, por lo tanto se observa un sistema estable por las cargas positivas de los átomos Fe y los átomos de hidrógeno de la molécula H₂O no se ven afectados.

4.6 Análisis PDOS

El Estudio PDOS contribuyó a entender cómo ocurrió la adsorción de la molécula H_2O en la superficie (104) de hematita, para mostrar el mecanismo de unión se calculó la densidad parcial electrónica de estados de la superficie. En la Figura 4.11. y la Figura 4.12 se observa el número de estados de electrones por unidad de energía y se ve la distribución general de los estados en función de la energía, así como también muestra la separación entre bandas de energía de la superficie (104) de hematita.

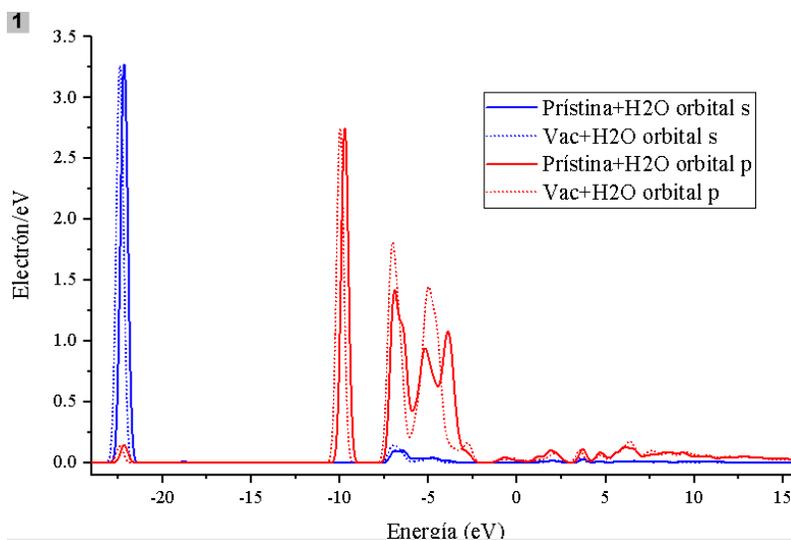


Figura 4.11 PDOS del átomo O orbitales s y p en superficie prístina y en vacancia

Los resultados PDOS muestran que el átomo de oxígeno sufrió cambios mínimos (Figura 4.11) ya que el orbital s y p como puede observarse tras generar una vacancia permanecen en las mismas unidades electrón/eV, se observa también que sufre cambios mínimos con la interacción de la molécula H_2O , los picos con mayor distribución de estados de energía no aumentaron y permaneció para el orbital s de 3.25 electrón/eV y el orbital p el pico con mayores estados de

energía permaneciendo en 2.51 electrón/eV. Se atribuye estos cambios mínimos a que el oxígeno no está formando enlaces con la molécula de H_2O .

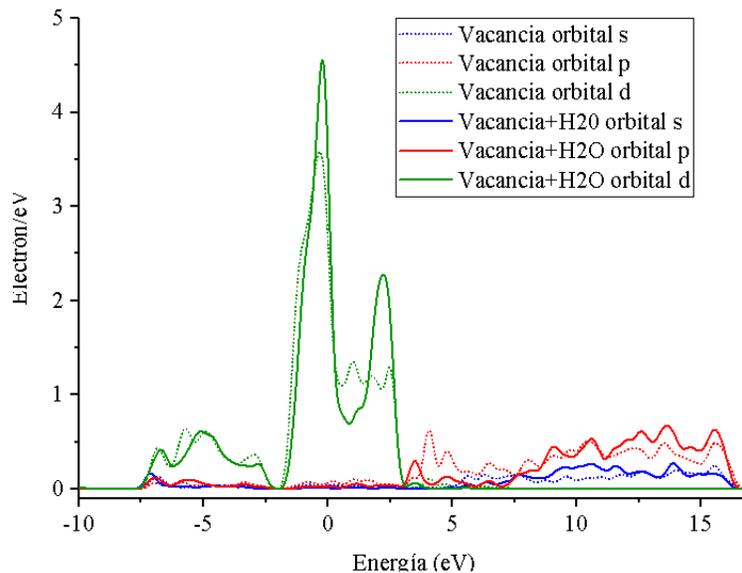


Figura 4.12 PDOS del átomo Fe orbitales s, p, d en superficie vacancia O con y sin molécula H_2O

Los resultados PDOS para los orbitales del hierro mostraron cambios más notorios después de la adsorción aumentando el pico del orbital d como se observa en la Figura 4.12, lo que significa que el átomo de hierro es el que permitió en enlace con la molécula de agua, debido a que antes de la adsorción el orbital d estaba en 3.58 electrón/eV y después de la adsorción sube a 4.55 electrón/eV en la superficie con vacancia (104) y con molécula H_2O .



Capítulo V: Conclusiones

El presente trabajo de investigación se inició con la obtención del modelo de una estructura atómica del óxido de hierro (III), que permitió modelar el proceso de adsorción de la molécula de H_2O en la superficie de óxido de hierro.

Mediante el uso de la herramienta Reflex Powder Diffraction, el difractograma (XRD) se eligió la superficie (104) como superficie de estudio esto es debido a que fue el pico (104) que presentó mayor intensidad en una escala estandarizada y representa la superficie atómicamente más poblada.

Al inicio del estudio se creía que la superficie de un sólido era una estructura homogénea en donde cada uno de los átomos que conformaban la estructura ocupa una posición bien definida, sin embargo, al final del estudio se concluye que es una condición ideal muy difícil de conseguir debido a que las superficies de los sólidos podrían estar llenas de defectos debido a su propia naturaleza o al método de crecimiento. Dicha conclusión se obtiene tras la optimización geométrica de la estructura de óxido de hierro en donde no se observan átomos equidistantes ni enlaces con la misma longitud, sin embargo, se obtuvo una estructura geoméricamente estable.

Para llevar a cabo el estudio del fenómeno de adsorción en la superficie (104) de hematita, se modeló la interacción de la molécula de H_2O en diferentes superficies sólidas: superficie (104) prístina y superficie (104) con vacancia O; en donde la molécula H_2O tuvo la posibilidad de quedar fijada sobre las superficies. Se concluye que la molécula de H_2O sufrió una quimisorción en la superficie (104) de hematita debido a que se formó un enlace iónico fuerte.

Cuando la superficie (104) de hematita con vacancia se hace interactuar con la molécula de H_2O el sistema muestra un incremento en la población electrónica promedio del hidrógeno, hierro y oxígeno un $\Delta e > 0$ el cual indica que se está generando el enlace con mayor afluencia electrónica entre los átomos.

El análisis PDOS reveló que la adsorción H_2O es debido a la formación de enlace de tipo Fe-H causada por la superposición de los orbitales d, la molécula H_2O se enlaza a un átomo metálico



(hierro), el hierro sufrió modificaciones en su densidad de estados de 3.58 electrón/eV y después de la adsorción subió a 4.55 electrón/eV y el oxígeno sufrió modificaciones en su densidad de estados de 0.009 electrón/eV.

El incremento de electrón/eV que presentó el hierro se atribuyó a que tras ligarse la molécula de H_2O existe un intercambio electrónico y la molécula de H_2O comparte y contribuye electrones a la superficie (104) de hematita, promoviendo electrones de esta forma el H_2O intenta llenar el orbital d del hierro.

La superficie (104) en configuración vacancia O muestra una mejor disociación debido a que tenemos un resultado de -0.106 eV. así como también representa la diferencia entre las energías de enlace y el trabajo extra que se generó para disociar lo molécula H_2O y se concluye que es más favorable que la superficie (104) de hematita cuente con vacancias para permitir que el fenómeno de adsorción de la molécula H_2O se dé con menor energía.



Referencias bibliográficas

- [1] J. G. Castaño y C. Arroyave, «La funcionalidad de los óxidos de hierro,» *Revista Metalurgia*, vol. 3, pp. 274-280, 1997.
- [2] F. Xiu , M. Qiu , S. Xia , L. Yu y L. Zhou, «The adsorption and dissociation of water molecule on goethite (010)surface: A DFT approach,» *Applied Surface Science*, vol. 392, pp. 760-767, 2017.
- [3] A. Méndez, «Disociación "La guia de química",» La guia 2000, 17 Mayo 2011. [En línea]. Available: www.quimica.laguia2000.com/acisos-v-bases/disociacion. [Último acceso: 15 01 2021].
- [4] R. J. Candal, S. A. Bilmes y M. A. Blesa, «Semiconductores con actividad fotocatalítica,» de *semiconductores fotocatalíticos*, Buenos Aires, Springer, 2015, pp. 80-100.
- [5] S. Ping-Ping, K. Devesh R y Z. Kun, «Water dissociation and hydrogen evolution on the surface of Fe-based bulk metallic glasses,» *Royal Society of Chemistry*, vol. 22, pp. 700-7008, 2020.
- [6] P. Haijun , M. Xiangying y L. Dongyan, «(Ti/Zr,N) codoped hematite for enhancing the photoelectrochemical activity of water splitting,» *Royal society of chemistry*, vol. 17, pp. 22179--22186, 2015.
- [7] D. Bibek , D. Barsha y S. S. Rath, «A Thorough Understanding of the Adsorption of Ni (II), Cd (II) and Zn (II) on Goethite using Experiments and Molecular Dynamics Simulation,» *Separation and Purification Technology*, vol. 19, nº 9, 2020.
- [8] K. D. Olivares Gil , «Foto-descomposición del agua en presencia de agentes orgánicos mediante compositos tipo $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgFe}_2\text{O}_4$,» IPN, México , 2019.
- [9] G. Cuevas, «Química computacional,» *Revista Ciencia amc*, vol. 56, nº 2, pp. 33-42, 2005.
- [10] R. Cantudo Agudo, «Introducción a las técnicas de simulación molecular y su potencial aplicación en el ámbito de la ingeniería química,» Escuela técnica superior de ingenieros industriales y de telecomunicación , Cantabria , 2018.
- [11] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. J. Probert, K. Refson y M. C. Payne, «First principles methods using CASTEP,» *Zeitschrift fuer Kristallographie*, vol. 220, nº 5-6, pp. 567-570, 2005.



“Disociación de agua sobre nanoestructuras de Fe_2O_3 mediante modelado computacional”

- [12] National Institutes of Health , «National Institute of Biomedical Imaging and Bioengineering,» NIH, 2006. [En línea]. Available: <https://www.nibib.nih.gov/espanol/temas-cientificos/modelado-computacional>. [Último acceso: 25 01 2021].
- [13] M. Maquez , G. Carbajal Franco y J. Pacheco , «Estado de transición de la reacción de síntesis de goetita mediante simulación molecular,» *Revista de simulación y laboratorio*, vol. 3, pp. 24-32, 2016.
- [14] La ciencia y el hombre, «Revista de divulgación científica y tecnológica de la universidad veracruzana,» Instituto de Física, 12 2002. [En línea]. Available: <https://www.uv.mx/cienciahombre/revistae/vol18num2/articulos/modelo/index.htm>. [Último acceso: 16 03 2021].
- [15] C. Solis Calero, «Estudio de la DFT de la reactividad sobre superficies aminofosfolipídicas. mecanismos de reacciones relacionadas con la generación de productos de glicación avanzada (AGEs),» UIB , España, 2013.
- [16] S. Posysaev, «Applications of density functional theory for modeling metal-semiconductor contacts, reaction pathways, and calculating oxidation states,» *Materials Science*, 2018.
- [17] M. T. Lusk, «High-performance computing for materials design to advance energy science,» *MRS Bulletin*, vol. 3, p. 36, 2011.
- [18] A. Seidl, A. Gorling, P. Vogl y J. A. Majewski, «Generalized Kohn-Sham schemes and the band-gap problem,» *Physical Review B*, vol. 53, n° 7, p. 11, 1996.
- [19] BIOVIA MATERIALS STUDIO, «Biovia Dassault Systemes, An integrated, Multi-Scale Modeling environment.,» Dassault Systemes, 7 August 2016. [En línea]. Available: <https://www.3ds.com/products-services/biovia/products/molecular-modeling-simulation/biovia-materials-studio/>. [Último acceso: 26 11 2020].
- [20] P. V. Plavplov, Física del estado sólido, Rusia: Editorial MIR MOSCÚ, 1985.
- [21] D. Cartaya y B. P. Embaid, «Cálculo de la estructura de bandas de energía y la densidad de estados del sistema monoclinico $(\text{Fe},\text{M})_3\text{S}_4$, $\text{M}=\text{V},\text{Ti}$,» Venezuela, 2019.
- [22] H. Charles Kittel y W. John, «Estados electrónicos y bandas de energía. Cristal unidimensional,» *Laboratorio de física del estado sólido*, p. 20, 2005.
- [23] J. Rebollo Paz, «Análisis de las cargas Mulliken en nanoporos de b-sic pasivados con F y Cl.,» *Universidad abierta* , vol. 19, 2019.



“Disociación de agua sobre nanoestructuras de Fe_2O_3 mediante modelado computacional”

- [24] T. L. Avalos Rendón y F. F. Chalé Lara, «Adsorción de moléculas en superficies,» Centro de Ciencias de la Materia Condensada, México , 2006.
- [25] I. Tuñón, E. Ortí, C. Gómez, J. L. Pascual Ahuir y I. S. Monzó, «Química Física avanzada,» Universidad de Valencia Open Course Ware, 2009. [En línea]. Available: ocw.uv.es/ciencias/3-2/Course-listing. [Último acceso: 22 04 2021].
- [26] J. G. Avila Zágara , «Síntesis fotoquímica mediante luz solar,» *Educacion química* , pp. 426-432, 2009.
- [27] J. T. Mc Darland, «Catalysis in chemistry and enzymology Jencks, William P.,» *Journal of chemical education* , vol. 12, n° A860, p. 47, 1970.
- [28] U. Schwertmann y R. M. Cornell, *Iron Oxides in the Laboratory*, New York: WILEY-VCH, 1991.
- [29] N. Seriana , «Ab Initio simulations of water splitting on hematite,» *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 11, p. 11, 2017.
- [30] A. Gedamu y A. Aregahegn, «Using hematite for photoelectrochemical water splitting: a review of current progress and challenges,» *Royal Society of Chemistry*, n° 1, pp. 243-267, 2017.
- [31] G. Carbajal Franco, «Preparation and characterization on iron oxide and hydroxide based nanomaterials,» 01 01 2011. [En línea]. Available: http://digitalcommons.utep.edu/open_etd/2250. [Último acceso: 01 05 2021].
- [32] X. Cognxin , J. Yu, T. Meng y Z. Qiming, «Tuning the band gap of hematite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ by sulfur doping,» *Physics Letters A*, vol. 377, n° 31-33, pp. 1943-1947, 2013.
- [33] D. E. Sands, *Introducción a la cristalografía*, España: Editorial Reverté S.A , 1993.
- [34] R. D. Guenther, *Encyclopedia of Modern Optics*, United States : ELSEVIER, 1990.
- [35] S. Boumaza, H. Kabir, I. Gharbi, A. Belhadi y M. Trari, «Preparation and photocatalytic H_2 -production on $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ prepared by sol-gel,» *Hydrogen Energy*, pp. 3424-3430, 2018.
- [36] H. Chengliang , H. Jie , L. Qiankun y X. Jingsong , «Wet Chemical Controllable Synthesis of Hematite Ellipsoids with Structurally Enhanced Visible Light Property,» *The Scientific World Journal*, vol. 2013, p. 5, 2013.



“Disociación de agua sobre nanoestructuras de Fe_2O_3 mediante modelado computacional”

- [37] D. Jerez Delgado y C. Díaz-Guerra , «Growth and characterization of iron and tin oxides micro and nanostructures,» Universidad complutense de Madrid, España, 2012.
- [38] A. R. Leach, Molecular Molecular principles and aplicaciones, England : Prentice Hall, 2001.
- [39] M. Segall, M. Probert, C. Pickard y P. Hasnip.