



**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA DE PUEBLA**

FACULTAD DE INGENIERÍA

**ANÁLISIS TEÓRICO DE LA NANOPARTÍCULA
(TiO₂)₂₀ COMO POSIBLE REMOVENTE DEL
CONTAMINANTE AZUL DE METILENO**

T E S I S

**PARA OBTENER EL GRADO
DE LICENCIATURA EN:
INGENIERO MECÁNICO Y
ELÉCTRICO**

**PRESENTA:
CINTHIA RIVERA ARELLANO**

**DIRECTOR Y ASESOR:
Dr. Martín Salazar Villanueva**

PUEBLA, PUE

SEPTIEMBRE 2022

Índice

1. Introducción	3
2. Justificación.....	6
3. Objetivo General	6
4. Objetivos particulares.....	7
5. Planteamiento del problema	7
6. Hipótesis.....	7
7. Antecedentes	8
8. Marco teórico	9
8.1 Química computacional	9
8.2 Mecánica Molecular	10
8.3 Teoría del funcional de la densidad (DFT).....	11
8.3.1 Aproximación local de la densidad (LDA)*	15
8.3.2 Aproximación local de la densidad de espín (LSDA).....	16
8.3.3 Corrección por gradiente.....	16
8.3.4 Cálculos con funcionales de la densidad.....	17
9. Metodología	18
10. Resultados y discusiones	19
11. Conclusiones.....	25
12. Bibliografía.....	25

1. Introducción

El dióxido de titanio (TiO_2) es una de las aleaciones con más aplicaciones a lo largo de la historia de la humanidad. A principios del siglo XX el dióxido de titanio se usaba en pigmentos, ungüentos, pasta de dientes, bloqueadores solares, etc. En 1972 Fujishima y Honda descubrieron el fenómeno de la división fotocatalítica del agua en un electrodo de TiO_2 bajo rayos de luz ultravioleta. Desde entonces, se han investigado las aplicaciones en áreas como la fotovoltaica, la fotocatalítica, y como sensores en general. [1] Para aplicaciones fotocatalíticas o de celdas solares se ha encontrado que es necesario desplazar el valor de la brecha electrónica hacia el rango visible ya que el uso de TiO_2 en la construcción de celdas solares tiene una severa limitación: su band gap amplio de aproximadamente 3.2 eV solo le permite absorber radiación en la región ultravioleta (UV) $\lambda < 380$ nm. Esto reduce gravemente la eficiencia de la energía solar al 5 % [11][10]. En el campo de la medicina cabe destacar que contribuye en la construcción de implantes médicos, ingeniería de tejidos, vendaje de heridas o eliminación de células tumorales [1][2]. Las posibles aplicaciones que se le den al material no solo dependen de las propiedades del material, si no de las modificaciones que se le puedan hacer al mismo [1].

Al igual que cualquier otra aleación, el TiO_2 cuenta con estructuras cristalinas o polimorfos característicos, que son: rutilo, anatasa y brookita. Las dos primeras pueden describirse como estructuras formadas de cadenas de octaedros como las que se observan en las Figuras 1 y 2 en ellas, el TiO_2 se comporta como semiconductor, mientras que, la brookita tiene una estructura ortorrómbica mostrada en la Figura 3 [8][9] con valor de 3.0 eV de gap electrónico. El que un material se comporte como conductor o semiconductor depende directamente del valor que presente en su banda de gap. Así, el rutilo mediante un proceso de fotooxidación presenta un valor en su banda de gap de 3.1 eV. Físicamente está en contacto con 10 octaedros vecinos (dos que comparten pares de oxígeno de borde y ocho que comparten átomos de oxígeno de esquina) [8]. Mientras que la anatasa tiene un valor energético de 3.2 eV y cada uno de sus octaedros están en contacto con ocho vecinos (cuatro que comparten una arista y cuatro compartiendo una esquina). Estas diferencias en las estructuras de la red provocan diferentes densidades de masa [10][8].

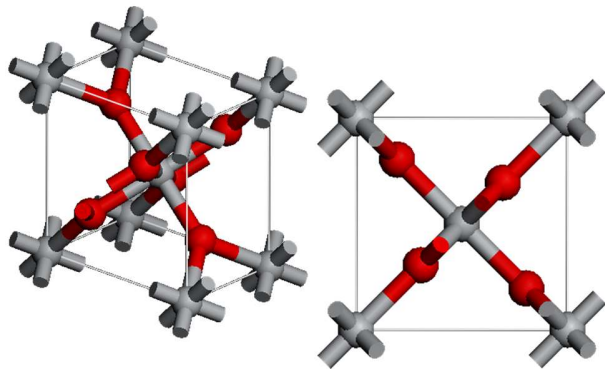


Figura 1. Estructura cristalina rutilo para TiO_2 , los átomos de color rojo y gris son oxígeno y titanio, respectivamente

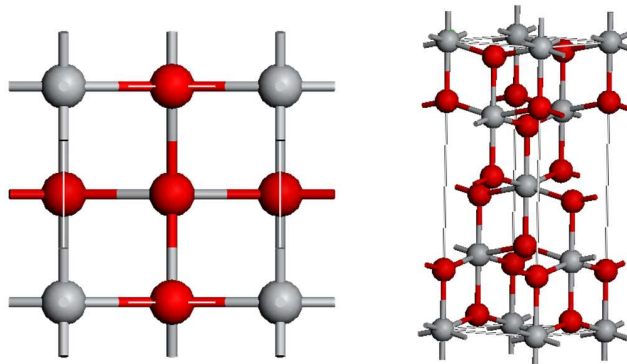


Figura 2. Estructura cristalina anatasa para TiO_2

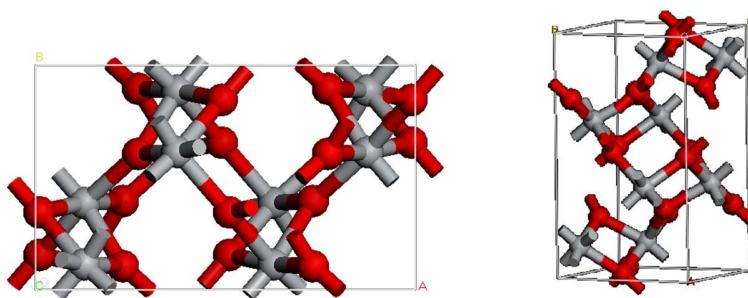


Figura 3. Estructura cristalina brookita para TiO_2

Como se mencionó, la modulación de la estructura del TiO_2 genera realmente la posible aplicación, esto con base a que durante las últimas décadas se ha encontrado que las propiedades físicas y químicas de los materiales cambian cuando este se va a haciendo más pequeño a tal grado de llegar a la escala nanométrica. Los huecos en los materiales semiconductores, el movimiento de los electrones, o bien, el transporte relacionado con los fotones y fonones se ven afectados por el tamaño y la geometría del material. La eficiencia de los dispositivos hechos a base de TiO_2 dependen del tamaño de su estructura y lo que define una buena relación reacción/interacción entre el dispositivo y el medio que la rodea, es la superficie de dicho dispositivo. La revisión de dichas características pretende que el dióxido de titanio pueda resolver problemas ambientales, de contaminación, y de energía debido a su capacidad fotovoltaica. Tales investigaciones ambientales tomaron peso a partir de la década de los 90's y al día de hoy se siguen desarrollando. [1]

También se han realizado investigaciones en torno a vencer el obstáculo de producir elementos amigables con el ambiente apoyándose de la glucosa, someténdola a una oxidación en fase acuosa en una situación donde el TiO_2 actúa como fotocatalizador en conjunto con la aleación de AuPt, y así convertir la glucosa en ácido tartárico, que es un importante componente en la industria alimentaria y de polímeros. Debido a que la producción más común de este ácido requiere el uso de ácido nítrico con importantes tóxicos como subproductos, se optó por esta opción menos contaminante, convirtiéndose eficientemente en ácido tartárico libre de bases. [3]

Sin embargo, aún no se ha propuesto firmemente, al menos desde el punto de vista de diseño de materiales, al dióxido de titanio (TiO_2) como posible sensor y medio de absorción de azul de metileno (MB) que resuelva el problema de la contaminación del agua.

El colorante azul de metileno (MB), el más utilizado, es un compuesto heterocíclico con la fórmula química $C_{16}H_{18}N_3SCl$. Fue sintetizado en 1876 por Heinrich Caro como un tinte sintético a base de anilina para teñir el algodón y utilizarlo en la industria textil. Además de tener aplicaciones en la industria textil, este colorante es usado en la industria farmacéutica como antiséptico genitourinario, bacteriostático, agente tópico y también fotoinactiva al virus del herpes simple, sin embargo, tiene una naturaleza hostil que plantea efectos inarmónicos en el medio ambiente y la salud humana cuando está presente en cantidades que sobrepasan

a las recomendadas. Presión arterial alta, irritación de la piel con enrojecimiento y picor, irritación de la garganta, la boca, el esófago y el estómago, dolor gastrointestinal, náuseas, vómitos, diarrea, mareos dolor de cabeza y fiebre son algunos de los problemas generales asociados a este tinte. [4][15]

Se han realizado investigaciones importantes en torno a este contaminante, como la de Norma R. de Tacconi, *et al.* donde se describió el blanqueo y la recoloración fotoelectrocromica del azul de metileno en suspensiones acuosas o de lodos de metano de TiO_2 y se concluyó que la adsorción del colorante en la superficie del TiO_2 , el propio medio disolvente y su contenido en O_2 son factores importantes para dictar la reversibilidad cinética del proceso fotoelectrocromico. [5]

El objetivo de censar y absorber el azul de metileno tiene un fin ecológico. El 15% de los tintes a nivel mundial se pierden en el proceso de teñido dañando ecosistemas ya que este es liberado en los diferentes tipos de fluentes. A pesar de existir normas que cada vez son más estrictas en la manera de liberación de residuos como lo es la ISO 14001 se deben tener alternativas para eliminar este tinte cuando las textileras hayan ignorado las advertencias legales. [6]

2. Justificación

La intención de esta investigación es el análisis de la nanopartícula $(TiO_2)_{20}$ mediante un estudio de mecánica molecular que permitirá calcular las propiedades estructurales y electrónicas que se encuentran en su estado mínimo de energía. Siendo una importante referencia para investigaciones ambientales futuras.

3. Objetivo General

Evaluar la interacción del colorante azul de metileno con una nanopartícula de $(TiO_2)_{20}$ a través de cálculos DFT, para definir si es quimi-adsorbida o fisi-adsorbida.

4. Objetivos particulares

- Optimizar las geometrías de los sistemas independientes.
- Optimizar las geometrías posibles entre el AM y el $(TiO_2)_{20}$
- Calcular las propiedades estructurales y electrónicas

5. Planteamiento del problema

El agua es un recurso vital para los seres vivos que se ha visto contaminada de diferentes químicos, como lo son los colorantes que se desechan en procesos industriales tales como el teñido de prendas en la industria textil. Su tratamiento es una tarea primordial, aunque difícil porque requiere el empleo de tecnologías innovadoras.

Las plantas de tratamiento de aguas residuales industriales a nivel nacional tienen una capacidad instalada de $81.51 \text{ m}^3/\text{s}$ y un caudal tratado de $65.56 \text{ m}^3/\text{s}$, es decir, operan al 80.43% de su capacidad, por lo cual deben encontrarse métodos de descontaminación más eficientes y amables con el medio ambiente. [13]

Los materiales nanoestructurados emergen como una solución para reducir la contaminación del agua debido a los colorantes textiles. Se usará el cúmulo $(TiO_2)_{20}$ para adsorber esta especie química.

6. Hipótesis

Se plantea remover sustancias nocivas derivadas de procesos textiles tal como es el azul de metileno, por nanopartículas de dióxido de titanio, las cuales son bio-compatibles con el ser humano y con el ambiente. Para proponer esta posible aplicación, es necesario conocer la energía de adsorción entre estas dos especies químicas, por lo tanto, se tiene que encontrar el mínimo de energía entre las posibles interacciones que se puedan dar entre ellas. Al conocer esta interacción analizaremos los parámetros cuánticos electrónicos para explicar este tipo de interacción y si es posible su aplicación.

7. Antecedentes

Como se ha mencionado con anterioridad, hasta el momento no se ha propuesto firmemente, al menos desde el punto de vista de diseño de materiales, al dióxido de titanio (TiO_2) como posible sensor de azul de metileno (MB), sin embargo, se han realizado investigaciones en torno a este material y este colorante.

- En el apartado de introducción se hizo mención a la investigación de Norma R. de Tacconi, *et al.* donde se describió el blanqueo y la recoloración fotoelectrocromática del azul de metileno en suspensiones acuosas o de lodos de metano de TiO_2 . Los experimentos preliminares establecieron la concentración óptima de tinte y la dosis de TiO_2 óptimas, que fueron de 4×10^{-4} M y 0,08 g/l.0 M y 0,08 g/litro respectivamente. Se concluyó que la adsorción del colorante en la superficie del TiO_2 , el propio medio disolvente y su contenido en O_2 son factores importantes para dictar la reversibilidad cinética del proceso fotoelectrocromático. [5]
- A. Franco *et al.* analizaron una síntesis de distintas muestras de TiO_2 nanocrystalino con capa de ZnS mediante un método de deposición química. La caracterización de los materiales mostró que la presencia de ZnS en la superficie de TiO_2 favorece en un desplazamiento hacia el borde de banda del material en comparación con el semiconductor inicial. La actividad fotocatalítica de los nanocompuestos preparados se probó en la decoloración de soluciones acuosas de azul de metileno (MB). El proceso de fotodecoloración del colorante se estudió teniendo en cuenta la influencia de parámetros experimentales como la concentración del catalizador, la relación TiO_2/ZnS , el pH y la tasa de adsorción del azul de metileno. El material con la mejor actividad catalítica para la fotodecoloración del azul de metileno fue el TiO_2 dopado con un 0,2% de ZnS. La fotodecoloración completa de una solución de 20 ppm de azul de metileno, a pH natural se logró en menos de 20 minutos, casi 70 minutos más rápido que el proceso foto-asistido con TiO_2 . [14]
- Mientras que, D. Komaraiah1 *et al.* estudiaron las nano-partículas de las películas delgadas de TiO_2 que se depositaron sobre sustratos de vidrio limpiados por ultrasonidos mediante la técnica de recubrimiento por espín de gel sol y se recocieron

a varias temperaturas (de 300 °C a 500 °C). La actividad fotocatalítica de la película de TiO_2 se estudió mediante la degradación fotocatalítica del azul de metileno (MB) en solución acuosa como contaminante modelo bajo irradiación de luz visible. La eficiencia de la degradación fotocatalítica del MB utilizando TiO_2 fue del 92% después de 240 minutos. El análisis XRD confirma que la película tiene una estructura ortorrómbica y que el tamaño medio de los cristalitos se encontraba en el rango de 54 a 67nm. Las imágenes SEM de la película de TiO_2 se mostraron muy uniformes, sin grietas y con partículas nanoesféricas de diámetro medio alrededor de 68nm. La película fina de TiO_2 presenta una alta transparencia en la región visible y disminuye la transmitancia óptica con el aumento de la temperatura de recocido. La energía de la brecha de banda calculada mediante el método de Tauc y la brecha de banda óptica directa de la película de TiO_2 se encuentra en el rango de 3,3 a 3,48 eV. La energía de Urbach de la película tiende a aumentar con el incremento de la temperatura de recocido. [7]

8. Marco teórico

8.1 Química computacional

El concepto de química computacional puede ser arbitrario y un poco confuso. Algunas personas suelen usarlo erróneamente como sinónimo de química teórica. La química computacional es definida por algunos autores como la parte de la química que brinda las herramientas para comprobar las teorías y modelos atómicos provenientes de la química teórica. Dichas herramientas hacen referencia a las computadoras que usan modelos matemáticos para la predicción de propiedades físicas y químicas y que muchas personas usamos para resolver problemáticas que con otros métodos resultaría difícil.

La aplicación de los conceptos generados por la química teórica permite calcular propiedades como:

- a. Arreglos geométricos de átomos
- b. Las energías relativas de varias moléculas
- c. Momento dipolar, polarizabilidad
- d. Corrimientos químicos, constantes de acoplamiento, frecuencias vibracionales, etc.

- e. Propiedades termoquímicas
- f. La rapidez con la que un reactivo se transforma en producto
- g. La dependencia de las propiedades

Desde luego, debe destacarse que la química computacional no sustituye a la química experimental, ya que una puede obtener resultados que no obtendría la otra, y viceversa. En ocasiones se usa a la química computacional para realizar análisis que serían peligrosos, poco convenientes o imposibles con la química experimental.

La descripción de un sistema químico por métodos computacionales requiere de la formulación de un modelo físico cuya complejidad está dada por un sistema de moléculas. Y es justo ahí donde se involucra la química molecular.

8.2 Mecánica Molecular

La Mecánica Molecular (MM) tiene relación con la mecánica clásica donde se consideran partículas puntuales y enlaces que parecen resortes. Debido a que la MM es más rápida que la mecánica cuántica se pueden tratar sistemas de hasta 10,000 átomos. En estos métodos o sistemas se analizan las contribuciones de la energía potencial, que son:

- Alargamiento del enlace (V_{alar})
- Deformación del ángulo del enlace (V_{def})
- Deformación fuera del plano (V_{oop})
- Rotación interna alrededor de un enlace o torsión (V_{tor})
- Término cruzado (V_{cruz})
- Atracciones y repulsiones de Van der Waals entre los átomos no enlazados (V_{vdW})
- Interacciones electrostáticas entre los átomos (V_{elec})

Y sumadas obtienen la energía potencial (V):

$$V = V_{\text{alar}} + V_{\text{def}} + V_{\text{oop}} + V_{\text{tor}} + V_{\text{cruz}} + V_{\text{vdw}} + V_{\text{elec}}$$

Cada término define un campo de fuerzas en MM y las derivadas de la energía potencial indican las fuerzas que actúan en el átomo.

8.3 Teoría del funcional de la densidad (DFT)

En 1964 Hohenberg y Kohn probaron un teorema que explicaba que la energía del estado basal, la función de onda y las demás propiedades electrónicas se determinan únicamente por la densidad electrónica de ese estado $\rho_o(x, y, z)$ por lo que se puede decir que la energía del estado basal E_0 es funcional, por lo tanto $E_0 = E_0[\rho_o]$.

Considerando al hamiltoniano de una molécula de n electrones se tiene:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n v(r_i) + \sum_j \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}}$$

Donde $v(r_i) = -\sum_a \frac{Z_a}{r_{ia}}$ es la energía potencial entre el electrón i y los núcleos, esta depende de las coordenadas (\vec{r}) del electrón i y de las coordenadas nucleares. En un sistema que tiene núcleos fijos, las coordenadas nucleares dejan de ser variables, de esta manera la energía potencial $v(r_i)$ solo depende de las coordenadas electrónicas, lo que se conoce como potencial externo.

Ya establecido el potencial externo $v(r_i)$ y el número de electrones n en el sistema, se puede determinar la función de onda y la energía de la molécula. La probabilidad de densidad electrónica determina: el potencial externo, el número de electrones, la función de onda y la energía molecular y de esta manera podemos concluir que la densidad electrónica contiene toda la información necesaria para describir al sistema.

El hamiltoniano electrónico es la suma de la energía cinética, el potencial debido a la atracción entre el núcleo y electrones y el potencial debido a la repulsión entre los electrones, que se podría representar con la siguiente expresión: $E_0 = \bar{T} + \bar{V}_{ne} + \bar{V}_{ee}$. Con base al teorema de Hohenber y Kohn se encuentra que todos los términos involucrados son dependientes de la densidad por lo que se llega a la siguiente ecuación:

$$E_0 = E_v[\rho_o] = \bar{T}[\rho_o] + \bar{V}_{ne}[\rho_o] + \bar{V}_{ee}[\rho_o]$$

Cada una de las cantidades son propiedades promedio obtenidas de la densidad electrónica. La suma de la interacción del electrón i con cada uno de los núcleos a se puede representar con un operador que indica la suma de las interacciones de todos los electrones con todos los núcleos, y aplicando la densidad electrónica, que es un continuo, se tiene:

$$\bar{V}_{ne} = \int \rho_o(r)v(r)dr$$

Si dicha ecuación se sustituye en la ecuación 2:

$$E_0 = E_v[\rho_o] = \int \rho_o(r)v(r)dr + \bar{T}[\rho_o] + \bar{V}_{ee}[\rho_o]$$

También se propuso un teorema que establece que se puede encontrar la energía molecular haciendo uso del método variacional mediante la expresión:

$$\bar{T}[\rho] + \bar{V}_{ee}[\rho] + \int \rho v(r)dr \geq E_v[\rho_o]$$

Sin embargo, no se indica cómo calcular E_0 a partir solamente de ρ_o cuando se conoce el funcional $E[\rho]$. Kohn y Sham propusieron como solución a este problema, un método práctico para encontrar la densidad ρ_o y, a partir de ella, la energía E_0 . Este método arroja resultados aproximados porque sus funcionales son desconocidas.

Se considera también un sistema no interactuante de n electrones (electrones que no interactúan entre ellos), los cuales experimentan el mismo potencial externo, que es una cantidad elegida de tal manera que la densidad sea igual a la densidad electrónica:

$$\rho_s = \rho_o$$

El sistema de partículas no interactuantes tiene un hamiltoniano de la forma siguiente:

$$H_s = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(r_i) \right] = \sum_{i=1}^n h_i^{ks}$$

Donde h_i^{ks} es el hamiltoniano de Kohn-Sham. Es posible separar el efecto de cada partícula, y a partir del principio de Pauli, se obtiene una función de onda del sistema de referencia en el estado basal $\Psi_{s,o}$, que se escribe como un determinante de Slater de espín orbitales de Kohn-Sham u_i^{ks} , donde la parte espacial $\theta_i^{KS}(r_i)$ de cada espín orbital es función propia del hamiltoniano h_i^{ks} , que depende sólo de un electrón. De esa manera se tiene que: $\Psi_{s,o} = |u_1, u_2, \dots, u|$, donde $u_i = \theta_i^{KS}(r_i)\sigma_i$. Aquí σ_i es la función de espín (α o β). Con esto es posible escribir la ecuación de valores propios siguiente:

$$h_i^{KS} \theta_i^{KS} = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS}$$

Donde ε_i^{KS} es la energía del orbital de Kohn-Sham. Se pueden definir las diferencias entre este sistema y el sistema real como:

$$\Delta T[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho]$$

Donde ΔT es la diferencia entre la energía cinética electrónica de la molécula real y la del sistema de referencia de electrones no interactuantes, con densidad electrónica igual a la de la molécula real. Otra de las diferencias establece lo siguiente:

$$\Delta V_{ee}[\rho] = V_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{1,2}} dr_1 dr_2$$

donde $r_{1,2}$ es la distancia entre los puntos $r_1(x_1, y_1, z_1)$ y $r_2(x_2, y_2, z_2)$. La cantidad $\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{1,2}} dr_1 dr_2$ es la expresión clásica para la energía potencial de repulsión electrostática entre los electrones, si se les consideran sumergidos en una distribución de carga continua con densidad electrónica ρ .

Al tomar en cuenta las ecuaciones 9 y 10, despejando las cantidades necesarias se puede reescribir la ecuación 4, con lo que se tiene:

$$Ev[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr + T_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{1,2}} dr_1 dr_2 + \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho]$$

En esta ecuación los funcionales ΔT y ΔV_{ee} no se conocen pero se incluyen en un nuevo funcional, funcional de energía de intercambio y correlación de la manera siguiente:

$$E_{xc}[\rho] = \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho]$$

La energía de intercambio y correlación E_{xc} contiene los términos: energía de correlación cinética, la energía de intercambio y la energía de correlación coulombica. Debido a esto, se puede reescribir el funcional de energía de la ecuación 4:

$$Ev[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr + T_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{1,2}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho]$$

Para resolver completamente estas ecuaciones se necesita, primero, determinar la densidad electrónica del estado basal. Se definió la densidad electrónica del sistema de referencia como la densidad electrónica de la molécula real en su estado basal: $\rho_s = \rho_o$.

La densidad electrónica para un sistema de n partículas que se expresa como un determinante de Slater de espín orbitales, donde $u_i = \theta_i^{KS}(r_i)\sigma_i$, se obtiene por la relación siguiente:

$$\rho = \rho_s = \sum_{i=1}^n |\theta_i^{KS}|^2$$

Se utiliza el siguiente método para evaluar la ecuación 13: La expresión $\int \rho(r)v(r)dr = -\sum_{\alpha} Z_{\alpha} \int \frac{\rho(r_1)}{r_{1\alpha}} dr_1$ que se puede evaluar cuando se conoce la densidad. El término T_s es la energía cinética del sistema de electrones no interactuantes con una función de onda Ψ_s , por lo que se tiene que $T_s[\rho] = -\frac{1}{2}\langle \Psi_s | \sum_i \nabla_i^2 | \Psi_s \rangle$, y utilizando la parte espacial de los espín orbitales se obtiene la expresión $T_s[\rho] = -\frac{1}{2}\sum_i \langle \theta_i^{KS}(1) | \nabla^2 | \theta_i^{KS}(1) \rangle$ lo que conduce a reescribir la ecuación 13 de la siguiente manera:

$$E_o = -\sum_{\alpha} Z_{\alpha} \int \frac{\rho(r_1)}{r_{1\alpha}} dr_1 - \frac{1}{2}\sum_i \langle \theta_i^{KS}(1) | \nabla^2 | \theta_i^{KS}(1) \rangle + \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{1,2}} dr_1 dr_2 + E_{XC}[\rho]$$

Los orbitales de Kohn-Sham son orbitales únicamente para el sistema de referencia ficticio y no tienen un significado físico, permiten calcular la densidad molecular exacta del estado basal a través de la ecuación 14. Dichos orbitales se obtienen siguiendo el teorema de Hohenberg y Kohn cambiando la densidad con el fin de minimizar $Ev[\rho]$, lo que es equivalente a variar los orbitales θ_i^{KS} para determinar la densidad y resolver el sistema de ecuaciones siguiente:

$$h^{KS}(1)\theta_i^{KS}(1) = \varepsilon_i^{KS}\theta_i^{KS}(1)$$

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - v,(1) \right] \theta_i^{KS}(1) = \varepsilon_i^{KS}\theta_i^{KS}(1)$$

El operador de Kohn-Sham $h^{KS}(1)$ para un electrón es similar al de Fock utilizado en las ecuaciones de Hartree-Fock, excepto que el operador de intercambio $-\sum_{j=1}^n k_j$ es reemplazado por el potencial V_{XC} .

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum \frac{Z_\alpha}{r_{i,\alpha}} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{1,2}} dr_2 + V_{XC} \right] \theta_i^{KS}(1) = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS}(1)$$

El potencial de intercambio y correlación V_{XC} es la derivada del funcional de la energía de intercambio y correlación E_{XC} :

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}$$

En este caso, el funcional $E_{XC}[\rho]$ no se conoce, sin embargo se han desarrollado diferentes aproximaciones para encontrar el funcional.

8.3.1 Aproximación local de la densidad (LDA)*

Hohenberg y Kohn mostraron que si la densidad ρ varía de forma extremadamente lenta con la posición, la energía $E_{XC}(\rho)$ está dada por la expresión:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho) dr$$

Donde la integral corre sobre todo el espacio y, $\varepsilon_{XC}(\rho)$ es la energía de intercambio y de correlación por electrón de un gas de electrones homogéneos y con densidad ρ . Este gas denominado “Jellium” es un sistema hipotético y neutro, de volumen infinito y con un número infinito de electrones no interactuantes moviéndose en el espacio. Considerando la derivada del funcional E_{XC}^{LDA} se tiene:

$$V_{XC}^{LDA} = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}}{\delta \rho} = \varepsilon_{XC}(\rho(r)) + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{XC}(\rho)}{\partial (\rho)}$$

Se puede separar a E_{XC} como la suma de la parte de intercambio y la de correlación:

$$\varepsilon_{XC}(p) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho)$$

$\varepsilon_{XC}(p)$ está definida por la relación siguiente:

$$\varepsilon_{XC}(p) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} (\rho(r))^{1/3}$$

Con $\varepsilon_c(p)$ y $\varepsilon_x(p)$ definidos, se puede encontrar E_{XC} por la ecuación 21, y con ello, obtener V_{XC} utilizando la ecuación 20.

8.3.2 Aproximación local de la densidad de espín (LSDA)

El término “densidad de espín” se refiere a que el modelo considera explícitamente la existencia del espín. La aproximación LSDA permite que los dos electrones que ocupan un orbital estén descritos por funciones diferentes $\theta_{i\alpha}^{KS}$ y $\theta_{i\beta}^{KS}$. En dicha aproximación se separa a la densidad electrónica según el espín en $\rho^\alpha(r)$, originada por los electrones de espín α y en $\rho^\beta(r)$ debida a los electrones con espín β . Con esta idea, E_{XC} se convierte en un funcional que depende de dos densidades $E_{XC} = E_{XC}[\rho^\alpha, \rho^\beta]$; y el potencial se obtiene al sustituir el nuevo funcional E_{XC} en la ecuación 18, quedando $V_{XC}^\alpha = \frac{\delta E_{XC}[\rho^\alpha, \rho^\beta]}{\delta \rho^\alpha}$ con una relación similar se obtendría el potencial V_{XC}^β .

8.3.3 Corrección por gradiente

Las aproximaciones LDA y LSDA están basadas en el modelo del gas uniforme de electrones, que es apropiado para sistemas donde ρ varía lentamente con la posición. Ambas funcionales se pueden mejorar si se corrigen, mediante la variación de la densidad electrónica con la posición, se realiza incluyendo el gradiente de ρ^α y ρ^β en el integrando de la ecuación 19.

$$E_{XC}^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f(\rho^\alpha, \rho^\beta, \nabla\rho^\alpha, \nabla\rho^\beta) dr$$

Donde f es una función de la densidad de espín y sus gradientes. Las letras GGA se refieren a la aproximación de gradiente generalizado (Generalized Gradient Approximation). Usualmente E_{XC}^{GGA} se divide en las partes de intercambio y de correlación:

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA}$$

Algunos de los funcionales de intercambio E_X^{GGA} corregidos por los gradientes más comúnmente usados son el de Perdew y Wang de 1986, designado como PW86, el de Becke de 1988, denominado B88 y el de Perdew y Wang de 1991 PW91.

Los funcionales E_C^{GGA} más utilizados son los de Lee-Yang-Parr LYP, Perdew de 1986 P86, Perdew-Wang 1991 PW91 y Becke B96.

Un funcional de intercambio puede ser combinado con un funcional de correlación. Los funcionales híbridos de intercambio y correlación son ampliamente usados. Un funcional

híbrido mezcla los funcionales de intercambio y correlación corregidos por el gradiente con otro tipo de expresiones, Por ejemplo, el popular B3LYP se define como:

$$E_{XC}^{B3LY} = (1 - \alpha_0 - \alpha_x)E_X^{LSDA} + \alpha_0 E_X^{HF} + \alpha_x E_X^{BB} + (1 - \alpha_c)E_C^{VWN} + \alpha_c E_C^{LYP}$$

Donde E_X^{HF} es la energía de intercambio Hartree-Fock y los parámetros $\alpha_0, \alpha_x, \alpha_c$ fueron seleccionados de tal manera que los cálculos coincidieran con los datos experimentales. Este funcional se considera híbrido porque se mezclan funcionales que dependen de la densidad con una expresión Hartree-Fock. El número 3 del funcional híbrido (B3LYP) se debe a que hay tres coeficientes que definen el tipo de combinación.

Los funcionales corregidos por el gradiente y los híbridos no sólo proporcionan buenos resultados en las geometrías al equilibrio, frecuencias vibracionales y momentos dipolares, sino también en la energía de atomización.

8.3.4 Cálculos con funcionales de la densidad

Usualmente, cuando se inician los cálculos se usa una densidad de partida que se encuentra superponiendo las densidades calculadas de los átomos individuales en la geometría molecular, posteriormente se estima $V_{XC}(r)$ mediante la ecuación 20, lo que permite obtener los orbitales θ_i^{KS} con una ecuación secular:

$$\sum_{S=1}^b C_{Si} (h_{rs}^{KS} - \epsilon_i^{KS} S_{rs}) = 0 \text{ con } r = 1, 2, \dots, b$$

Una vez obtenidos los orbitales θ_i^{KS} , estos son usados para conseguir una densidad electrónica, y con ellos inicial el ciclo de nuevo. Las iteraciones continúan hasta que no exista una diferencia en la densidad y en los orbitales KS. Cuando el cálculo converge, se puede calcular la energía, ya que se conoce ρ y el funcional aproximado E_{XC} . Dicho proceso se puede explicar mejor en el siguiente diagrama. [11]

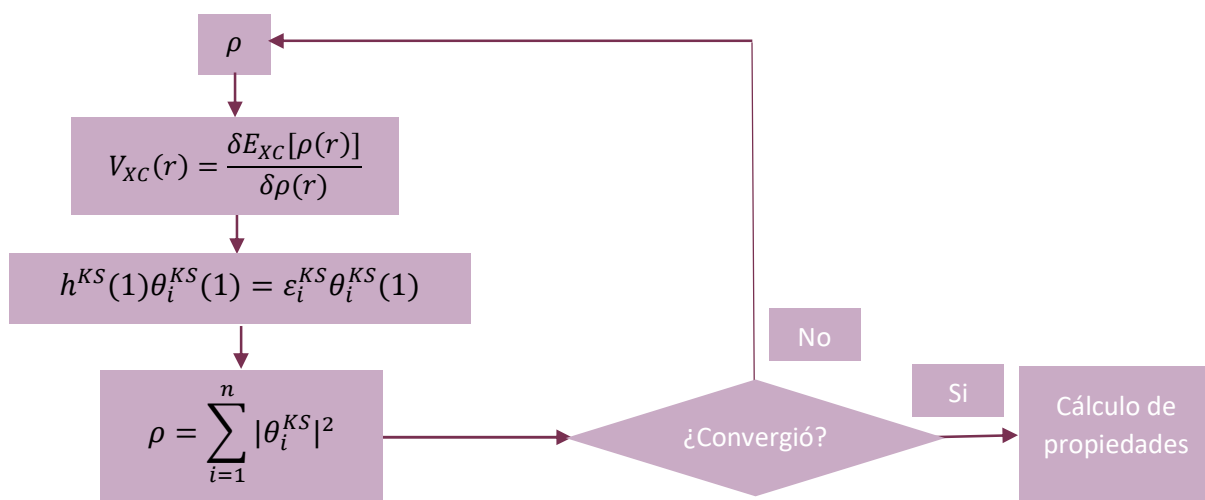


Figura 4. Diagrama de flujo para el cálculo con teoría de funcionales de la densidad

9. Metodología

Partiendo de los clústers de menor energía, las propiedades estructurales y electrónicas de todo el conjunto de clústeres se exploró mediante el enfoque DFT [16] implementado en el paquete de software DMol3 [17,18]. Usando la aproximación de gradiente generalizado (GGA) para describir la interacción intercambio-correlación, empleando la expresión Perdew-Wang (PWA) [19] se seleccionó la corrección DFT-D debido a su capacidad para describir las interacciones de largo alcance para la adsorción del ácido nítrico en el clúster $(TiO_2)_{20}$, así como para la optimización completa de los sistemas [20]. Se seleccionó un conjunto de bases que consiste en una base numérica doble (4s y 3d) con una función polarizada (4p) y se realizaron cálculos de todos los electrones. Los criterios de convergencia para la optimización fueron 1×10^{-5} eV \AA^{-1} para el gradiente de energía y 5×10^{-4} \AA para los desplazamientos atómicos. La densidad de carga convergió a 1×10^{-6} lo que permitió una convergencia energética total de 1×10^{-5} eV. Se aplicó un corte orbital global de 5.2 \AA al generar los conjuntos de bases numéricas. Todos los cálculos se realizaron sin restricciones de espín, lo que permite establecer las geometrías de menor energía. Los estados del sistema correspondientes a frecuencias imaginarias se consideraron inestables.

Todas las energías están corregidas por las energías de punto cero (ZPE) derivadas del análisis de frecuencias.

Los valores del gap electrónico de las estructuras de menor energía se calcularon con base a la diferencia de energía entre HOMO y LUMO. La energía de adsorción está definida por la siguiente expresión:

$$E_{\text{ads}} = E(\text{TiO}_2)_{20}\text{---AM} - [E(\text{TiO}_2)_{20} + E(\text{AM})]$$

Donde: $E(\text{TiO}_2)_{20}\text{---AM}$, $E(\text{TiO}_2)_{20}$, y $E(\text{AM})$ son las energías totales del sistema del cúmulo interactuando con el AM, cúmulo de dióxido de titanio, y el azul de metileno, respectivamente.

10. Resultados y discusiones

Tal como se mencionó en el apartado de metodología, se realizó la simulación por computadora mediante el software DMol3, usando como referencia la investigación de A. Bautista Hernández *et al.* donde el isómero de TiO_6 (séxtuple) funge como núcleo y el resto de la composición química en cada uno de los cúmulos funciona como “cáscara” o “caparazón” como se muestra en la figura 5. [12]

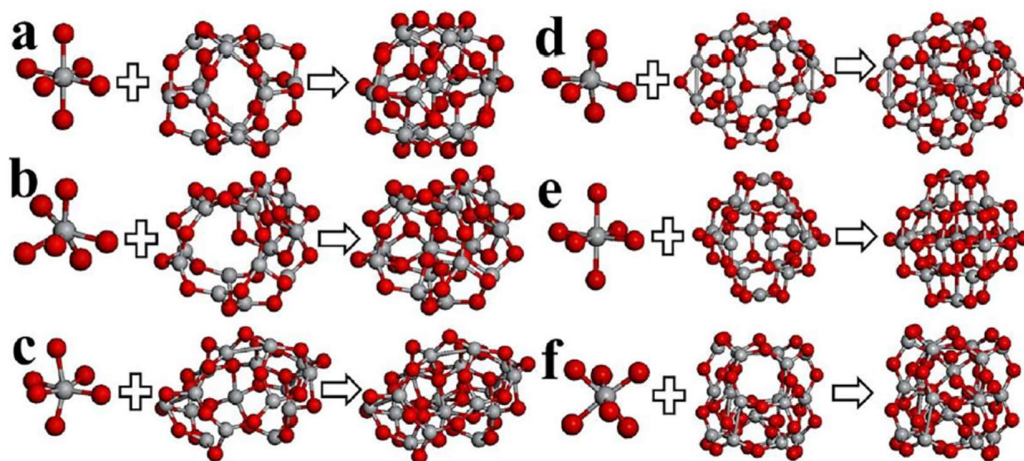


Figura 5. El núcleo de TiO_6 más su respectiva envoltura para cúmulos de dióxido de titanio para $n = 15-20$ asociados a las letras a-f, respectivamente.

Es importante destacar que los cúmulos $n = 19$ y 20 tienen estructuras estables ya que existe una tendencia a formar una simetría compleja con dos embriones, y que $n = 16$, 18 y 20 tienden a formar estructuras con mayor carácter covalente debido a que se asocian a altos

valores de energía de enlace. [11] El modelo de AM utilizado en el estudio de la interacción entre este mismo y el cúmulo de TiO_2 aparece en la figura 6.

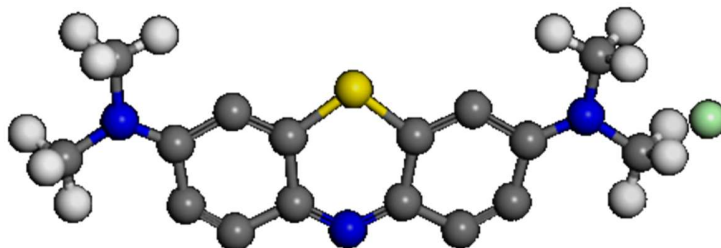


Figura 6. Modelo usado del azul de metileno (AM). Las esferas de color azul, los blancos, los grises, el verde y el amarillo representan átomos de nitrógeno, hidrogeno, carbono, cloro y azufre, respectivamente.

En el modelo 1 (M1), la molécula de azul de metileno está orientada a un costado del cúmulo semiconductor, como se aprecia en la Figura 7. Los metilos que están enlazados al átomo de nitrógeno son los que interactúan con la superficie de este cúmulo, este efecto genera un valor de energía de adsorción (E_{ads}) de -0.38 eV, que está dentro del rango de fisisorción. A pesar de que es un valor pequeño, si es posible el sensado de esta molécula de interés. Las isosuperficies de los orbitales frontera revelan para el HOMO apilamiento de enlaces $\pi^*-\pi^*$ sobre los átomos de nitrógeno y azufre, además sobre algunos C-C se despliega distribución electrónica $\sigma^*-\sigma^*$ y en el anillo S-C-C-N-C-C, se localiza un enlace $\sigma-\sigma$, respectivamente. Este orbital frontera se localiza completamente en la molécula de AM. Por otro lado, para el LUMO es ubicado en el cúmulo semiconductor, exhibiendo distribución electrónica sobre los átomos de titanio y oxígeno, con contribución de orbitales híbridos sd^2 en el interior de este. Estas distribuciones electrónicas generan un comportamiento electrónico del sistema tipo semimetálico (0.48 eV) y esta información es corroborada por la transferencia de carga electrónica que hay desde los átomos de hidrógeno hacia los átomos de oxígeno. Los primeros ceden 0.156 e en promedio y los segundos aceptan -0.849 e, esta pequeña tasa de transferencia revela que hay una interacción pequeña entre estas dos especies químicas. Para el modelo 2 (M2), la molécula de AM está ubicada sobre la parte abierta del cúmulo semiconductor en forma paralela a este, después de la optimización geométrica se observa que hay una fuerte interacción entre los sistemas individuales debido a que el valor de la E_{ads} es igual a -4.27 eV, el cual es relacionado al proceso de quimisorción, y se generan tres enlaces, dos Ti-C y uno C-O, respectivamente. Sin embargo, la distribución electrónica

del HOMO y LUMO solo aparece sobre la superficie de la molécula de AM. Para el HOMO, se localizan enlaces $\sigma^*-\sigma^*$ sobre el átomo de cloro y apilamiento de enlaces $\pi^*-\pi^*$ sobre el resto de la molécula de AM. Para el LUMO la distribución electrónica se focaliza sobre los anillos de carbono y el vecino recurrente que contiene átomos de azufre y nitrógeno, con contribución de enlaces. Para el modelo 3 (M3), dos anillos aromáticos están enlazados al cúmulo semiconductor (parte lateral cerrada) con participación de en dos enlaces Ti-C, lo cual genera quimisorción con un valor de energía de adsorción de -4.28 eV. Esta interacción química fuerte, abre la circunferencia de la parte baja del cúmulo de dióxido de titanio, lo cual indica fuerte enlazamiento entre estas dos especies químicas. Además, la distribución electrónica del HOMO se localiza sobre el anillo aromático que está enlazado al átomo de Cloro y también en el átomo de azufre del anillo vecino. El LUMO se presenta en la parte interna del cúmulo (coraza) que está formado por el embrión: Ti-O-Ti-O; y en ambos casos predominan enlaces $\sigma-\sigma$. Este efecto genera un comportamiento electrónico tipo metálico, debido al valor de gap electrónico asociado a este sistema (0.35 eV). Para el modelo 4 (M4), la molécula de AM esta dispuesta perpendicularmente al cúmulo de dióxido de titanio, por el lado de los metilos que no están unidos al átomo de Cloro, se observa que los átomos de hidrogeno están orientados hacia este cúmulo. Esta disposición geométrica genera una desorción, debido a que el valor de energía de adsorción es de 0.77 eV. Este resultado estructural es corroborado mediante las iso-superficies HOMO y LUMO, para el primero esta está localizada en la parte central interna del cúmulo, mientras que en el segundo se encuentra distribuido uniformemente sobre los anillos aromáticos, tal como se observa en la Figura 7. Se observan una mezcla de enlaces $\sigma-\sigma$ y $\pi^*-\pi^*$, respectivamente. Esta distribución electrónica genera un comportamiento electrónico metálico, con un valor de 0.45 eV asociado al gap electrónico. En el modelo 5 (M5), como en el caso anterior, los metilos que no están unidos al átomo del Cloro se disponen perpendicularmente hacia el cúmulo semiconductor, pero desde la parte abierta de este (lado circular). A pesar de ser una interacción ligeramente débil, entra en el rango de quimisorción con un valor de energía de adsorción de -0.74 eV. El HOMO se localiza sobre la molécula de AM con contribución de enlaces $\sigma-\sigma$ y $\pi^*-\pi^*$ a la vez que el LUMO se distribuye en la coraza interna del cúmulo de dióxido de titanio con contribución de electrones “d” y “p” que provienen de los átomos de titanio y oxígeno, respectivamente. Este efecto genera un comportamiento electrónico tipo

semimetálico con un valor de gap electrónico de 0.51 eV. El hueco que hay en la parte superior del modelo 5 permite una mejor interacción con la molécula de AM que por la parte lateral del cúmulo en cuestión. En el caso del modelo 6 (M6), el AM está dispuesto de forma perpendicular a la parte superior y circular del cúmulo, generando enlaces Ti-C y O-C, entre los dos anillos aromáticos del AM y los átomos de titanio del cúmulo. Esta interacción es del tipo quimisorción, debido al valor de la energía de adsorción -2.72 eV, lo cual indica fuerte enlace entre ambas especies. En las iso-superficies del HOMO se distribuyen sobre los anillos aromáticos del AM, principalmente sobre el átomo de Cloro, con participación de enlaces $\sigma^*-\sigma^*$ y $\pi-\pi$ sobre el resto de la molécula de AM. Para el LUMO, la distribución electrónica se centra sobre los dos anillos aromáticos que participan en el enlace, con menor participación de enlaces $\sigma^*-\sigma^*$ y $\pi-\pi$. Notese que no hay distribución dentro del cúmulo semiconductor, y este efecto genera un comportamiento electrónico tipo semiconductor, con un valor de 1.37 eV. El modelo 7 (M7) es generado a partir de la disposición perpendicular del AM respecto a la cara lateral del cúmulo semiconductor, es decir por el lado donde se ubica el átomo de Cloro y este se enlaza al átomo de titanio que se localiza en la parte media del cúmulo (F-Ti). Esta interacción también está dentro del rango de la quimisorción con un valor de -1.46 eV en la energía de adsorción. Sin embargo, la distribución electrónica del HOMO y LUMO solo se concentran en la molécula de AM, con contribución de enlaces $\sigma-\sigma$ y $\pi-\pi$, respectivamente. El anterior efecto genera un comportamiento electrónico tipo semiconductor con un valor del gap electrónico de 1.50 eV. El modelo 8 (M8) es similar al M7, solo que este se encuentra ubicado sobre la parte circular abierta del cúmulo, esta disposición de nueva cuenta genera que el átomo de Cloro se enlace a un átomo de titanio (F-Ti). La interacción es más del doble (-3.45 eV) comparada con la energía de adsorción de M7. Este resultado indica que es más favorable la interacción por la parte circular abierta del cúmulo que la lateral. Las iso-superficies HOMO y LUMO distribución también se concentran solo sobre la molécula de AM como en el caso de M7. El anterior efecto genera un comportamiento electrónico del tipo semiconductor con un valor del gap electrónico de 1.49 eV, con contribución de enlaces $\sigma-\sigma$ y $\pi-\pi$, respectivamente. De las gráficas de energía enlazante y de adsorción, respectivamente, figura 8 y 9, se puede inferir que los sistemas: M2, M3, M7 y M8 son los más favorecidos para interactuar con la molécula de AM y la que es desfavorecida debido a la desorción, es M4. Parcialmente se puede concluir, que este

tipo de cúmulos semiconductores sirven tanto reconocimiento como adsorción de este tipo de colorantes que contaminan el medio ambiente y surgen como una opción viable para el saneo de aguas residuales.

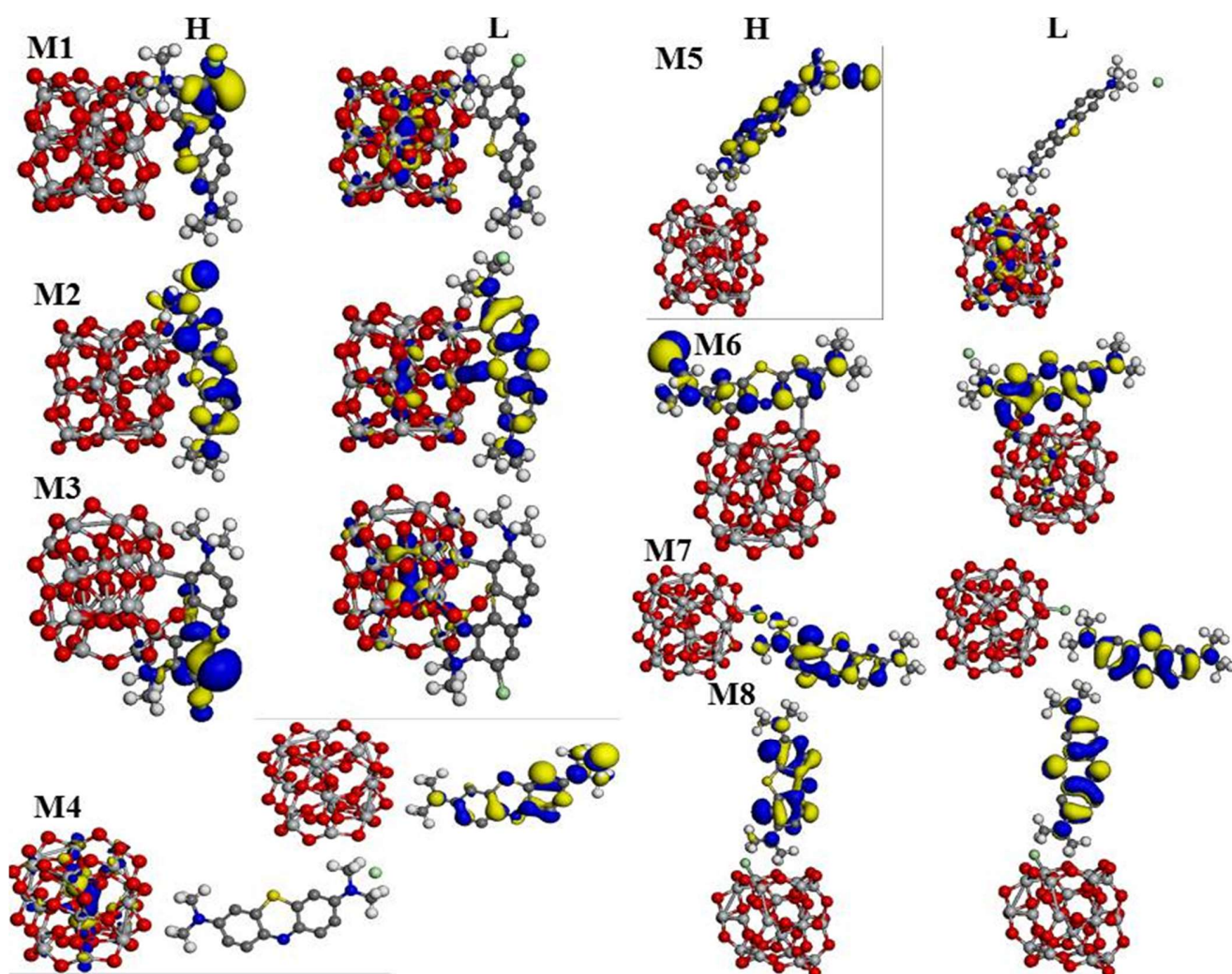


Figura 7. Modelos e isosuperficies HOMO y LUMO para $(TiO_2)_{n=20}$

En la siguiente tabla se encuentran los resultados obtenidos de las iteraciones por modelo.

Tabla 1. Energía enlazante E_b , Energía de adsorción E_{ads} , valores de HOMO y LUMO, y Energía del gap eléctrico E_g para modelos del 1 al 8

	E_b	E_{ads}	HOMO	LUMO	E_g
Modelo 1	-587.99	-0.38	-6.32	-4.97	1.34
Modelo 2	-589.98	-4.27	-5.25	-4.93	0.32
Modelo 3	-589.98	-4.28	-5.30	-4.95	0.35
Modelo 4	-584.94	0.77	-5.78	-5.32	0.45
Modelo 5	-586.45	-0.74	-5.84	-5.33	0.51
Modelo 6	-582.99	-2.72	-8.52	-7.15	1.37
Modelo 7	-587.17	-1.46	-6.40	-4.89	1.50
Modelo 8	-589.16	-3.45	-6.48	-4.99	1.49

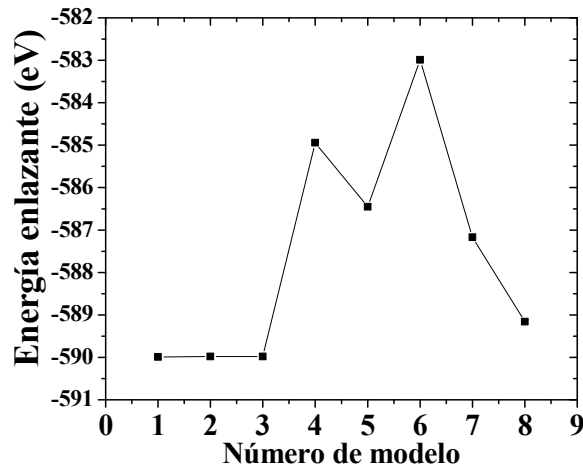


Figura 8. Gráfica de la Energía enlazante E_b para M1-M8

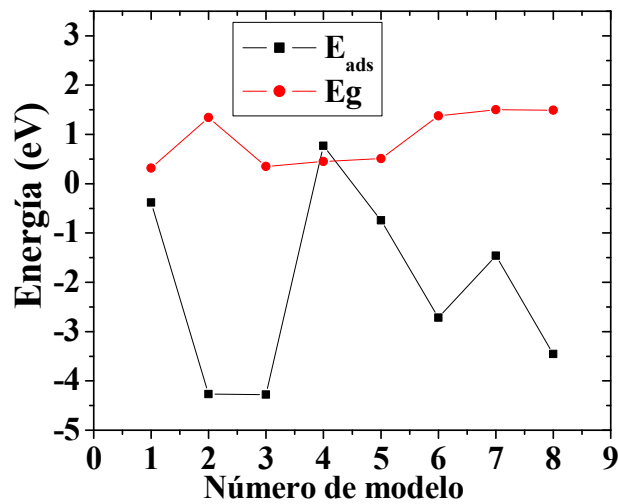


Figura 9. Gráfica de la Energía de adsorción E_{ads} para M1-M8

11. Conclusiones

El dióxido de titanio TiO_2 se puede utilizar en diferentes campos para mejorar la vida cotidiana en general, en el caso específico del cuidado del medio ambiente, como descontaminante del azul de metileno, podemos deducir con base a los modelos realizados que casi todos tienen un buen desempeño como sensor y descontaminante, sin embargo, los modelos 1 y 4 arrojaron resultados menos favorables. Sobre todo el M4 con un valor de energía de adsorción de apenas 0.77 eV, lo cual no cumple con el objetivo de esta investigación, ya que como se puede observar estructuralmente, ni si quiera existen metilos que unan al TiO_2 con la partícula de AM. Ver figura 7.

Los modelos que arrojaron los resultados esperados, como se ha mencionado previamente son el M2, M3, M6, M7 y M8. A pesar de que el modelo M5 no tiene un valor importante de quimisorción, estructuralmente es adecuado para sensar el azul de metileno, donde, al formarse un hueco en la parte superior, permite una mejor interacción la molécula de AM. Sin embargo, los modelos ideales con valores de energía de adsorción de -4.27 y -4.28 eV, son los M2 y M3, que, de hecho, al ver los diagramas de la figura 7, se puede apreciar la circunferencia abierta en la parte baja del cúmulo del M3 que indica un fuerte enlace entre la molécula de AM y el cúmulo de TiO_2 . Se puede afirmar que, dicho modelo se puede usar con toda la certeza de que será un excelente sensor y captador de azul de metileno para la limpia de aguas residuales y servir como referencia para futuras investigaciones experimentales que a su vez servirán de apoyo para mejorar el porcentaje de eficiencia de las plantas de tratamiento de aguas residuales.

12. Bibliografía

- [1] X. Chen, S. Mao, “Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications”, *Chem. Rev.*, vol. 107, pp. 2891–2959, Marzo 2006.
- [2] K. Ghosala, C. Agatemorb, Z. Špitálskyc, S. Thomasd, E. Knye,. “Electrospinning tissue engineering and wound dressing scaffolds from polymer-titanium dioxide nanocomposites”, *Chemical Engineering Journal*, vol. 358, pp. 1262-1278, 2019.

- [3] M. Liu, X. Jin, G. Zhang, Q. Xia, L. Lai, J. Wang, W. Zhang, Y. Sun, J. Ding, H. Yan, C. Yang, “Bimetallic AuPt/TiO₂ Catalysts for Direct Oxidation of Glucose and Gluconic Acid to Tartaric Acid in the Presence of Molecular O₂”, *Cornell University Library*, vol. 1021, pp. 1-40, 2020.
- [4] F. Mashkoo, A. Nasar, “Magsorbents: Potential candidates in wastewater treatment technology – A review on the removal of methylene blue dye”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol 500, pp. 1-19, 2020.
- [5] N. R. de Tacconi, J. Carmona, K. Rajeshwar, “Reversibility of Photoelectrochromism at the TiO₂/Methylene Blue Interface”, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 144, pp. 2486-2490, 1997.
- [6] A. Houas, H. Lachheb, M. Ksib, E. Elaloui, C. Guillard, J. M. Herrmann, “Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water”, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 31, pp. 145-157, Noviembre 2000.
- [7] D. Komaraiah¹, P. Madhukar, Y. Vijayakumar, M.V. Ramana, R. Sayanna, “Photocatalytic degradation study of methylene blue by brookite TiO₂ thin film under visible light irradiation”, *Materials Today: Proceedings*, vol. 3, pp. 3770–3778, 2016.
- [8] A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates, “Photocatalysis on TiO_n Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results”, *Chem. Rev*, vol. 95, pp. 735-758, Noviembre 1994.
- [9] D. Pacheco, J. Rico, J. H. Díaz, M. J. Espitia, “Estudio DFT de propiedades estructurales y electrónicas del óxido de titanio en sus fases: rutilo, anatasa y brookita”, *Revista Colombiana de Materiales*, No. 05, pp. 179-185, 2015.
- [10] M. A. Mendoza, J. A. Rojas, “Análisis de las propiedades ópticas de TiO₂ anatasa dopado con n y f con base a calculos de primeros principios”, *Revista de Física*, No. 58, pp. 1-16, Junio 2019.
- [11] G. Cuevas y F. Cortés, “VII. Aspectos fundamentales de la teoría de funcionales de la densidad”, *Introducción a la química computacional*, Ed. Fondo de Cultura Económica, 2003, pp. 103- 112.

- [12] A. B. Hernández, W. I. Hernández, A.A. Peláez, J.H. Camacho, M.S. Villanueva, "Prediction, and physic-chemical properties of $(\text{TiO}_2)_n$ $n = 15-20$ clusters and their possible catalytic application: A DFT study", *Computational Materials Science*, vol. 162, pp. 1-8, 2019.
- [13] Palacios, E. Montiel, J. Vergara, C. Torres, "Degradación de colorantes en aguas residuales mediante oxidación." *Inventio. La génesis de la cultura universitaria en Morelos*, 2019.
- [14] A. Franco, M.C. Neves, M.M.L. Ribeiro, M.H. Mendonc, M.I. Pereira, O.C. Monteiro, "Photocatalytic decolorization of methylene blue in the presence of TiO_2/ZnS nanocomposites", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 161, pp. 545-550, 2009.
- [15] J. Clifton II, J. B. Leikin, "Methylene Blue", *American Journal of Therapeutics*, vol.10, pp. 289-291, 2003.
- [16] P. Hohenberg, W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas", *Phys. Rev.* vol. 136 (3B), 1964.
- [17] B. Delley, "An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules", *J. Chem. Phys.* vol. 92, pp. 508-517, 1990.
- [18] B. Delley, "Analytic energy derivatives in the numerical local-density-functional Approach", *J. Chem. Phys.* vol. 94, pp. 7245-7250, 1991.
- [19] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple", *Phys. Rev. Lett.* vol. 77, pp. 3865-3868, 1996.
- [20] Alexandre Tkatchenko, Matthias Scheffler, "Accurate molecular van der waals interactions from ground-state electron density and free-atom reference data", *Phys. Rev. Let.* vol. 102, 2009.