



UNIVERSIDAD TÉCNICA PARTICULAR DE LOJA
La Universidad Católica de Loja

ÁREA BIOLÓGICA Y BIOMÉDICA

MAGÍSTER EN QUÍMICA APLICADA

TRABAJO DE TITULACIÓN

Adsorción de Dopamina Sobre las Superficies de Rutilo-TiO₂ y
Rutilo-IrO₂ (110)

Autora: Cadmen Ochoa, Noemi Elizabeth

Director: Ontaneda Rojas, Jorge Eduardo

LOJA - ECUADOR
2021

Aprobación del director del trabajo de titulación

Loja, 07, de octubre, de 2021

Doctor.

Juan Carlos Romero Benavides

Coordinador de programa de posgrados

Ciudad. -

De mi consideración:

El presente trabajo de titulación denominado: Adsorción de Dopamina Sobre las Superficies de Rutilo-TiO₂ y Rutilo-IrO₂(110) realizado por Noemi Elizabeth Cadmen Ochoa, ha sido orientado y revisado durante su ejecución, por cuanto se aprueba la presentación del mismo. Así mismo, doy fe que dicho trabajo de titulación ha sido revisado por la herramienta antiplagio institucional.

Particular que comunico para los fines pertinentes.

Atentamente,

Firma del director del Trabajo de Titulación

Jorge Eduardo Ontaneda Rojas

C.I: 1104345481

Declaración de autoría y cesión de derechos

“Yo, Noemi Elizabeth Cadmen Ochoa, declaro y acepto en forma expresa lo siguiente:

- Ser autor(a) del Trabajo de Titulación denominado: **Adsorción de Dopamina Sobre las Superficies de Rutilo-TiO₂ y Rutilo-IrO₂(110)**, del Programa de posgrados Química Aplicada, específicamente de los contenidos comprendidos en: Introducción, Capítulo 1. Marco teórico, Capítulo 2. Metodología de la investigación, Capítulo 3. Resultados y Discusión, Capítulo 4. Conclusiones y Recomendaciones, siendo Jorge Eduardo Ontaneda Rojas, PhD, director (a) del presente trabajo; y, en tal virtud, eximo expresamente a la Universidad Técnica Particular de Loja y a sus representantes legales de posibles reclamos o acciones judiciales o administrativas, en relación a la propiedad intelectual. Además, ratifico que las ideas, conceptos, procedimientos y resultados vertidos en el presente trabajo investigativo son de mi exclusiva responsabilidad.
- Que mi obra, producto de mis actividades académicas y de investigación, forma parte del patrimonio de la Universidad Técnica Particular de Loja, de conformidad con el artículo 20, literal j), de la Ley Orgánica de Educación Superior; y, artículo 91 del Estatuto Orgánico de la UTP, que establece: “Forman parte del patrimonio de la Universidad la propiedad intelectual de investigaciones, trabajos científicos o técnicos y tesis de grado que se realicen a través, o con el apoyo financiero, académico o institucional (operativo) de la Universidad”.
- Autorizo a la Universidad Técnica Particular de Loja para que pueda hacer uso de mi obra con fines netamente académicos, ya sea de forma impresa, digital y/o electrónica o por cualquier medio conocido o por conocerse, sirviendo el presente instrumento como la fe de mi completo consentimiento; y, para que sea ingresada al Sistema Nacional de Información de la Educación Superior del Ecuador para su difusión pública, en cumplimiento del artículo 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior.

Firma:

Autor: Noemi Elizabeth Cadmen Ochoa.

C.I.: 0302092630

Dedicatoria

A mi núcleo familiar: Manuel, Marcia y
Christian quienes constituyen mi soporte diario.

Agradecimiento

“Nadie que logre el éxito lo hace sin reconocer la ayuda de los demás. Los sabios y confiados reconocen esta ayuda con gratitud”

Alfred North Whitehead

Quiero extender un sincero agradecimiento al Dr. Jorge Ontaneda Rojas, tutor de este trabajo de titulación, por todo el tiempo dedicado al desarrollo del mismo, así como su oportuna guía profesional; además, expreso mi admiración por su increíble dedicación y calidad humana.

A mis colaboradores Joana Bustamante, Javier Torres, PhD y Richard Rivera, Mgs; quienes siempre estuvieron prestos a brindar ayuda permitiendo la conclusión exitosa de esta investigación.

Índice de Contenido

Carátula	I
Aprobación del director del trabajo de titulación	II
Declaración de autoría y cesión de derechos	III
Dedicatoria	V
Agradecimiento	VI
Índice de Contenido	VII
Resumen	1
Abstract	2
Introducción	3
Capítulo uno	5
Marco teórico	5
1.1 Fotocatálisis	5
1.1.1 <i>Fotocatalizadores</i>	6
1.1.2 <i>Proceso Fotocatalítico</i>	6
1.1.3 <i>Sensibilización de semiconductores</i>	10
1.1.4 <i>Dióxido de titanio</i>	10
1.1.5 <i>Dióxido de Iridio</i>	11
1.2 Fundamentos teórico-cuánticos	12
1.2.1 <i>Química computacional</i>	12
1.2.2 <i>Teoría Funcional de la Densidad</i>	17
1.2.3 <i>Visión General de Funcionales de intercambio y correlación</i>	19
1.2.4 <i>Procesos Iterativos para resolver la ecuación de K-S</i>	23
1.2.5 <i>Parámetros de cálculos con códigos DFT que emplean Pseudopotenciales y Ondas Planas</i>	
1.2.6 <i>Modelo de Slab</i>	31
1.2.7 <i>Características del método de Nudged Elastic Band (NEB)</i>	33
Capítulo dos	34
Metodología	34
Capítulo tres	37
Resultados y discusión	37
3.1 Geometría de la DA.....	37
3.2 Relajaciones en la superficie sola de TiO ₂ (110).....	39
3.3 Exploración del espacio de configuración para el complejo de adsorción DA-TiO ₂ (110).....	41
3.4 Comparación del modelado DFT con datos experimentales disponibles.....	44
3.5 Análisis del modo del enlace de DA adsorbida en la superficie de TiO ₂ (110).....	48
3.6 Termodinámica de la adsorción de DA sobre la superficie 110 de IrO ₂	49
3.7 Ángulos de inclinación de la DA con respecto a la superficie de IrO ₂	51
Conclusiones	52
Recomendaciones	54
Referencias	55

Apéndice 65

Índice de Tablas

Tabla 1. Comparación de los métodos de cálculo más utilizados en Química computacional...	133
Tabla 2. Desplazamientos atómicos calculados (Å) a lo largo de la dirección (110) en comparación con los datos experimentales disponibles	400
Tabla 3. Parámetros estructurales clave de los cuatro candidatos según lo determinado por el funcional optB86b-vdW.	456
Tabla 4. Cálculos de core-level	477

Índice de Figuras

Figura 1. Teoría de Bandas.....	7
Figura 2. Caracterización electrónica de materiales	7
Figura 3. Técnicas de dopaje de semiconductores	9
Figura 4. Fases cristalinas de TiO ₂	12
Figura 5. Modelo de Slab	322
Figura 6. Confórmeros G y A de Dopamina	388
Figura 7. Representación esquemática de la superficie de TiO ₂	399
Figura 8. Configuraciones de adsorción de DA sobre la superficie de TiO ₂ (110) consideradas en el presente estudio.	422
Figura 9. Representación esquemática de la DA adsorbida en la superficie de TiO ₂ (110) que define los ángulos de inclinación α y β	45
Figura 10. Perfil de energía de banda elástica para convertir Bridging G en Bridging A, calculado con el funcional optB86b-vdW.....	49
Figura 11. Configuraciones de adsorción de DA sobre la superficie de IrO ₂ (110) consideradas en el presente estudio.....	50

Resumen

La modificación de la superficie de óxidos metálicos como TiO_2 e IrO_2 con dopamina es de especial interés en nanomedicina y materiales fotovoltaicos. En esta investigación las propiedades termodinámicas y estructurales de los complejos de adsorción dopamina- $\text{TiO}_2(110)$ y dopamina- $\text{IrO}_2(110)$ fueron obtenidos mediante cálculos DFT empleando el funcional optB86b-vdW. Las simulaciones identifican un mecanismo bidentado tipo *bridge* para la adsorción de dopamina en ambas superficies, siendo este un proceso altamente exotérmico (-2.90 y -4.69eV respectivamente).

La dopamina se posa casi verticalmente sobre ambas superficies: el anillo aromático forma un ángulo de 77° con relación al plano de la superficie de TiO_2 y 13° con respecto a la dirección (001), mientras que para IrO_2 estos valores son 15° y 75° , respectivamente. En ambos sistemas, el grupo amino interactúa con los orbitales π del benceno mediante un enlace $\text{NH}\cdots\pi$, resultando en una configuración tipo *Gauche*. En el caso de TiO_2 este enlace puede romperse superando una barrera energética de 0.22eV causando un cambio conformacional tipo *Anti*. El proceso es endotérmico (0.07eV) y permite al grupo terminal amino formar enlaces con otras biomoléculas.

Palabras claves: dopamina, TiO_2 , IrO_2 , optB86b-vdW.

Abstract

Surface modification of metal oxides such as TiO_2 and IrO_2 with dopamine is of high interest for nanomedicine and photovoltaic applications. In this investigation, thermodynamic and structural properties of the dopamine- $\text{TiO}_2(110)$ and dopamine- $\text{IrO}_2(110)$ adsorption complexes were determined employing DFT calculations within the optB86b-vdW functional. The simulations identify a bidentate bridge-type mechanism for the adsorption of dopamine on both surfaces, resulting in a high exothermic process (-2.90 and -4.69eV respectively). Dopamine sits almost upright on both surfaces: the aromatic ring is 77° with respect to the plane of the TiO_2 surface and 13° with respect to the (001) direction, whereas for IrO_2 these values are 15° and 75° , respectively. In both systems, the amino group interacts with the π orbitals of benzene via a $\text{NH} \cdots \pi$ bond, resulting in a gauche-like configuration. In the case of TiO_2 , this bond can be broken by overcoming an energy barrier of 0.22eV which leads to an anti-like configuration. The process is endothermic (0.07eV) and allows the terminal amino group to form bonds with other biomolecules.

Keywords: dopamine, TiO_2 , IrO_2 , optB86b-vdW

Introducción

Algunos óxidos metálicos son de interés en fotocatalisis y creación de celdas fotovoltaicas debido a que por sus propiedades fisicoquímicas se postulan como los candidatos perfectos para novedosos intereses tecnológicos como la aplicación en biomateriales y la creación de sistemas fotocatalíticos que permiten la fotodegradación de diversos tipos de contaminantes, la creación de productos auto limpiantes e incluso la producción de combustibles eficaces como el hidrógeno.

Uno de los óxidos semiconductores más estudiado es el TiO_2 , el cual a pesar de ser considerado un fotocatalizador casi ideal carece de eficiente foto actividad bajo luz visible, debido a su gran banda prohibida de 3.2 eV. En virtud de esta limitación, mucha de la investigación actual en este sistema se ha centrado en disminuir la banda prohibida del fotocatalizador para conseguir su activación con luz solar en lugar de luz UV. Este objetivo puede lograrse modificando la superficie del fotocatalizador con una molécula que absorba radiación en el espectro visible. Para este fin, recientemente, se han estudiado y probado con éxito, ligandos orgánicos derivados del catecol. Las observaciones experimentales, han demostrado que el catecol provoca un fuerte cambio en el umbral de absorción de TiO_2 (3 eV a 420 nm) mejorando su respuesta espectral (Persson et al., 2000; J. Yu et al., 2014).

La sensibilización de TiO_2 con estructuras de tipo catecol como la Dopamina (DA) muestra una gran ventaja porque permite la formación de nanoconjugados bioinorgánicos híbridos, esto debido a la presencia de dos grupos funcionales distintos (dos grupos hidroxilo y un grupo etilamino) en su molécula. Por una parte, la DA se adhiere a la superficie de un fotocatalizador originando un cambio positivo sobre la banda prohibida de este y por otra, puede interactuar con facilidad con otras moléculas del medio como medicamentos, metales pesados, tintes, contaminantes orgánicos, etc. lo que maximiza las propiedades fotocatalíticas del TiO_2 permitiendo su uso desde la purificación de aguas contaminadas hasta sofisticados intereses biomédicos que incluye la apoptosis de células cancerígenas y la liberación fotoactivada de fármacos (Jha et al., 2018; Ronchi et al., 2021).

Evidentemente, la interacción entre la DA y la superficie de TiO_2 depende de la cara del cristal donde se realice la adsorción y este aspecto juega un rol importante en el comportamiento del complejo de adsorción debido a que influye en sus propiedades y en la eficiencia de sensibilización. Se sabe que una estructura de catecol, en este caso la DA, tiene dos puntos de anclaje (grupos OH) y podría realizar su enlace a la superficie del cristal mediante dos modos de adsorción disociativa: *Bridging* cuando la molécula se une a dos sitios del metal a través de sus dos oxígenos y *Chelating* si la molécula de DA se une a un sitio del metal a través de sus dos oxígenos (Matz & Calatayud, 2017).

Otro óxido metálico de interés en fotoelectroquímica es el IrO_2 (Asai et al., 2014; Ping et al., 2015), cuya estructura química es similar al TiO_2 . Tomando en cuenta estas consideraciones, se plantea esta investigación cuyo propósito es estudiar la interacción de DA con las superficies de rutilo- TiO_2 y rutilo- $\text{IrO}_2(110)$ mediante simulaciones computacionales teniendo como base la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, del inglés *Density Functional Theory*) para caracterizar el complejo de adsorción DA-óxido, determinando la geometría, termodinámica y estructura electrónica, contribuyendo así al desarrollo de dispositivos más eficientes con potencial aplicación en energías renovables, catálisis heterogénea y la industria farmacológica.

El reporte de esta investigación se realiza en cuatro capítulos; en el primero se aborda la revisión bibliográfica que plantea los fundamentos teóricos, en el segundo capítulo se explica la metodología llevada a cabo en los cálculos DFT, en el tercer capítulo se presenta los resultados obtenidos en las simulaciones y la discusión de los mismos con base en la literatura experta y finalmente, se plantean las conclusiones y recomendaciones fruto de la investigación.

Capítulo uno

Marco teórico

1.1 Fotocatálisis

De acuerdo con la IUPAC la fotocatálisis se refiere a la modificación en la velocidad de una reacción química debido a la acción de los rayos ultravioleta visibles o radiación infrarroja en presencia de un material fotocatalizador que absorbe la luz, e implica la transformación química de los participantes en la reacción (Larhed & Olofsson, 2006). Se trata de una reacción fotoquímica que convierte la energía solar en energía química, una transformación mimética de la fotosíntesis. En general, la fotocatálisis abarca tres conversiones fotoquímicas: las divisiones fotocatalítica del agua, la destrucción de contaminantes orgánicos y la síntesis de compuestos (Ameta et al., 2018; Ohtani, 2010). Teniendo en cuenta el estado físico de las sustancias que intervienen en la fotocatálisis, esta se puede categorizar en:

- **Fotocatálisis Homogénea:** Se denomina de esta manera, cuando el reactante y el fotocatalizador se encuentran en la misma fase ya sea, por ejemplo, sólido, líquido o gas.
- **Fotocatálisis Heterogénea:** Por el contrario, se denomina fotocatálisis heterogénea cuando el reactante y el fotocatalizador se encuentran en fase diferente (Yang & Wang, 2018).

La importancia de la fotocatálisis radica en la diversidad de usos que puede atribuírsele, actualmente las aplicaciones más extendidos para los fotocatalizadores son: antiincrustantes, antiempañantes, para conservación y almacenamiento de energía, desodorización, esterilización, autolimpieza, purificación de aire, agua y suelos, tratamiento de aguas residuales, sensibilizadores de los procesos fotoredox, la mineralización completa

de algunos contaminantes orgánicos como aromáticos, halohidrocarburos, insecticidas, pesticidas, tintes y tensioactivos (Rodriguez et al., 2005; Swaminathan, 2018).

1.1.1 Fotocatalizadores

Un fotocatalizador es un material que absorbe la luz y actúa como catalizador de la reacción química. A diferencia de la catálisis heterogénea, en donde la activación del catalizador es térmica, en la fotocatalisis, el catalizador se activa por la absorción de un fotón. Tradicionalmente, se consideran fotocatalizadores a los materiales semiconductores, especialmente los óxidos de metales ya sean binarios, ternarios o cuaternarios, debido a que por sus propiedades electrónicas tienen la capacidad para formar portadores de carga cuando se exponen a la luz. Los óxidos más utilizados son: TiO_2 , ZnO , CdS , WO_3 , ZnS y óxidos de hierro (Liang-Nian et al., 2016). Para que un material sea considerado un buen fotocatalizador debe absorber la luz radiante (visible o UV), debe ser abundante en la naturaleza, de fácil asequibilidad y bajo coste económico, estabilidad frente a la corrosión, alta actividad y baja toxicidad (Yang & Wang, 2018).

1.1.2 Proceso Fotocatalítico

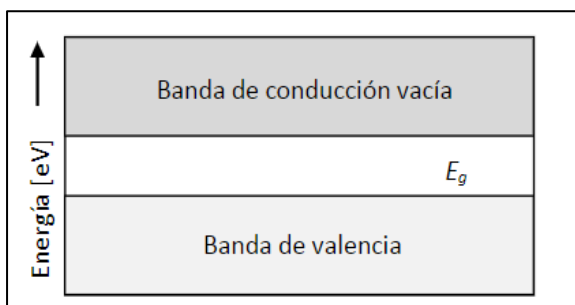
Antes de discutir el proceso fotocatalítico como tal, conviene revisar brevemente los conceptos de bandas de valencia, bandas de conducción y banda prohibida. De acuerdo a la Teoría de Bandas en sólidos:

Considerando el principio de Pauli, los electrones se distribuyen desde los niveles más bajos de energía, de manera que, en los niveles más externos se encuentran los electrones que pueden participar en una reacción química. En un sólido, los orbitales moleculares externos están deslocalizados y son bastante cercanos energéticamente, esto hace que se solapen y formen bandas energéticas donde van a circular los electrones. La banda donde se localizan los electrones y pueden ser excitados por un potencial eléctrico externo, se denomina banda de valencia (B_v) y tiene la mayor cantidad de energía (E_v), por el contrario la banda desocupada y de menor energía (E_c) se conoce como banda de

conducción (B_c) (Yang & Wang, 2018). La diferencia o brecha energética entre estas dos bandas se designa como banda prohibida o *band gap* (B_g) donde los electrones no se pueden localizar por falta de estados de energía (Figura 1). La B_v se relaciona con el orbital HOMO (highest occupied molecular orbital), mientras que la B_c se relaciona con el orbital LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) (Ameta et al., 2018; Rodriguez et al., 2005).

Figura 1

Teoría de bandas

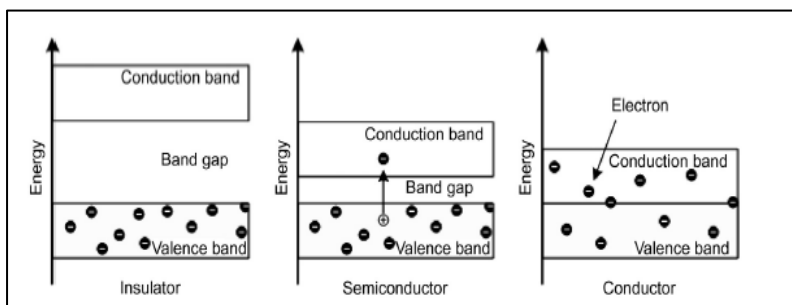


Nota. Adaptado de Ameta et al.(2018)

Entre más grande sea la banda prohibida menor será la capacidad de conducción del sólido, es decir, de este valor depende las características electrónicas del material: cuando es superior a 4 eV se trata de un material dieléctrico, si el valor es cercano o igual a cero será un conductor y los valores intermedios corresponden a los semiconductores (M. Khan et al., 2015), como se muestra en la Figura 2.

Figura 2

Características Electrónicas de materiales.



Nota. Adaptado de Khan et al.(2015)

El proceso fotocatalítico, inicia cuando el material semiconductor absorbe un fotón de igual o mayor energía que la magnitud de su banda prohibida, haciendo que un electrón de la B_v gane energía y se desplace de la B_v a la B_c , donde se mueve libremente formando una especie de nube electrónica. Se debe considerar que la energía que absorbe el electrón debe ser mayor a la energía de su banda prohibida, caso contrario nunca se logrará la promoción del electrón, en este hecho, radica la importancia de que los semiconductores no posean una banda prohibida muy amplia (Ameta et al., 2018; Swaminathan, 2018).

A temperatura de 0K, la B_v de los semiconductores está completamente llena y no existe conducción, cuando los electrones de valencia absorben suficiente energía, pueden desplazarse a la B_c , dejando en ella un espacio vacío denominado hueco (h^+) que tiene carga positiva como respuesta a la pérdida de electrones, a su vez este movimiento genera portadores de carga contraria en la B_c (e^-) generando los llamados pares electrón hueco (e^-/h^+) que son los que actúan como agentes reductores u oxidantes frente a grupos superficiales o moléculas absorbidas sobre la superficie del semiconductor (Yang & Wang, 2018).

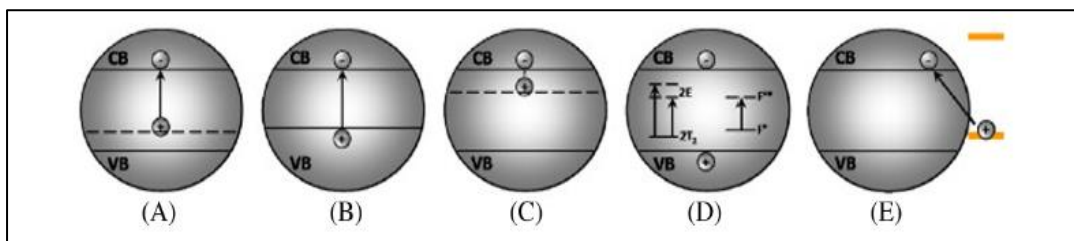
Como se detalla, el proceso fotocatalítico proporciona un entorno tanto de oxidación como de reducción o incluso ambos procesos de manera simultánea; el camino a seguir está en función de las posiciones relativas de la conducción y bandas de valencia del semiconductor y los niveles redox del sustrato de la siguiente manera: El sustrato se reduce cuando el nivel redox del mismo es menor que la B_c del semiconductor, se produce oxidación del sustrato cuando el nivel redox del este es superior a la B_v del semiconductor. No se genera oxidación ni reducción, cuando el nivel redox del sustrato es superior que la B_c y más bajo que la B_v del semiconductor. Por último se produce tanto la reducción como la oxidación del sustrato cuando el nivel redox del sustrato es más bajo que la B_c y más alto que la B_v (Ameta et al., 2018; Larhed & Olofsson, 2006)

Los semiconductores pueden clasificarse en: extrínsecos e intrínsecos. Los primeros, también llamados elementales, son semiconductores de alta pureza que no se afectan su conductividad por la presencia de otros átomos en su superficie. Por otra parte, un semiconductor extrínseco, contienen cierta proporción (entre 100 a 1000 ppm) de átomos impureza adicionados a la red cristalina que los conforma, afectando notablemente las características de conductividad del material (Kawasaki & Makino, 2005; Swaminathan, 2018).

Actualmente, con el objetivo de mejorar la actividad catalítica de los semiconductores y aprovechar la luz solar, se han desarrollado numerosas técnicas, entre las que destacan: dopaje con metal o no metal, codopaje con diversas combinaciones de materiales de donantes y aceptores, fotocatalizadores de acoplamiento, sensibilización y sustitución. En general, estas técnicas están basadas en cuatro estrategias: formación de un estado localizado justo por encima de la B_v , uso de semiconductores con banda prohibida baja, formación de un estado localizado justo debajo de la B_c , por formación del centro de color en la banda prohibida y por modificación de la superficie (Figura 3) (Ohtani, 2010; Tokode et al., 2016)

Figura 3

(A) Estados localizados por encima de la B_v . (B) Semiconductor con B_g reducida. (C) estados localizados debajo de la B_c . (D) Centros de color formados en B_g y (E) Modificación de superficie.



Nota. Adaptado de Ohtani,.(2010)

1.1.3 Sensibilización de semiconductores

La sensibilización con colorantes también es un método eficaz para mejorar el rendimiento de fotocatalizadores y celdas solares, se conoce como sensibilización al acto de adsorber la superficie de un semiconductor ya sea por quimisorción o fisorción con sustancias sensibilizadoras de origen orgánico o inorgánico. Dada la capacidad de absorción de luz visible de los colorantes, en presencia de esta, tintes o complejos pueden inyectar electrones desde el HOMO hacia la B_c del semiconductor para desencadenar una reacción catalítica ya que los sensibilizadores actúan a manera de antenas que absorben luz y la transfiere al semiconductor. La sensibilización facilita la tasa de excitación y propaga la absorción de luz desde la región UV a la luz visible además de mejorar la separación entre electrones y huecos conduciendo a un mayor rendimiento fotocatalítico.

Si bien el colorante por excelencia ha sido el complejo de rutenio, debido a que su estado excitado tiene un tiempo de vida más larga y su estado oxidado es químicamente estable, actualmente se prefiere utilizar colorantes orgánicos dentro de los cuales se describen las cumarinas, indolines y triarilaminas y el reciente interés por los compuestos derivados de catecolaminas (Boschloo et al., 2006; Reginato et al., 2020; Zou et al., 2018).

1.1.4 Dióxido de titanio

El Dióxido de Titanio, TiO_2 , óxido de titanio (IV) o Titania, es un material con aplicaciones en diversos campos. Tradicionalmente se lo ha utilizado como pigmento, excipiente, fotoprotector, fotovoltaica y superficies autolimpiantes. Además, existe un creciente interés por este material debido a sus generosas características como fotocatalizador con aplicaciones ambientales y energéticas puesto que posee una fotoactividad altamente eficiente, gran estabilidad e inocuidad.

Sin embargo, la titania presenta algunos inconvenientes que dificultan su uso como fotocatalizador (La et al., 2007). En primer lugar, el TiO_2 posee una energía de banda prohibida de 3.2 eV que restringe la absorción de la luz solar y queda limitado al espectro

UV, lo que significa que únicamente la luz UV puede crear los pares electrones y huecos para iniciar el proceso fotocatalítico. Segundo, en las estructuras de TiO_2 , cohabitan los electrones y los huecos fotogenerados por lo que la probabilidad de recombinación de estos es alta; este particular genera tasas bajas de las transformaciones químicas deseadas con respecto a la energía luminosa absorbida. Por último, el dióxido de titanio no es poroso y tiene una superficie polar por lo que presenta una baja capacidad de absorción de contaminantes orgánicos no polares. Las investigaciones, por lo tanto, van dirigidas a superar dichos inconvenientes, cuya meta es ampliar la longitud de onda de fotoactivación de TiO_2 a la región visible del espectro para aumentar el uso de energía solar, e impedir la recombinación del par electrón/hueco permitiendo una mayor difusión de portadores de carga hacia la superficie.

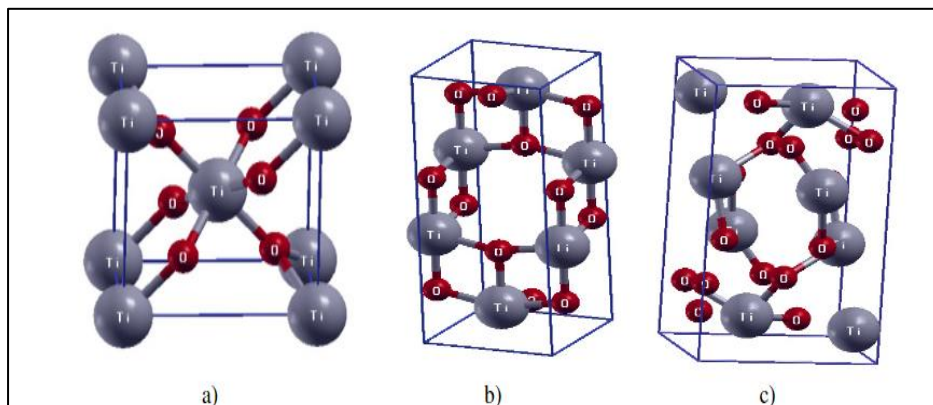
1.1.5 Dióxido de Iridio

El Dióxido de iridio, IrO_2 es un óxido metálico conocido por ser uno de los mejores electrocatalizadores para la oxidación del agua, su actividad además se extiende a la fotocatalisis. Se sabe que el IrO_2 tiene excelentes actividades electrocatalíticas para la reacción de evolución de oxígeno (REA) en baterías o electrólisis de agua siendo el único estable en condiciones ácidas (Kalisman et al., 2016; Pfeifer et al., 2016b).

La actividad fotocatalítica del TiO_2 obedece a su fase. El material puede presentarse en tres fases cristalinas: anatasa, rutilo y brookita (Figura 4). La fase anatasa es metaestable y presenta mayor actividad fotocatalítica con respecto a las demás, la fase rutilo es químicamente más estable, aunque muestra menor actividad de fotocatalisis. La mezcla de fases anatasa y rutilo muestra actividad más alta en comparación con las fases anatasa y rutilo puras y recientemente se ha descubierto que la brookita tiene excelentes actividades fotocatalíticas, comparables con las de la anatasa (S. Khan et al., 2020; Z. Li et al., 2014).

Figura 4

Celdas primitivas de (a) rutilo- celdas tetragonal simple, (b) anatasa- tetragonal centrada en el cuerpo y (c) brookita- ortorrómbico.



Nota. Adaptado de Pacheco, et al. (2017)

Es considerado un material que posee buena actividad catalítica comparado con otros catalizadores. Recientemente se ha informado sobre nanopartículas de IrO_2 que tienen capacidad de fotocatalizador, especialmente en los procesos de división del agua bajo irradiación UV por medio de la excitación de la banda O- p a la banda Ir- d (La et al., 2007).

1.2 Fundamentos teórico-cuánticos

1.2.1 Química computacional

La Química Computacional es la evolución de la Química Teórica, permite la explicación de planteamientos químicos con el apoyo de un paquete computacional especializado y un computador. Esta rama fue reconocida como un campo de estudio alrededor de 1998 gracias al auge tecnológico.

La metodología de la Química computacional se respalda en modelos matemáticos altamente complejos y confiables permitiendo comprender la Química en niveles atómico-moleculares para crear soluciones a nivel macromolecular (Levine, 2001). Aspectos como: arreglos geométricos de los átomos que corresponden a moléculas estables y a estados de transición, energías relativas de varias moléculas, propiedades químicas, propiedades

espectroscópicas, propiedades termoquímicas y velocidad de reacción, entre otros, pueden realizarse con el apoyo de las teorías en los que se fundamenta la Química Computacional. Esta herramienta computacional es muy útil especialmente cuando la investigación de laboratorio es inapropiada, impracticable o imposible, debido a las condiciones extremas de dichos experimentos (altas temperaturas, condiciones de vacío, etc.), o bien a los altos costo de experimentación (Hofmann & Schaefer, 2003). Todos estos aspectos, convierten al Análisis Computacional en una opción segura para la investigación y desarrollo científico, es así que se utiliza ampliamente en el desarrollo de fármacos, terapias especializadas, diseño de catalizadores, nanotecnología, propiedades de los sólidos etc., generando un alto impacto socioeconómico.

De acuerdo con Valles (2014) actualmente, se han desarrollado diversos métodos de cálculo (Tabla 1) mediante los cuales se puede realizar el análisis computacional. La elección del método adecuado depende en gran medida del tamaño del modelo, de la naturaleza de la molécula y de la información y parámetros que se conocen de la misma (Lewars & Lewars, 2011; Valles et al., 2014).

Tabla 1

Comparación de los métodos de cálculo más utilizados en Química computacional

Método	Fundamento	Rango (átomos)	Ventajas	Desventajas
Mecánica molecular	Potenciales de interacción y física clásica.	1-10 ⁵	Necesita poca potencia del ordenador. Eficiente en fases condensadas	Limitada por el potencial del cálculo seleccionado, requiere datos experimentales
Ab initio	Ecuación de Schrödinger y función de onda, utiliza	1-10 ²	La exactitud y precisión son controlables, no requiere	Pesados, los métodos más avanzados son en

	matemáticas complejas.		parámetros experimentales	extremo complicados de usar
DFT	Teorema de Kohn-Sham y densidad electrónica	1-10 ³	Aplicación más limitada	Exceso de métodos. No existe pautas para mejorar los resultados
Semiempíricos	Ecuación de Schrödinger y función de onda o Teorema de Kohn-Sham y densidad electrónica	1-10 ⁴	Rápidos, de fácil uso, altamente fiable en moléculas orgánicas, utiliza aproximaciones	Errores no sistemáticos. Escasa fiabilidad en moléculas con metales y especies inestables, necesita datos experimentales.

Nota: Adaptado de Valles (2014)

De manera general, las dos tendencias principales que apoyan los cálculos computacionales son la Mecánica Cuántica y la Mecánica Clásica o Mecánica Molecular. La Mecánica Cuántica se rige a la ecuación de Schrödinger que esencialmente sugiere como calcular la función de onda de un sistema y permite determinar todas sus propiedades como su energía o su distribución en el espacio (Hammer & Nørskov, 2000; Hofmann & Schaefer, 2003).

1.2.1.1 Ecuación de Schrödinger. Mediante esta ecuación se puede analizar el comportamiento de los electrones aislados y también su participación en la formación de enlaces moleculares o enlaces químicos teniendo en cuenta de manera unificada el comportamiento corpuscular y ondulatorio de la materia (Sholl & Steckel, 2009). La ecuación de Schrödinger es especialmente útil para el cálculo de la energía y otras propiedades de sistemas atómicos. (Zinola, 2010). La forma de la ecuación fundamental de Schrödinger (independiente del tiempo) se plantea como:

$$H\psi = E\psi \quad (2.1)$$

Donde:

ψ = función de onda del sistema

E = energía de la partícula

H = operador Hamiltoniano

El operador Hamiltoniano comprende las energías cinéticas (T) y potencial (V) de la partícula:

$$H = T + V \quad (2.2)$$

Debido a que, en un sistema de varias partículas, ψ es función de las posiciones de todos los electrones y núcleos que conforman la molécula, la energía cinética total es el resultado de la sumatoria de las energías cinéticas de todas las k partículas del sistema, por lo que T y V quedan definidos como:

$$T = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \sum_k \frac{1}{m_k} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \right) \quad (2.3)$$

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[-\sum_i \sum_I \left(\frac{Z_I e^2}{r_{iI}} \right) + \sum_i \sum_{j < i} \left(\frac{e^2}{r_{ij}} \right) + \sum_I \sum_{J < I} \left(\frac{Z_I Z_J e^2}{R_{IJ}} \right) \right] \quad (2.4)$$

La energía potencial es el resultado de la repulsión y atracción eléctrica entre los electrones cuya carga es $-e$ y los núcleos con carga Ze , donde Z es el número atómico, m es la masa del electrón y ϵ_0 es la permisividad en el vacío. Es importante notar que V está compuesto por tres términos diferentes, el primero indica la atracción entre electrón-núcleo, el segundo la repulsión electrón-electrón, y el tercero la repulsión núcleo-núcleo (Dixon et al., 2012; Perdew et al., 2005).

Para calcular la energía de una molécula con k partículas, considerando tanto los electrones como los núcleos atómicos, el operador Hamiltoniano se puede descomponer en varios términos de energía que incluyan la repulsión y atracción de las diferentes partículas del sistema:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_k \frac{1}{m_k} \nabla_k^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_k \sum_{l>k} \left(\frac{Z_k Z_l e^2}{r_{kl}} \right) - \sum_k \sum_i \left(\frac{Z_k e^2}{r_{ik}} \right) + \sum_i \sum_{i>j} \left(\frac{e^2}{r_{ij}} \right) \quad (2.5)$$

Energía cinética de los núcleos	Energía cinética de los electrones	Energía de repulsión de núcleos	Energía de atracción electrones -núcleos	Energía de repulsión de electrones
--	---	---	--	--

Donde k y l se refieren a los núcleos, i y j a los electrones, r a las distancias entre partículas y Z a los números atómicos. Sin embargo, esta ecuación únicamente tiene solución exacta para sistemas sencillos (mono electrónicos) como por ejemplo el átomo de hidrógeno, en cambio para sistemas complejos (poli electrónicos) la ecuación llega a niveles demasiado complejos que es imposible su resolución; por lo tanto, para simplificar la ecuación de Schrödinger y permitir el cálculo de la energía en sistemas complejos, se utilizan algunas aproximaciones (Sholl & Steckel, 2009).

La primera aproximación es la de **Born-Oppenheimer** que propone la separación del movimiento nuclear del movimiento electrónico en un sistema molecular; esto fundamentalmente debido a la diferencia de masas entre los electrones y protones (por ende los núcleos), de esta manera, los electrones al tener una masa considerablemente inferior a la de los núcleos se mueven a grandes velocidades y los núcleos se mantienen estacionarios, por lo tanto la energía cinética de los núcleos es despreciable, así el Hamiltoniano para un sistema molecular puede expresarse como:

$$H = T^{electrón}(r) + V^{núcleo-electrón}(R, r) + V^{electrón}(r) + V^{núcleo}(R, r) \quad (2.6)$$

A partir de esta aproximación se debe obtener el Hamiltoniano electrónico que describe el movimiento de los electrones en un campo externo generado por los núcleos:

$$H^{electrón} \psi^{electrón}(R, r) = E^{electrón}(R) \psi^{electrón}(R, r) \quad (2.7)$$

Donde $\psi^{electrón}$ depende únicamente de las posiciones de los núcleos atómicos y $E^{electrón}$ es la energía electrónica asociada al estado descrito por $\psi^{electrón}$.

A pesar de que se ha removido el término cinético del núcleo e ignorado las interacciones magnéticas, aún no es posible encontrar la solución exacta a la ecuación de Schrödinger para un sistema poli electrónico debido a que se debe considerar las interacciones instantáneas de los electrones entre sí causada por la interacción Coulómbica entre sus cargas. Además, estas interacciones no son independientes entre sí, están correlacionadas. Por lo tanto, se usan aproximaciones. (Geerlings et al., 2003; Jecko, 2014; Sholl & Steckel, 2009).

Los métodos de estructura electrónica para sistemas poli electrónicos dentro de mecánica cuántica que pretenden resolver la ecuación de Schrödinger con algún nivel de aproximación pueden ser agrupados en dos categorías amplias:

1. **Métodos de Hartree-Fock (HF):** La energía y propiedades de un sistema son calculados a partir de la función de onda. La mayor desventaja de este método es la omisión de correlación de electrones lo que limita su participación en estudios de estado sólido (H. S. Yu et al., 2016).
2. **La Teoría Funcional de la Densidad:** Para el cálculo de energía y propiedades de un sistema se emplea la densidad electrónica en lugar de la función de onda, considerando que la energía electrónica del sistema pasa a ser un funcional de la densidad. Actualmente, es ampliamente utilizada en casi todas las ramas del modelado molecular y de la ciencia de los materiales (Dixon et al., 2012).

1.2.2 Teoría Funcional de la Densidad

La DFT constituye el método más popular en mecánica cuántica, especialmente en la física del estado sólido. Este método propone que la energía del estado fundamental de un sistema electrónico está únicamente definida por su densidad electrónica; de esta manera, para resolver la ecuación de Schrödinger, se pasa por alto el cálculo de la función de onda reemplazando esta por la energía electrónica del estado fundamental como un

funcional de la densidad electrónica (Geerlings et al., 2003; H. S. Yu et al., 2016; Zinola, 2010).

En 1964, Hohenberg y Kohn postularon dos teoremas que constituyen la base del desarrollo de la DFT. El primero de estos indica que, para moléculas con un estado basal no degenerado, el potencial externo es un funcional único de la densidad existiendo una relación uno a uno entre estas dos observables. De acuerdo con el primer teorema, la densidad del estado basal que es derivada a partir de una función de onda, puede determinar todas las propiedades de un sistema.

El segundo teorema de Hohenberg y Kohn, también conocido como teorema variacional de Hohenberg y Kohn, prueba que la densidad del estado basal $\rho_0(r)$ coincide con la densidad del estado mínimo de energía obedeciendo al principio variacional, es decir, la densidad electrónica del estado basal es aquella que minimiza al funcional de energía (Sholl & Steckel, 2009).

Una manera de implementar en forma práctica los teoremas de Hohenberg y Kohn es a través del formalismo de Kohn–Sham (K-S). (Jecko, 2014; H. S. Yu et al., 2016). De acuerdo con este formalismo, la energía de un sistema poli electrónico puede ser expresado en términos de orbitales mono-electrónicos, $\psi_i^{KS}(r)$.

$$E[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{1}{2}\sum_i \psi_i^{KS*} \nabla^2 \psi_i^{KS} dr + \int V(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (2.8)$$

Donde el primer término indica las energías cinéticas de los electrones, el segundo hace referencia a las interacciones coulómbicas entre los electrones y los núcleos y el tercero trata de las interacciones de Coulomb entre pares de electrones. Todos estos términos son conocidos. El cuarto termino es el funcional de intercambio y correlación el cual incluye todos los efectos mecano cuánticos que no están incluidos en los tres primeros.

Los orbitales de K-S se calculan resolviendo la ecuación:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(r) + V_H(r) + V_{xc}(r)\right]\psi_i^{KS}(r) = \varepsilon_i^{KS}\psi_i^{KS}(r) \quad (2.9)$$

Donde ε_i^{KS} es la energía de los orbitales de K-S. Se tiene 3 potenciales: V , V_H y V_{xc} , el potencial V se refiere a la interacción entre un electrón y los núcleos atómicos, V_H o potencial Hartree describe la repulsión de Coulomb entre un solo electrón y el electrón total densidad determinado por todos los electrones del sistema y V_{xc} se define como una derivada funcional de la energía de correlación de intercambio. Estos efectos descritos en el cuarto termino en la ecuación 2.9 son cruciales en química: los enlaces covalentes resultan de las interacciones de intercambio, y las fuerzas de dispersión resultan de los efectos de correlación. Sin embargo, la forma exacta de este funcional es simplemente desconocida. Por lo tanto, es necesario usar aproximaciones. (Levine, 2001; H. S. Yu et al., 2016)

1.2.3 Visión General de Funcionales de intercambio y correlación

A pesar de que el teorema de K-S es exacto, hasta el momento el funcional de intercambio y correlación es desconocido, por lo que en la práctica es necesario el uso de aproximaciones para determinar la energía de correlación e intercambio. En Química Computacional, es común emplear el término local, semi-local y no-local para referirse a propiedades que pueden ser determinadas en un punto, a una distancia infinitesimal de un punto, y a una distancia finita de un punto. (S. Kurth, J. P. Perdew and P. Blaha, Int. J. Quantum Chem., 1999, 75, 889–909). Basado en estas definiciones tenemos funcionales locales (representados por funcionales LDA), funcionales semi-locales (GGA) y funcionales no-locales (comúnmente referidos como funcionales vdW-DF) (Geerlings et al., 2003; Perdew, 2003).

- **Aproximación de Densidad Local (LDA)**

Este funcional supone que, en cada punto, la energía de intercambio y correlación depende únicamente de la densidad de ese punto. Esta aproximación se fundamenta en suponer que la densidad es equivalente a la del modelo Jellium (gas de electrones neutro e

ideal), del cual se conoce el funcional de intercambio y correlación (Hofmann & Schaefer, 2003), de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$E_{Exc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(r) [\rho(r)] dr \quad (2.10)$$

Sin embargo, el término $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ puede ser separado en dos contribuciones:

$$\varepsilon_{xc}[\rho(r)] = \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)] \quad (2.11)$$

La energía de intercambio de un gas uniforme de electrones viene dada por la fórmula de Dirac:

$$E_x^{LDA}(\rho) = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(r) dr \quad (2.12)$$

Para sistemas abiertos con uno o más electrones desapareados, se utiliza el funcional conocido como aproximación local de la densidad de espín (LSDA); no obstante, dado que las funciones LDA y LSDA son matemáticamente equivalentes los dos funcionales se utilizan indistintamente (Zinola, 2010).

- **Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA)**

En un sistema molecular, el modelo de gas uniforme de electrones constituye una referencia muy simplificada. El funcional GGA es una aproximación semilocal, ya que considera que la densidad electrónica en un sistema molecular no es homogénea por lo tanto es necesario introducir el gradiente de la densidad en el funcional de intercambio y correlación ya que este no depende únicamente de la densidad (Lin et al., 2019):

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int f(\rho(r), \nabla\rho(r)) dr \quad (2.13)$$

La incorporación de estas correcciones origina la existencia de varios funcionales, de los cuales los más utilizados son los reportados por Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE), el de Perdew y Wang (PW91) y el de Lee, Yang y Par (LYP). Si bien, el funcional GGA muestra

mejores resultados en comparación con el funciona LDA, de manera especial para geometrías moleculares y energías del estado fundamental, para otras propiedades esta mejora no es significativa. Por otra parte, un defecto notable de este funcional es la sobreestimación de distancias de enlace (H. S. Yu et al., 2016).

Las dos familias de funcionales, LDA y GGA, son las más populares y por tanto ampliamente usados en el estudio computacional de materiales. Sin embargo, no proveen una correcta descripción de las interacciones de dispersión, las cuales son cruciales en sistemas como el grafito o la fisorción de moléculas en sólidos.

- **Inclusión de dispersión en funcionales de intercambio y correlación**

La DFT clásica no considera la correlación por lo tanto no tiene en cuenta las interacciones de dispersión o de van der Waals (vdW) dentro de las cuales se incluye las fuerzas moleculares de Keesom (dos dipolos permanentes), fuerza de Debye (un dipolo permanente y un dipolo inducido correspondiente) y fuerza de dispersión de London (dos dipolos inducidos instantáneamente)(Berland et al., 2015).

Se conoce la presencia de fuerzas vdW en sistemas orgánicos, inorgánicos, poliméricos y bioinorgánicos. Ventajosamente, se ha demostrado que las simulaciones computacionales con el funcional vdW-DF son completamente precisas y eficientes para incluir todos los detalles de las interacciones de dispersión que juegan un papel fundamental, incluso en sistemas que convencionalmente se pensaba que estaban dominados por enlaces iónicos o covalentes. Para solventar este pendiente es necesario incluir modelos e interpretaciones asintóticos razonables de $-1/R^6$ para la interacción de partículas en la fase gaseosa(Berland et al., 2015; Hyldgaard et al., 2020).

Una manera práctica de lograr esta inclusión es añadiendo un término de energía adicional a la energía total calculada para explicar la atracción de largo alcance faltante, así:

$$E_{total} = E_{DFT} + E_{disp} \quad (2.14)$$

La E_{DFT} es la energía calculada con un determinado funcional de intercambio y correlación y E_{disp} puede ser expresado como:

$$E_{disp} = -\sum_{A,B} \frac{C_6^{AB}}{R_{AB}^6} \quad (2.15)$$

Donde:

C_6^{AB} = Coeficiente de dispersión dependiente de los pares elementales A y B

R_{AB}^6 = Distancia entre los dos núcleos.

Este enfoque es aditivo por pares y puede por tanto ser calculado como una suma de todos los pares de átomos A y B. Los coeficientes son tabulados empíricamente de datos experimentales como potenciales de ionización y polarizabilidad. Estos métodos se los conoce popularmente como DFT-D.

Existen otros métodos que no requieren ser parametrizados con datos experimentales, sino más bien las interacciones vdW son obtenidas directamente de la densidad electrónica. Estos métodos se los conoce como funcionales no locales y son comúnmente abreviados como vdW-DF.

Dion et al. en 2004 propuso el primer funcional no local, el cual obtiene la energía de correlación e intercambio con la siguiente ecuación:

$$E_{xc}[\rho(r)] = E_x^{GGA}[\rho(r)] + E_{lc}^{LDA}[\rho(r)] + E_{nlc}[\rho(r)] \quad (2.16)$$

Donde:

$E_{xc}[\rho(r)]$ = Energía de intercambio con un método GGA

$E_{lc}^{LDA}[\rho(r)]$ = Energía de correlación local obtenida con LDA

$E_{nlc}[\rho(r)]$ = Energía de correlación no local y se lo obtiene a través de:

$$E_{nlc}[\rho(r)] = \iint dr dr' \rho(r) \varphi(r, r') \rho(r') \quad (2.17)$$

Esta es una integral doble en la que $\varphi(r, r')$ es un término análogo a la interacción clásica de Coulomb, pero tiene un comportamiento asintótico.

El primer término en la ecuación 2.17 fue propuesto con el funcional revPBE (E. Lewars, 2011) pero este sobreestima enlaces intermoleculares y predice energía de interacción erróneas para muchos sistemas. Afortunadamente, la ecuación 2.17 deja la posibilidad de escoger otros funcionales de intercambio como la serie “opt” (optPBE, optB88, optB86b) que figuran en este estudio. (Dion et al., 2005; Nabok et al., 2011).

1.2.4 Procesos Iterativos para resolver la ecuación de K-S

Cuando se requiere resolver la ecuación de K-S para cálculos DFT, se encuentra con un círculo de repetición que hace necesario el uso de procesos iterativos ya que la resolución de la ecuación demanda conocer el potencial de H-F lo que a su vez requiere saber la densidad electrónica, para calcular la densidad electrónica se necesita conocer los orbitales de K-S y esta solución necesita el dato de las ecuaciones de K-S, para resolver este particular. Los paquetes computacionales, emplean el algoritmo:

1. Construcción del potencial externo definido por los números atómicos y las posiciones iónicas.
2. Selección de una energía de corte para el conjunto base de ondas planas
3. Selección de una densidad de prueba $\rho(r)$
4. Cálculo del potencial de Hartree y el potencial de intercambio y correlación
5. Resolución de la Ecuación de K-S por diagonalización de H_{K+G}
6. Cálculo de la densidad $\rho(r)$ definida por la función de onda individual
7. Comparación del valor de la densidad calculada con el valor de la densidad de prueba, si los dos valores coinciden significa que este es el estado fundamental y se debe proceder a calcular la energía total, caso contrario se retorna al punto 3,

variando el valor de la densidad de prueba y el proceso debe repetirse a partir de ese punto (Lin et al., 2013; Ontaneda, 2018).

1.2.5 Parámetros de cálculos con códigos DFT que emplean Pseudopotenciales y Ondas Planas

1.2.5.1 Espacio recíproco y malla de puntos k. Debido a que, en un sólido, las funciones de onda electrónicas se extienden por toda la red del cristal, el número de electrones no interactuantes es infinito al igual que la expansión de los orbitales K-S lo que hace que la aplicación de las ecuaciones K-S sea inviable. Ventajosamente, las propiedades de los sólidos pueden ser descritas de manera simplificada, teniendo en cuenta su periodicidad en el espacio, de esta manera el cristal puede ser definido por su porción más pequeña: la celda unitaria (Hammer & Nørskov, 2000).

Se plantea así, la reducción del estudio de un sistema con elevado número de electrones a una celda unitaria simple con un número finito de electrones mediante el teorema de Bloch el cual establece que la solución de la ecuación de Schrödinger para una partícula (ecuaciones K-S) en presencia de un potencial periódico debe ser expresado como (Sholl & Steckel, 2009):

$$\psi_i(r) = e^{ik \cdot r} f_i(r) \quad (2.18)$$

Donde:

$\psi_i(r)$ = orbitales de K – S

$e^{ik \cdot r}$ = Ondas planas

$f_i(r)$ = Función periódica igual a la periodicidad del sólido

En $e^{ik \cdot r}$ los vectores de la onda r del electrón definen el espacio real mientras que los vectores k definen el espacio k o espacio recíproco. En el espacio real, la posición de los

átomos se basa en los vectores de red a_1 , a_2 y a_3 a lo largo de la red de Bravais ($r = n_1a_1 + n_2a_2 + n_3a_3$) donde n_i son números enteros. En correspondencia, en el espacio recíproco los vectores reticulares son puntos definidos dentro de la primera zona de Brillouin (BZ) que compone el conjunto de puntos más próximo al origen en el espacio recíproco que cualquier otro punto de la red recíproca (Kratzer & Neugebauer, 2019). En este caso los vectores reticulares se definen como b_1 , b_2 y b_3 ($\mathbf{k} = k_1b_1 + k_2b_2 + k_3b_3$) donde k_i son números enteros y b_i se definen como:

$$b_1 = 2\pi \frac{a_2 * a_3}{a_1(a_2 * a_3)}$$

$$b_2 = 2\pi \frac{a_3 * a_1}{a_1(a_2 * a_3)}$$

(2.19)

$$b_3 = 2\pi \frac{a_1 * a_2}{a_1(a_2 * a_3)}$$

La zona BZ constituye la celda unitaria del cristal en el espacio recíproco, $a_1(a_2 * a_3)$ representa el volumen de la celda unitaria y puede expresarse como Ω . El volumen de BZ y el volumen de la celda primitiva en el espacio directo (definido por la construcción de Wigner-Seitz Ω_{cell}) se relacionan mediante:

$$\Omega_{BZ} = \frac{(2\pi)^3}{\Omega_{cell}} \quad (2.20)$$

Al sustituir esta última ecuación en las ecuaciones de K-S, se establecen un nuevo grupo de ecuaciones para k donde cada electrón ocupa un estado electrónico con vector de onda definido (k) lo que permite que un número infinito de electrones en los sistemas sólidos se reduzca a un número finito de bandas electrónicas para un número infinito

de puntos-k dentro de la celda unitaria recíproca (Geerlings et al., 2003; Kratzer & Neugebauer, 2019).

En la práctica, para determinar el estado fundamental de los sólidos, se deberá desarrollar una serie de integrales dentro de BZ, dado que, las funciones de onda electrónicas en pequeñas regiones del espacio recíproco en torno a un punto-k son casi idénticas, en la práctica se pueden representar mediante la función de onda asociada a dicho punto-k, por lo que se requiere un número determinado de puntos k de acuerdo con la geometría del compuesto. Por lo general estos puntos se escogen (muestreo de BZ) utilizando el modelo matemático Monkhorst-Pack, donde se debe especificar una densidad de cuadrícula de $M \times M \times M$, siendo M el número de puntos \mathbf{k} en cada dirección en el espacio recíproco, lo que se conoce como malla de puntos k (*k point mesh*) (Hofmann & Schaefer, 2003; Kratzer & Neugebauer, 2019; Lin et al., 2013).

1.2.5.2 Energía de corte y Ondas planas. Para resolver numéricamente la ecuación de K-S es necesario que los orbitales K-S sean expandidos a una serie de bases bien definidas, de las cuales, la base de ondas planas (PW del inglés *Plane Waves*) es la más sencilla, estas ondas son funciones matemáticas sencillas que forman un conjunto completo no basado en átomos. Las PW pueden ser fácilmente controladas mediante la energía de corte del término cinético (E_{cut}) (Blöchl et al., 2005).

Usando el conjunto de bases PW se puede expandir el orbital K-S $\phi_i(k, r)$ de acuerdo con:

$$\phi_i(k, r) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \cdot u_i(k, r) = \frac{1}{\Omega} \sum_G c_{i, \mathbf{k}+\mathbf{G}} \cdot e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \cdot e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \frac{1}{\Omega} \sum_G c_{i, \mathbf{k}+\mathbf{G}} \cdot e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (2.21)$$

Para lograr la solución en un solo punto del espacio k se debe aplicar una sumatoria sobre infinitos valores de G, el cual, representa vectores del espacio recíproco. Desde la visión práctica, las ondas planas con energías cinéticas más bajas se consideran físicamente más importante que aquellas con energías más altas en la descripción de

estados de valencia, por esta razón es posible el truncamiento del conjunto infinito de bases tomando en cuenta únicamente PWs que tengan energías cinéticas menores a la energía de corte definida:

$$\frac{\hbar^2}{2m} |k + G|^2 < E_{cut} = \frac{\hbar^2}{2m} G_{cut}^2 \quad (2.22)$$

Como es de esperarse, de la base PW genera un error de la energía total calculada. Afortunadamente, es posible reducir este error porque la tolerancia propia de la energía total, converge gradualmente con el aumento de la E_{cut} (Bylaska, 2017).

Estas consideraciones implican que el valor de E_{cut} debe ser definida en cada cálculo a realizarse y debe ser elegida de manera que garantice la convergencia y la reproducibilidad del cálculo. La ventaja de las PWs es que se tiene la misma resolución espacial en cada punto y para cada configuración mientras que la desventaja es que se requeriría una sumatoria infinita de PWs para describir las oscilaciones rápidas de la función de onda electrónica cerca del núcleo. Para remediar esta dificultad es común usar enfoques diferentes como el Proyector de Ondas Aumentadas (Bylaska, 2017; Kratzer & Neugebauer, 2019).

1.2.5.3 Pseudopotenciales y método del proyector de ondas aumentadas (PAW)

- **Método del proyector de ondas aumentadas**

Desarrollado por Slater en 1937, el método PAW considera que en las cercanías del núcleo atómico el potencial y sus funciones de onda son similares a las de un átomo, varían fuertemente, pero son aproximadamente esféricas; mientras, entre los átomos el potencial es constante y las funciones de onda son ondas planas. De esta manera, el espacio estaría conformado por dos regiones, la primera correspondiente a las esferas atómicas no

traslapadas conocidas como esferas de muffin-tin y la segunda que corresponde a la zona intersticial entre las esferas (Holzwarth et al., 2001).

En los exteriores de la esfera, los estados se denominan estados de valencia mientras que los estados que se encuentran en el interior de la esfera de muffin-tin se conocen como estados del core. Los enlaces químicos y otras propiedades relevantes en los materiales sólidos se definen gracias a los electrones de valencia en los átomos, mientras que los electrones del core no son lo suficientemente relevantes para calcular estas propiedades. Se usan diferentes bases en esas dos regiones: las soluciones radiales de la ecuación de Schrödinger dentro de las esferas que no deben estar traslapadas y ondas planas en la región intersticial (Blöchl et al., 2005).

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{l,m} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r \in \text{zona I} \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \in \text{zona II} \end{cases} \quad (2.23)$$

Una PAW queda definida según la ecuación 2.23.

Donde:

Ω = volúmen de la celda unitaria

G = vector de la red recíproca

K = vector de onda dentro de la primera zona de Brillouin

C_G y A_{lm} = coeficientes de expansión

Y_{lm} = armónicos esféricos

$U_l(r)$ = solución de la ecuación radial, como sigue:

$$\left[\frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r U_l(r) = 0 \quad (2.24)$$

- **Pseudopotenciales**

Es posible reemplazar el fuerte potencial nuclear y los electrones del core por un pseudopotencial más ligeros que actúa sobre pseudofunciones de onda. De esta manera se consigue restringir considerablemente la extensión del grupo de funciones base, ya que únicamente se representan los electrones de valencia y no los electrones del core. La ecuación 2.25 permite calcular el pseudopotencial para las pseudofunciones de onda, obteniendo diferentes pseudopotenciales para cada uno de los números cuánticos l (Dixon et al., 2012; Perdew et al., 2005).

$$\left[-\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r \phi_{nl}(r)) + \frac{l(l+1)}{r^2} \phi_{nl}(r) + V(r) \phi_{nl}(r) \right] = \epsilon_{nl} \phi_{nl}(r) \quad (2.25)$$

Existen diversos tipos de pseudopotenciales, los primeros disponibles fueron los potenciales que conservan la norma (norm-conserving pseudopotentials) que se caracterizan por tener la misma norma en el interior del núcleo que los potenciales reales, generalmente funcionan de manera apropiada para todos los elementos excepto para los del primer período y para los metales de transición $3d$ (Hofmann & Schaefer, 2003; Sholl & Steckel, 2009).

Los llamados potenciales ultrasuaves fueron creados para solventar este inconveniente, la energía obtenida con estos pseudopotenciales se expresa como la suma de tres términos, de un modo parecido al tratamiento del método PAW. Por otra parte, los cálculos que no toman en cuenta la aproximación del core congelado se conocen como cálculos de todos los electrones y son menos usados debido al mayor requerimiento de recursos computacionales (Holzwarth et al., 2001).

1.2.5.4 DFT + U. Aunque la DFT es una técnica altamente precisa para los cálculos de las propiedades estructurales y de cohesión, el método falla enormemente en la predicción de propiedades electrónicas de los sistemas correlacionados, la descripción errónea de la estructura electrónica conduce al llamado "problema de banda prohibida" que interviene en la capacidad de DFT para predecir interacciones intermoleculares precisas, energías de formación y estados de transición (Himmetoglu et al., 2014; Tolba et al., 2018).

Para corregir este inconveniente, se ha implementado un método de corrección conocido como DFT + U que consiste en la introducción de un término dependiente de orbitales conocido como energía de repulsión de Coulomb in situ (U) en el término XC de LDA y GGA, como sigue:

$$E_{LDA+U}[n(r)] = E_{LDA}[n(r)] + E_U[n(r)] - E_{dc} \quad (2.26)$$

Donde:

$n(r)$ = probabilidad de encontrar la densidad de electrones

E_{LDA} = energía del funcional LDA convencional

E_U = energía de tipo Hubbard

E_{dc} = energía de corrección de recuento doble.

Para una cierta clase de semiconductores que tienen fuertes correlaciones entre electrones, las interacciones de Coulomb in situ son especialmente fuertes para los electrones d y f localizados, aunque incluso pueden ser importantes para los orbitales localizados p (Harun et al., 2020).

1.2.5.5. Cálculos de core-level. Los cálculos de core-level se pueden comparar directamente con espectroscopía de fotones rayos de X (XPS del inglés *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*). En términos sencillos estos consisten en remover un electrón del core-level de la especie de interés y medir la respuesta de los demás electrones a la presencia de este hueco, esto brinda información importante del ambiente químico del material. A nivel computacional se lo realiza en términos de aproximación de estado final, el mismo que indica que pueden ser calculados como diferencias de energía total entre dos

cálculos separados: por una parte, el cálculo DFT estándar realizado en el sistema completamente relajado y por otra, el cálculo que permite que un electrón elegido del nivel central de un átomo específico se excite al estado de banda de conducción más bajo, permitiendo que solo se relaje la estructura electrónica de valencia en configuración atómica fija. La diferencia de energía total entre estos dos cálculos es una estimación de la energía de enlace a nivel del núcleo, sin tener en cuenta el efecto del electrón del núcleo seleccionado (aunque se incluye el cribado por electrones de valencia).

El método no es capaz de producir valores absolutos para las energías de enlace a nivel del núcleo y en todo caso, el cálculo de dichos valores absolutos a partir de DFT es esencialmente problemático. En su lugar, se deben considerar los cambios de energía de enlace a nivel del núcleo $\Delta BE_{CL}(A)$. Estos pueden ser definidos como la diferencia de energía de electrones centrales específicos BE_{CL} entre un átomo A y un átomo de referencia A_{ref} , según la ecuación:

$$\Delta BE_{CL}(A) = BE_{CL}(A) - BE_{CL}(A_{ref}) \quad (2.27)$$

1.2.6 Modelo de Slab.

Para el estudio de una superficie sólida, se puede utilizar el modelo de slab donde se representa un corte del material, el modelo se construye a partir de una celda unitaria aprovechando las condiciones de contorno en dos dimensiones y además utiliza el espacio vacío para crear la tercera dimensión.

Al utilizar este método, es importante considerar el tamaño del espacio vacío ya que este debe ser lo suficientemente grande para evitar interacción entre un *slab* y otro pero a su vez no demandar demasiado costo computacional, se sugiere un espacio vacío de 10 Å aunque este puede ser calculado mediante una prueba de convergencia de energía total con respecto al ancho del vacío (Kratzer & Neugebauer, 2019).

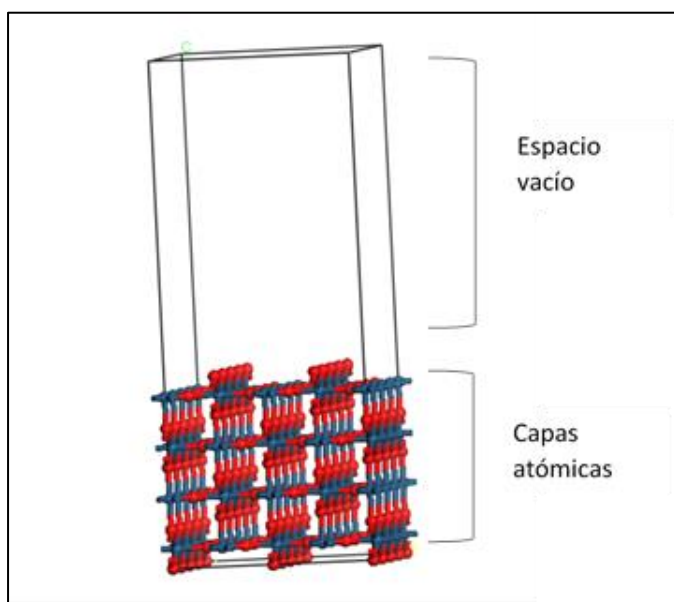
El modelo *slab* se conforma por una serie de capas atómicas que le confieren un espesor, este número debe ser elegido de forma que se permita una correcta descripción

de las propiedades electrónicas tanto de la superficie como del seno del material y debe garantizar la convergencia con un observable sensible como la energía superficial. La supercelda está constituida por el espacio vacío y las capas atómicas del modelo (Sun & Ceder, 2013).

Otro factor a considerar es la relajación de las capas. Usualmente se genera un modelo asimétrico donde se permite la relajación de las capas superiores mientras que las capas inferiores se mantienen fijas, lo que conlleva a la generación de un falso dipolo como resultado de la interacción electrostática de las superficies relajadas con las superficies no relajadas para corregir esta problemática se plantea el uso de un modelo simétrico donde se fijan las capas intermedias y se permite la relajación de las capas superiores e inferiores, si bien esta alternativa permite bloquear el apareamiento del falso dipolo, el costo computacional que conlleva es relativamente alto (Hofmann & Schaefer, 2003; Sun & Ceder, 2013).

Figura 5

Modelo de Slab, formado por cuatro capas atómicas y un espacio vacío.



En resumen, la celda unitaria se construye a partir del bulk con la introducción de un espacio vacío en una dirección cada determinado número de capas de átomos, este determinado número conforman el llamado *slab*, de esta manera el sistema es periódico en tres dimensiones, mientras que en el eje z del plano se alternan el *slab* y el vacío.

1.2.7 Características del método de Nudged Elastic Band (NEB)

Los cálculos de reacciones químicas a escala atómica, normalmente implican identificar el mecanismo de transición y estimar la velocidad de reacción. El método NEB es una técnica que permite encontrar rutas de transición y las correspondientes barreras de energía entre los estados inicial y final del sistema. El método se basa en la discretización de la ruta de mínima energía entre el reactivo y el producto, mediante la construcción de un conjunto de réplicas del sistema, denominadas imágenes. Cada imagen encuentra la menor energía posible mientras mantiene el mismo espaciado con las imágenes vecinas. Esta optimización restringida se realiza agregando fuerzas de resorte a lo largo de la banda entre imágenes y proyectando el componente de la fuerza debido al potencial perpendicular a la banda y esta es una característica esencial del método que lo distingue de otros (Ásgeirsson et al., 2021; Jónsson et al., 1998).

Capítulo dos

Metodología

En esta investigación se llevaron a cabo cálculos computacionales empleando DFT como nivel de teoría. Para este fin, se utilizó el paquete de simulación Vienna ab initio Simulation Package (VASP). Para describir la interacción entre electrones de valencia y el núcleo, se utilizó el método PAW, en el que se mantuvo fijos los electrones del núcleo en los estados de referencia atómica (1s en C, N y O hasta 3p en Ti y 5p en Ir).

La energía de corte fue de 400 eV de acuerdo con lo recomendado para simulaciones con los potenciales de PAW empleados. La zona irreducible de Brillouin fue muestreada utilizando mallas de Monkhorst-Pack con una separación máxima de 0.25 \AA^{-1} entre puntos k. Esta separación corresponde a una malla $6 \times 6 \times 9$ en el *bulk*.

La superficie 110 en ambos sistemas se representó por un *slab* periódico de un espesor de cuatro tri-capas de O-X-O (X=Ti o Ir) este parámetro ha sido ampliamente utilizado en trabajos teóricos previos de adsorción molecular para estas superficies de óxido metálico en particular para el TiO_2 (Abbaspour Tamijani, 2017a; Yin et al., 2016). Además, este modelo parece ser suficiente para lograr la convergencia en las energías de adsorción con respecto al espesor del *slab* (Tillotson et al., 2015).

Con el objetivo de acelerar la convergencia de las propiedades de la superficie calculadas con respecto al espesor del *slab* de simulación (O'Rourke & Bowler, 2014; Tillotson et al., 2015), únicamente se permitió el relajamiento de las dos tri-capas superiores junto con el adsorbato, en cambio, las capas restantes se fijaron en sus posiciones atómicas optimizadas.

Durante las optimizaciones geométricas, se consideró un criterio de fuerzas de 0.01 eV \AA^{-1} . Dado que, en esta investigación se empleó el modelo de *slab* asimétrico, se incluyó una corrección dipolar, la cual se basa en el método propuesto por Makov y Payne. Se añadió un espacio vacío de 20 \AA para separar cada *slab* de su imagen periódica. Con el fin de enfocarse principalmente en las interacciones directas entre el adsorbato y sustrato

más no en las interacciones laterales, se utilizó un recubrimiento de 0.125 ML (mono capa del inglés *mono-layer*) considerando que la supercelda empleada es de (4x2) celdas unitarias de superficie. Este recubrimiento se puede comparar directamente con el trabajo de Jackman et al. (2014) pues ellos consideraron un régimen de submonocapa (es decir menor a 1 ML), lo que permite también hacer una comparación mucho más confiable con el experimento. Por otra parte, para la simulación de la molécula de DA en fase gaseosa, se utilizó una celda periódica lo suficientemente grande para asegurar que cada molécula esté separada de su imagen periódica por un mínimo de 12 Å.

En nuestros cálculos se utilizó el funcional optB86b-vdW para la obtención de geometrías y energías totales. Sin embargo, se utilizaron simulaciones con GGA en la forma PBE y el funcional optB88-vdW para contrastar resultados. Todos los funcionales básicamente llevan a los mismos resultados en términos de energías de adsorción *relativas* para las diferentes configuraciones.

Adicionalmente, y en el caso del TiO₂, se aplicó una corrección de tipo Hubbard a los orbitales 3d con el propósito de mitigar en parte la deslocalización artificial como resultado de la auto-interacción de electrones espurios en DFT. Con base en estudios teóricos previos de rutilo (Grau-Crespo & Schwingenschlögl, 2011; Nolan et al., 2008) y anatasa (Chen et al., 2015; Thang et al., 2018) se estableció un valor del parámetro $U_{eff} = 3$ eV, tanto en los funcionales no locales como en los semilocales. Para el caso del IrO₂ no fue necesario incluir esta corrección ya que de acuerdo con Pfeifer et al. (2016) se ha demostrado que las propiedades del cristal se mantienen sin cambios ya sea para un valor U de cero o un número finito, manteniéndose como un sistema metálico sin magnetización.

La energía de adsorción de DA sobre ambas superficies consideradas en este estudio se calculó de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$E_{ads}^{DFT} = E_{slab+molécula} - (E_{slab} + E_{molécula}) \quad (2.28)$$

Donde $E_{slab+molécula}$ corresponde a la energía total optimizada del sistema sustrato-adsorbato, E_{slab} pertenece a la energía de la superficie optimizada sola y $E_{molécula}$

corresponde a la energía de la molécula de DA en la fase gaseosa en su estructura conformacional más estable.

Por último y únicamente para el caso del complejo DA-TiO₂, se realizaron cálculos de core-level dentro de la así llamada aproximación de estado final (Birgersson et al., 2003) que se puede comparar directamente con cambios de *binding energy* (BE) de XPS aplicando la ecuación 2.27 detallada en el apartado anterior.

La discusión se centró en los cambios relativos de los niveles de C 1s de los átomos de carbono de la molécula de DA adsorbida; aunque también se informa el nivel de O 1s. En esta investigación, se seleccionó como átomo de referencia a aquel que producía la BE más baja en cada caso.

Capítulo tres

Resultados y discusión

3.1 Geometría de la DA

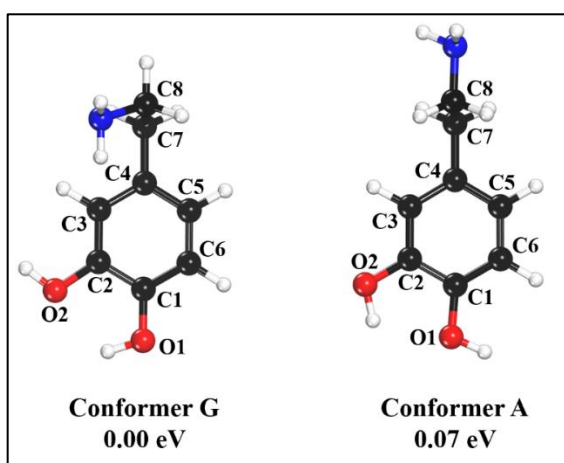
La DA pertenece a la familia de las catecolaminas cuya fórmula química es $C_6H_3(OH)_2-CH_2CH_2NH_2$. Esta consiste en un grupo amino unido a una estructura catecol (un anillo de benceno con dos grupos hidroxilo) mediante una cadena de etilo. Por tanto, es la catecolamina más simple. DA tiene una alta flexibilidad en términos de número de conformaciones. Cabezas et al. (2013) realizaron una exploración conformacional detallada de DA en fase gaseosa (donde se sabe que adopta una forma neutra) empleando espectroscopía de microondas de haz molecular pulsado con transformadas de Fourier (LA-MB-FTMW del inglés *molecular-beam Fourier-transform microwave spectroscopy*) en combinación con simulaciones basadas en el método de perturbación de segundo orden (MP2) de Møller-Plesset. Se propusieron un total de 18 candidatos para la molécula de DA, divididos en dos grupos según la orientación del grupo etilamino: gauche (G) y anti (A). De estos, se identificaron 7 confórmeros en fase gaseosa por la técnica espectroscópica, todos ellos correspondientes a una configuración de tipo G.

De los grupos anteriores, se consideró únicamente las configuraciones termodinámicamente más favorables de DA en fase gaseosa para ser calculadas con el *setup* computacional propuesto para esta investigación. La Figura 6 muestra la configuración espacial de los dos confórmeros después de la optimización. La DA en fase gaseosa se estabiliza mediante una interacción $NH \cdots \pi$ entre el grupo amino y los orbitales π del anillo aromático que, a juzgar por la distancia N-O1 cuyo valor es 6.354 Å, da como resultado una estructura doblada (Confórmero G). Cuando la molécula de DA se extiende (Confórmero A, distancia N-O1 = 7.857 Å), de modo que esta interacción intramolecular polar ya no está presente, la energía disminuye en 0.07 eV. Este resultado se compara bastante bien con las energías relativas al nivel de MP2 reportadas por Cabezas et al. (2013) quienes estimaron

un valor de 526 cm^{-1} o 0.07 eV . Por otro lado, el funcional PBE predice que el Confórmero A es más estable que el Confórmero G en 0.63 eV , lo que era de esperarse puesto que los enlaces de hidrógeno débiles no se describen adecuadamente con este funcional.

Figura 6

Estructura molecular de los confórmers de menor energía de la DA en fase gaseosa, predichos por el funcional optB86b-vdW. Para conocer los valores numéricos de la longitud y los ángulos de enlace consulte la Tabla A1 de la sección Apéndices. La estabilidad relativa está en armonía con el estudio teórico y experimental reportado por Cabezas et al. (2013).



La presencia del enlace estabilizador $\text{NH}\cdots\pi$ predicho por el funcional optB86b-vdW ha sido confirmada por LA-MB-FTMW a través de interacciones de acoplamiento cuadrupolo nuclear ^{14}N (Cabezas et al., 2013). Esta interacción intramolecular débilmente polar es la fuerza que impulsa la preferencia conformacional no solo en la DA en fase gaseosa sino también en otros neurotransmisores como la 2-feniletilamina (López et al., 2007) y la serotonina (Cabezas et al., 2012).

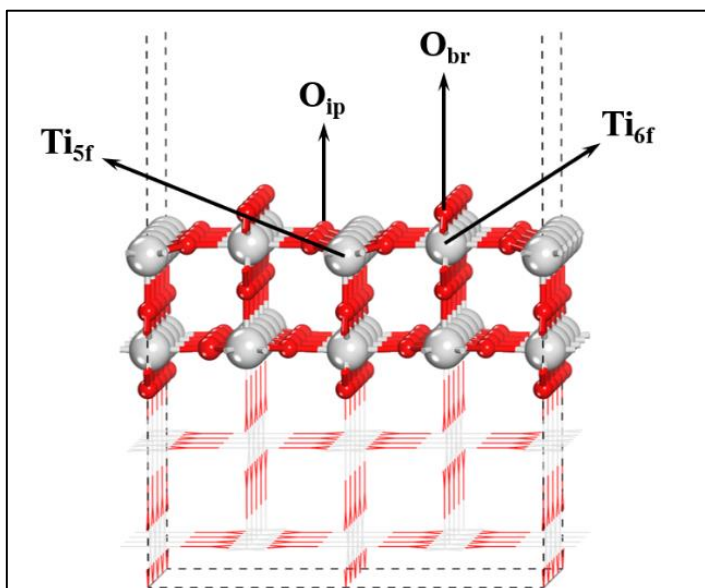
Debido a que el Confórmero G es la configuración energéticamente más favorable, se usó en la Ecuación 2.28 como referencia para el cálculo de las energías de adsorción. Para los otros dos funcionales probados, se seleccionó la configuración de DA de menor energía en cada situación, independientemente del orden de estabilidad. En cualquier caso, la selección de la referencia es en gran medida arbitraria ya que el enfoque considerado en esta investigación es la estabilidad *relativa* de las diferentes configuraciones de adsorción.

3.2 Relajaciones en la superficie sola de TiO_2 (110)

La superficie 110 del rutilo TiO_2 presenta una capa de átomos terminada en especies de titanio (Ti) y oxígeno (O) con dos tipos diferentes de coordinación, como se muestra en la Figura 7. A lo largo de la dirección (001), las filas de átomos de Ti coordinados 6 veces (Ti_{6f}) se alternan con átomos de Ti coordinados 5 veces (Ti_{5f}), separados por filas de especies O, que están coordinadas 3 veces como en el *bulk* y comúnmente se denominan átomos *in-plane* O (O_{ip}). Los primeros átomos de Ti están cubiertos por filas de especies de O coordinadas en dos partes, o átomos *bridging* O (O_{br}), mientras que los últimos están expuestos al entorno. Tras la relajación, los dos tipos de átomos de O y la especie Ti_{6f} se mueven hacia la región de vacío, con un desplazamiento positivo. En contraste, los átomos de Ti_{5f} muestran un desplazamiento negativo (es decir, se mueven hacia el *bulk*). Después de todo, tales relajaciones provocan una ondulación de la capa *in-plane*.

Figura 7

Representación esquemática de la superficie de TiO_2 (110) que muestra las especies de Ti coordinados de 5 y 6 veces junto con los átomos de O *in-plane* y *bridging*. El estilo de barra y esfera(lineal) representa la parte relajada (fijada) del modelo de slab asimétrico utilizado en este estudio. Los colores rojo y gris corresponden a los átomos de Ti y O, respectivamente.



En la Tabla 2 se comparan los desplazamientos atómicos calculados por el funcional optB86b-vdW con los datos experimentales descritos por Lindsay et al. (2005) y Cabailh et al. (2007) quienes utilizaron difracción de electrones de baja energía (LEED-IV del inglés *Low Energy Electron Diffraction*) y difracción de rayos X de superficie (SXRD del inglés *Surface X-Ray Diffraction*) respectivamente.

De acuerdo con la Tabla 2, los valores del desplazamiento hacia arriba de la capa de Ti_{5f} y la relajación hacia adentro de la especie O_{ip} coinciden en gran medida con las mediciones experimentales, particularmente con aquellas determinadas por SXRD. Los valores calculados para las relajaciones positivas de los átomos de Ti_{6f} y O_{br} son un poco más pequeños que los estimados por las técnicas experimentales, donde se observa una buena correspondencia entre los dos conjuntos de resultados.

La única diferencia significativa entre las simulaciones de este estudio y el experimento radica en la magnitud del desplazamiento positivo de la capa O_{br} donde LEED-IV y SXRD determinaron un valor de $0,10 \text{ \AA}$, mientras que el funcional optB86b-vdW encontró un desplazamiento ascendente de $0,02 \text{ \AA}$, que puede considerarse demasiado pequeño. Sin embargo, estos resultados son consistentes con los del funcional optB88-vdW, reportado por Tillotson et al. (2015) donde también se aplicó el parámetro $U_{eff} = 3 \text{ eV}$ para los estados $3d$ (Tabla 2).

Se puede observar que, aunque el rendimiento de estos dos funcionales no locales es similar (ya que sus partes de intercambio están muy definidas), el funcional optB86b-vdW proporciona resultados ligeramente mejores en la reproducción de relajaciones en la superficie de $TiO_2(110)$, especialmente cuando se compara con SXRD (Cabailh et al., 2007). Esta conclusión también se reportó por Abbaspour Tamijani (2017) al estudiar los desplazamientos atómicos en esta superficie con diferentes funcionales no locales, pero sin incluir ninguna corrección tipo Hubbard.

Tabla 2

Desplazamientos atómicos calculados (\AA) a lo largo de la dirección (110) en comparación con los datos experimentales disponibles. También se contrasta el trabajo teórico previo sobre estos

parámetros. Los desplazamientos de valores positivos y negativos indican relajaciones hacia arriba y hacia abajo respectivamente. Para ver la ilustración del átomo, consulte la Figura 7.

	optB86b-vdW	optB88-vdW	LEED-IV ^c	SXRD ^d
Ti _{6f}	0.19, 0.34 ^a	0.40 ^a , 0.17 ^b	0.25±0.03	0.25±0.01
Ti _{5f}	-0.12, -0.18 ^a	-0.15 ^a , -0.15 ^b	-0.19±0.05	-0.11±0.01
O _{ip}	0.17, 0.18 ^a	0.22 ^a , 0.14 ^b	0.27±0.08	0.17±0.03
O _{br}	0.02, 0.15 ^a	0.20 ^a , 0.01 ^b	0.10±0.05	0.10±0.04

Nota. ^a Ref. (Abbaspour Tamijani, 2017b) ($E_{\text{cutoff}} = 700$ eV, without Hubbard correction). ^b Ref. (Tillotson et al., 2015) ($E_{\text{cutoff}} = 400$ eV, $U_{\text{eff}} = 3$ eV). ^c Ref. (Lindsay et al., 2005). ^d Ref. (Cabailh et al., 2007).

3.3 Exploración del espacio de configuración para el complejo de adsorción DA-TiO₂ (110)

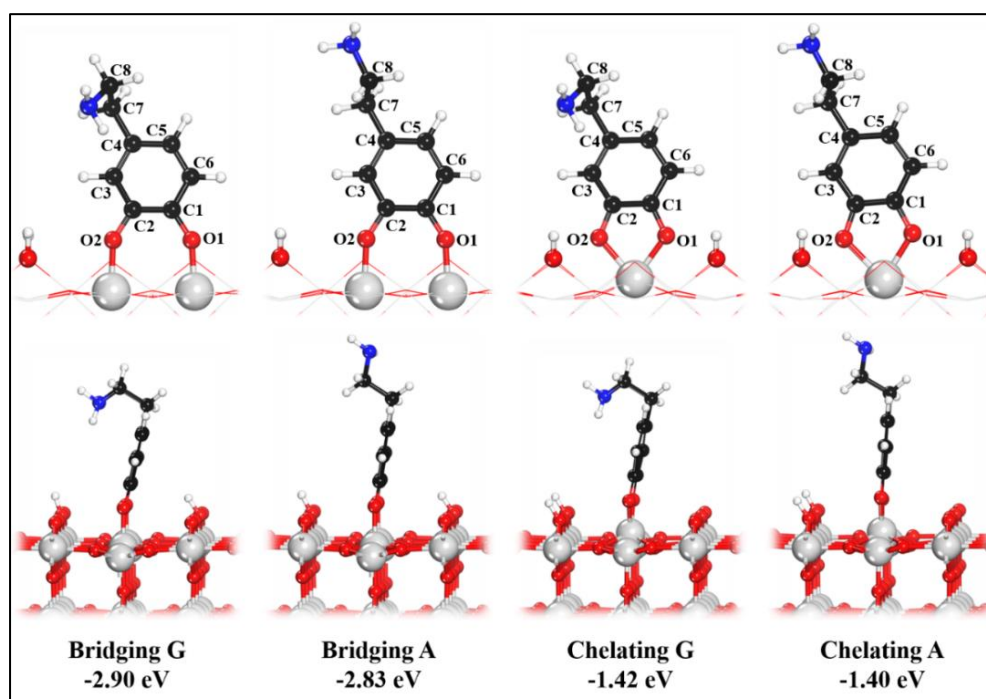
Como sucede para el catecol, los grupos hidroxilo de la DA son susceptibles de desprotonación produciendo enolatos de DA más uno o dos protones. Considerando el mecanismo de adsorción ácido-base de los óxidos metálicos (Calatayud et al., 2003), los átomos de oxígeno del adsorbato pueden formar enlaces con los sitios ácidos del sustrato (cationes) mientras que los protones de la molécula interactúan con los sitios básicos de la superficie (aniones). En este caso, los grupos O en el enolato de DA se unen a átomos de Ti insaturados (Ti_{5f}) y los protones se mueven a los O de baja coordinación (O_{br}) de la superficie de TiO₂(110).

El proceso puede resultar en dos modos de adsorción disociativos dependiendo del número de grupos hidroxilo que se desprotonan, así: monodentado (solo un O se une a la superficie) y bidentado (ambos O forman enlaces con el sustrato). Como plantea Jackman et al. (2014) las mediciones de XPS determinaron (i) la presencia de especies desprotonadas solo en un régimen de submonocapa, y (ii) enlaces de DA de forma bidentada. Por lo tanto, para estas simulaciones, únicamente se consideró los modos adsorción bidentados, colocando los dos protones lo más lejos posible de los sitios de

adsorción de manera que las contribuciones de los hidroxilos de la superficie de Ti resultantes sean insignificantes.

Figura 8

Configuraciones de adsorción de DA sobre la superficie de $\text{TiO}_2(110)$ consideradas en la presente investigación. Los candidatos ilustrados en la figura, se optimizaron con el funcional *optB86b-vdW*. Las geometrías finales calculadas con los funcionales *PBE* y *optB88-vdW* fueron esencialmente las mismas. Para conocer estos valores consulte la Tabla A2 en Apéndices. Los átomos de oxígeno y carbono están numerados de acuerdo con la Figura 6.



Para permitir la interacción del grupo $-\text{NH}_2$ con la superficie, no se consideraron las configuraciones donde la DA se pliega hacia la misma, tal como lo plantea Ronchi et al. (2019) en la adsorción de DA en la superficie de anatasa $\text{TiO}_2(101)$. Los datos disponibles de NEXAFS informados por Jackman et al. (2014) indican claramente que el ángulo de los orbitales similares a vectores π^* es casi paralelo a la superficie, lo que significa que la DA se encuentra aproximadamente normal a esta. Por lo tanto, es poco probable que se vean tipos de DA desprotonadas que se inclinan hacia la superficie de $\text{TiO}_2(110)$ para promover dicha interacción, al menos no en las condiciones experimentales a las que se hace referencia en este estudio.

El espacio configuracional de adsorción disociativa en forma bidentada comprende dos modos: *Bridging* (cada O en DA unido a átomos de Ti_{5f} vecinos) y *Chelating* (ambos átomos de O se unen a un solo átomo de Ti_{5f}). También se consideró ambos conformeros (G y A) de DA en la fase gaseosa. En total, se generaron cuatro configuraciones cuya geometría optimizada puede observarse en la Figura 8. Según las simulaciones de este estudio, en los cuatro candidatos, la adsorción de DA en las superficies de $TiO_2(110)$ ocurre como un proceso altamente exotérmico, con energías de adsorción que varían desde -1.40 eV hasta -2.90 eV.

Tanto para el modo *Bridging* como para el modo *Chelating*, las configuraciones G y A tienen energías de adsorción similares, lo que sugiere que, desde un punto de vista termodinámico, ambas estructuras pueden coexistir/competir. Y, en general, los modos de adsorción tipo *Bridging* son más favorables energéticamente que los que adoptan una configuración tipo *Chelating*.

Esta tendencia usual también se observó con los funcionales PBE y optB88-vdW, como se muestra en la Tabla A2 del apartado Apéndices. Los valores relativos dentro del funcional optB88-vdW (optB86b-vdW) indican que “*Bridging G*” es más estable que “*Bridging A*” en solo 0.03 (0.07) eV, mientras que “*Chelating G*” y “*Chelating A*” difieren en 0.04 (0.02) eV en el mismo orden de estabilidad. Teniendo en cuenta la configuración de menor energía en cada caso, la adsorción de tipo *Bridging* se ve favorecida sobre la de tipo *Chelating* en 1.45 (1.48) eV. Mediante el funcional PBE se obtuvieron valores relativos similares: “*Bridging G*” > “*Bridging A*” por 0.03 eV, “*Chelating G*” > “*Chelating A*” por 0.01 eV y *Bridging* > *Chelating* por 1.28 eV. Esto demuestra que, nuestros resultados son en gran medida consistentes entre los funcionales DFT considerados en esta investigación.

A diferencia de ambos funcionales no locales, PBE calcula valores más bajos para la energía de adsorción de la DA sobre la superficie de $TiO_2(110)$. De acuerdo con la Tabla A2, la energía de adsorción de la configuración más estable calculada por el funcional PBE es -1.95 eV, este valor es significativamente más bajo que el calculado por los funcionales optB86b-vdW (-2.90 eV) y optB88-vdW (-2.83 eV). En promedio, la inclusión de dispersión

en términos de correlación no local aumenta la fuerza de adsorción de DA en la superficie de $\text{TiO}_2(110)$ en ~ 0.9 eV.

También se ha observado una contribución significativa de las interacciones vdW en la energía de adsorción para la adsorción disociativa de pequeñas moléculas orgánicas en esta superficie, como el ácido fórmico y la glicina, con valores calculados de hasta ~ 0.6 eV (Tillotson et al., 2015), es importante tener en cuenta que estas energías de adsorción podrían estar sobrestimadas, debido a las diferencias significativas entre experimento y teoría como se ha encontrado en el caso del metanol (Abbaspour Tamijani, 2017b; Tillotson et al., 2015).

En cualquier caso, nuestros resultados muestran que el orden de estabilidad es el mismo, incluso sin la inclusión de efectos vdW en las simulaciones, lo que sugiere que la química domina en el complejo de adsorción DA- $\text{TiO}_2(110)$. En general, el resultado más importante de esta sección es que, según la Figura 8, "*Bridging G*" se representa como la configuración más estable entre los cuatro candidatos. Sin embargo, cabe señalar dos hechos. En primer lugar, todos los candidatos presentan energías de adsorción muy negativas y, por lo tanto, podrían representar mínimos locales en el panorama energético potencial y, en segundo lugar, la pequeña diferencia de energía entre las configuraciones "*Bridging G*" y "*Bridging A*" dificulta la tarea de realizar una discriminación inequívoca basada únicamente en las energías de adsorción; es probable que ambos candidatos coexistan, con una pequeña barrera de transición entre ellos. En consecuencia, se debe hacer referencia a los datos experimentales disponibles para compararlos con las simulaciones DFT de este estudio a fin de hacer una determinación confiable del complejo de adsorción.

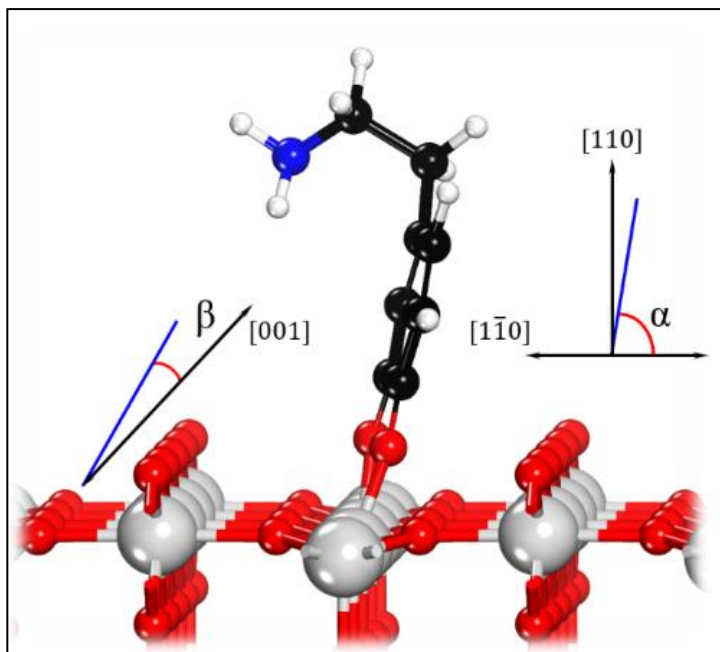
3.4 Comparación del modelado DFT con datos experimentales disponibles

Como se ilustra en la Figura 9, se determinó los ángulos de inclinación del anillo de benceno de DA con respecto al plano de la superficie (α) y con respecto a la fila de átomos *bridging* O a lo largo de la dirección (001) (β). En el trabajo experimental de Jackman et al. (2014) los espectros NEXAFS determinaron ambos ángulos como $\alpha = 78^\circ$ y $\beta = 11^\circ$ (con

un margen de error de 5 °) lo que indica que la DA se asienta prácticamente en posición vertical sobre la superficie y ligeramente inclinado con relación a la dirección (001).

Figura 9

Representación esquemática de la DA adsorbida en la superficie de $\text{TiO}_2(110)$ que define los ángulos de inclinación α y β . Ambos se dan con respecto al plano del anillo de benceno.



De acuerdo con las simulaciones de esta investigación (resumidas en la Tabla 3) el valor de α se reproduce mejor en la configuración "Bridging G" donde el valor de α está desviado en 1° con respecto al experimento. En relación con el parámetro β , "Chelating G" muestra el mejor grado de concordancia; en este caso, β está perfectamente reproducido por nuestras simulaciones.

De todas maneras, los valores α y β para ambos modos *Bridging* y la configuración "Chelating G" se encuentran dentro del intervalo de confianza de las medidas experimentales, lo que implica que estas configuraciones no pueden ignorarse. Sin embargo, este no es el caso del candidato restante, "Chelating A" donde se observa que ambos parámetros estructurales no son compatibles con los datos de NEXAFS. Por lo tanto, sobre la base de la orientación molecular, solo se puede excluir la configuración "Chelating A" con una confianza razonable.

Tabla 3

Parámetros estructurales clave de los cuatro candidatos según lo determinado por el funcional optB86b-vdW. Para la numeración, consulte la Figura 8.

Parámetros	<i>Bridging G</i>	<i>Bridging A</i>	<i>Chelating G</i>	<i>Chelating A</i>	NEXAFS^a
α	77°	81°	80°	86°	78±5°
β	13°	9°	11°	5°	11±5°
$d(\text{O1-Ti})$	1.862 Å	1.859 Å	1.984 Å	1.959 Å	-
$d(\text{O2-Ti})$	1.868 Å	1.868 Å	2.014 Å	2.054 Å	-
$\angle\text{N-C1-C2-ring}$	63°	175°	63°	174°	-

Además de los ángulos de inclinación, se realizaron cálculos de core-level que se pueden contrastar con cambios de BE obtenidos de los datos XPS reportados por Jackman et al. (2014) los cuales se detallan en la Tabla 4. Los cambios *relativos* previstos para los BEs de O 1s son los mismos en las cuatro geometrías, se esperaba este resultado ya que los átomos de O de enlace están en el mismo ambiente químico, lo que a su vez dificulta la tarea de discernir entre geometrías *Bridging* y *Chelating*. Por otro lado, los BEs de C1 dan como resultado pequeños cambios que permiten hacer una discriminación razonable. Según los datos de XPS (Jackman et al., 2014) los picos de fotoemisión de C1s de C3, C5 y C6 indican que todos tienen BE bajos; también lo hacen los valores de DFT para todos los candidatos restantes (incluso para "*Chelating A*" que fue descartado del análisis NEXAFS).

En todos ellos, C4 se desplaza a un BE más alto que también se observa en los datos experimentales. Según los datos obtenidos por XPS, el cambio químico más alto en los BE C1s lo experimentan C1 y C2. Este cambio también se ve en las geometrías candidatas optimizadas con el funcional optB86b-vdW, aunque su magnitud está desviada en ~0,4 eV en el modo *Bridging* y ~ 0,8 eV en la forma *Chelating* cuando se compara con los valores de XPS. En relación con C7 y C8, también se desplazan a BE altos, pero su tamaño no se reproduce bien en nuestras simulaciones, estas, en contraste con el experimento, están desviadas en ~ 1.3 eV y ~ 1.4 eV respectivamente.

Cabe señalar que, ninguno de los candidatos es compatible con los datos XPS disponibles para la cadena de etilo (C7 y C8). Los estudios sobre adsorción de biomoléculas sobre metales de transición han demostrado que la compatibilidad entre cambios experimentales y DFT para el caso particular de BEs C1s es algo desafiante (Ontaneda et al., 2016; Quevedo et al., 2020; Tsaousis et al., 2018). En el caso de superficies de óxido metálico, el trabajo reciente de Trinh et al. (2018) sugirió que la armonía de resultados entre XPS y los cálculos de core-level dentro del enfoque DFT + U es muy sensible a la elección del Parámetro U. Para el sistema DA-TiO₂(110), un valor U_{eff} de 3 eV parece ser una opción razonable para capturar la mayoría de las características XPS de los niveles centrales de C 1s, especialmente las que surgen del anillo de benceno (C1-6) que se consideraron aquí, para discriminar entre configuraciones *Bridging* y *Chelating*.

En ambos grupos, los cambios en los C1s BEs para C3, C5 y C6 (C – H) y C4 (C-CH₂CH₂NH₂) se comparan bien con XPS. Por otro lado, C1 y C2 (C – O) se reproducen mucho mejor en las configuraciones *Bridging* que sus contrapartes *Chelating* (Tabla 4). En otras palabras, la comparación de los cambios químicos experimentales en los BE C1s con los valores teóricos de nuestras simulaciones sugiere que los cambios químicos relativos del anillo de benceno (C1-6) se capturan mejor en ambos modos *Bridging*. Mejor aún, estas configuraciones también son compatibles con las medidas por NEXAFS, como se discutió anteriormente. Por lo tanto, a partir de este análisis combinado, ambos modos *Chelating* pueden ignorarse con seguridad como candidatos.

Tabla 4

Cambios químicos relativos en las energías de unión de O 1 y C 1 de la DA adsorbida en la superficie del TiO₂(110). Los valores se obtuvieron con el funcional optB86b-vdW. Consulte la Figura 8 para ver la numeración de los átomos.

	<i>Bridging G</i>	<i>Bridging A</i>	<i>Chelating G</i>	<i>Chelating A</i>	XPS^a
ΔBE (O1)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0±0.2
ΔBE (O2)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0±0.2
ΔBE (C1)	1.5	1.4	1.2	1.1	1.9±0.2

ΔBE (C2)	1.5	1.5	1.2	1.2	1.9 \pm 0.2
ΔBE (C3)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0 \pm 0.2
ΔBE (C4)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.6 \pm 0.2
ΔBE (C5)	0.2	0.1	0.2	0.1	0.0 \pm 0.2
ΔBE (C6)	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0 \pm 0.2
ΔBE (C7)	1.9	1.9	1.9	1.9	0.6 \pm 0.2
ΔBE (C8)	3.0	3.0	3.2	3.1	1.6 \pm 0.2

3.5 Análisis del modo del enlace de DA adsorbida en la superficie de TiO₂(110)

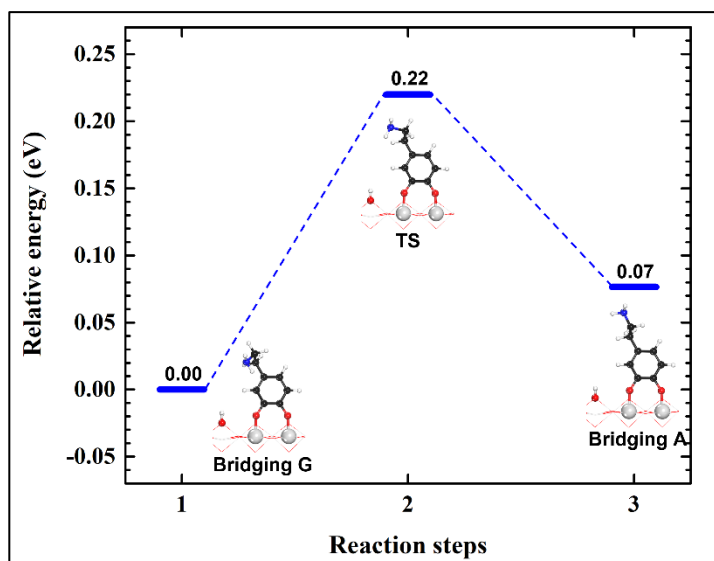
Hasta este momento, todavía es difícil distinguir entre los candidatos "*Bridging G*" y "*Bridging A*" con certeza racional, ya que ambos son (i) esencialmente isoenergéticos y (ii) ambos están en concordancia con los datos espectroscópicos disponibles. Para comprender la relación entre ambas configuraciones *Bridging*, se investigó la transición por medio del método NEB (Figura 10). La diferencia de energía entre "*Bridging G*" y "*Bridging A*" es de 0.07 eV y se puede asociar con la energía de deformación de la configuración "*Bridging A*". Los dos mínimos locales están separados por una barrera energética de 0.22 eV, lo que significa que la configuración "*Bridging G*" es el mínimo global en la superficie de energía potencial.

El estado de transición predicho presenta un ángulo de anillo $\angle N - C1 - C2$ de 123° que es aproximadamente el promedio entre 63 ° y 175 ° correspondientes a "*Bridging G*" y "*Bridging A*", respectivamente (ver Tabla 3). Desde un punto de vista cinético, es posible convertir "*Bridging G*" (estructura no activada) en "*Bridging A*" (estructura activada) superando esta barrera energética, lo que podría lograrse bajo diferentes condiciones experimentales. De esta manera, el enlace de hidrógeno $N - H \cdots \pi$ puede romperse y DA podría adoptar una configuración extendida, permitiendo que el grupo amina esté listo para formar enlaces de hidrógeno con otro sistema.

Después de todo, la DA puede verse como un enlazador con restos funcionales dobles: uno ancla la superficie de TiO₂(110) y el otro puede enlazarse una molécula bioactiva (Rajh et al., 2014) .

Figura 10

Perfil de energía de banda elástica para convertir *Bridging G* en *Bridging A*, calculado con el funcional *optB86b-vdW*.



Finalmente, la adsorción de DA sobre la superficie de rutilo $\text{TiO}_2(110)$ parece ser más fuerte que en el caso del catecol el cual se postula como el arquetipo de los ligandos 1,2-dihidroxibenceno. Dentro de la aproximación PBE, Li et al. (2009) estimaron la energía de adsorción para recubrimientos bajos (0.25 ML) de catecol adsorbido sobre la superficie de $\text{TiO}_2(110)$ como -1.05 eV. Para el sistema DA- $\text{TiO}_2(110)$ en su configuración más estable, "*Bridging G*", nuestro valor de PBE calculado (con un recubrimiento de 0,125 ML) es -1.95 eV (Tabla A2). Esta observación también se presenta para el caso de la superficie de anatasa $\text{TiO}_2(101)$ (Ronchi et al., 2019).

Es probable que esta diferencia en las energías de adsorción surja de la presencia de la cadena lateral de amina en la molécula de DA, lo que también hace que la DA se incline hacia afuera del plano de la superficie, casi en una geometría casi vertical (Jackman et al., 2014; Syres et al., 2010). Se esperan investigaciones futuras para evaluar el efecto de otras aminas de cadena lateral sobre la adsorción de catecolaminas en estas superficies.

3.6 Termodinámica de la adsorción de DA sobre la superficie 110 de IrO_2

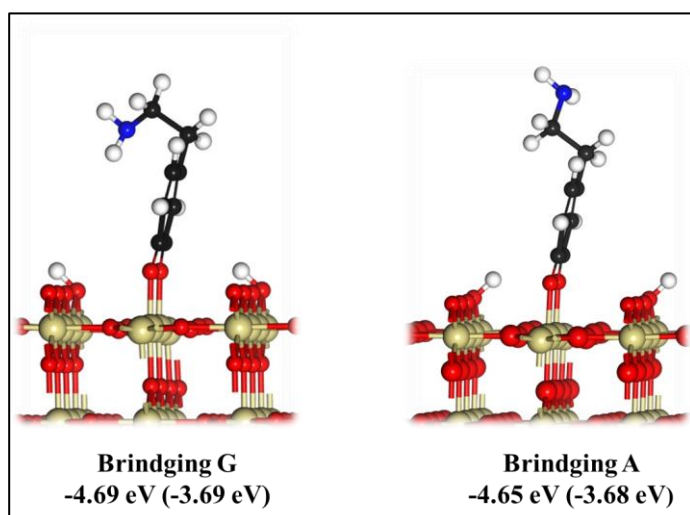
Siguiendo la misma estrategia que en el sistema anterior, se consideraron las cuatro configuraciones antes mencionadas. Como se discutió en el capítulo 2, en el caso del IrO_2 ,

el tamaño de la extensión espacial de los orbitales $5d$ de valencia Ir es semejante a las distancias de enlace Ir-O, de modo que los solapamientos $d-d$ son mucho más grandes, lo que se traduce en un ancho de banda de conducción d más amplio (7.5 eV) que aquellos encontrados en óxidos de metales de transición $3d$ y electrones d mucho más deslocalizados. Por esta razón, aplicar una corrección de Hubbard U para aumentar la repulsión de electrones en el sitio de IrO₂ no es tan importante como lo es para los óxidos de metales de transición $3d$ (Pfeifer et al., 2016).

En todo caso, en la optimización de las geometrías de adsorción de DA sobre la superficie de rutilo IrO₂(110) se empleó los funcionales optB86b-vdW y PBE. Los resultados revelan que, a diferencia del TiO₂, las configuraciones de adsorción tipo *Chelating A* y G son inestables pues convergen a las configuraciones tipo *Bridging A* y G respectivamente (Figura 11). En el caso de catecol en la superficie IrO₂(110), el trabajo de Calatayud et al. (2003) indica que los modos de adsorción *Chelating* y *Bridging* son prácticamente isoenergéticos (Tabla A3) y por lo tanto accesibles. El hecho de que la configuración *Chelating* para el catecol exista para esta superficie y no para el caso de la DA puede deberse a la presencia de la cadena etilamino de la DA. Cabe señalar que en la referencia Calatayud et al. (2003) se utilizó el funcional PBEsol el cual es optimizado para estudiar sólidos.

Figura 11

Geometrías obtenidas en el presente estudio mediante los funcionales optB86b-vdW y PBE. Los valores en paréntesis corresponden a este último.



Similar al caso del TiO_2 , optB86b-vdW predice energías de adsorción más exotérmicas comparadas con PBE, lo que obedece a la inclusión de dispersión no local en el funcional optB86b-vdW. Comparando la energía de adsorción de ambos sistemas, se observa que las dos estructuras son isoenergéticas, lo cual sugiere que la posición/rotación del grupo amino es irrelevante en la termodinámica del complejo de adsorción. Desafortunadamente, no existe evidencia experimental que sustente estos hallazgos particularmente datos de espectroscopía los cuales fueron esenciales en el estudio del complejo DA- TiO_2 lo que limita un análisis profundo del sistema DA- IrO_2 .

3.7 Ángulos de inclinación de la DA con respecto a la superficie de IrO_2

Al igual que el sistema anterior, se determinó los ángulos de inclinación del anillo aromático de la DA con respecto al plano de la superficie (α) y a la fila de átomos de *Bridging* O a lo largo de la dirección (001) (β). (Ver el esquema en Figura 9). Para la configuración "*Bridging G*" se obtuvo un ángulo $\alpha = 75^\circ$ y un ángulo $\beta = 15^\circ$, mientras que para la configuración "*Bridging A*" fueron 77° y 13° respectivamente. Esta pequeña diferencia puede deberse a la orientación del grupo amino. Se observa que la DA se asienta casi en posición vertical en la superficie y ligeramente inclinada con respecto a la dirección (001) muy similar al caso del sistema DA- TiO_2 (Figura 9). Estos datos resultan útiles para comparar con futuros análisis NEXAFS. Dado que, no existen datos de espectroscopía XPS, no se calculó las energías de core-level del C 1s, lo cual se sugiere para validar los datos obtenidos en las simulaciones.

Conclusiones

Las simulaciones DFT + U a través del funcional optB86b-vdW con un parámetro $U_{\text{eff}} = 3$ eV para los estados de $3d$ Ti indican que la adsorción disociativa de DA en la superficie de rutilo $\text{TiO}_2(110)$ es altamente exotérmica con valores de hasta -2.90 eV. Se encontró que una adsorción tipo *Bridging* (Dos átomos de O unidos a dos átomos de Ti adyacentes en la superficie) es más favorable que una de tipo *Chelating* (ambos átomos de O se unen a un solo Ti) por > 1.40 eV para la adsorción de DA en la superficie del $\text{TiO}_2(110)$.

El estudio demuestra que la configuración "*Bridging G*" es la de menor energía. En esta geometría, el grupo amino interactúa con los orbitales π del anillo de benceno de la estructura similar a catecol de la DA, lo que lleva a una configuración doblada. Se requiere una barrera de energía de 0.22 eV para lograr la interconversión de "*Bridging G*" en "*Bridging A*", en el que el grupo amino se alinea con el eje de la cadena de etilo que conduce a una conformación tipo anti. Este mecanismo es endotérmico en 0.07 eV.

Los ángulos de inclinación calculados para *Bridging G* son $\alpha = 77^\circ$ y $\beta = 13^\circ$, que están en concordancia con el análisis NEXAFS reportado por Jackman et al. (2014) ($78 \pm 5^\circ$ y $11 \pm 5^\circ$, respectivamente). El *setup* computacional empleado también es capaz de reproducir la mayoría de las características de XPS, especialmente aquellas que explican los cambios en los niveles de C 1s del anillo aromático: $C1 = C2 = 1.9$ eV, $C3 = C5 = C6 = 0.0$ eV y $C4 = 0.6$ eV. Los valores predichos por optB86b-vdW son aproximadamente 1,5 eV, 0,0 eV y 0,3 eV, respectivamente.

Por otra parte, para el complejo de adsorción DA-IrO₂, no se incluyeron correcciones tipo Hubbard, debido a que, como lo señala Pfeifer et al.(2016), para el Ir los solapamiento *d-d* son mucho más grandes permitiendo que el óxido mantenga su características de un sistema metálico sin magnetización ya sea para un valor U de cero o un número finito, es decir, en este tipo de material, la inclusión de un valor U no hace diferencia en las propiedades del sistema. En la optimización de las geometrías de adsorción con los funcionales optB86b-vdW y PBE, las configuraciones tipo *Chelating A* y *G* se mostraron

inestables, dejando como únicas candidatas a las configuraciones *Bridging A* y *G*, estas resultaron isoenergéticas (-4.65 y -4.69 eV respectivamente) por lo que una interconversión entre una y otra configuración resulta irrelevante.

Los ángulos de inclinación calculados para la configuración "*Bridging G*" son $\alpha = 75^\circ$ y $\beta = 15^\circ$ y son $\alpha = 77^\circ$ y $\beta = 13^\circ$ para la configuración "*Bridging A*", valores muy parecidos a los obtenidos en las configuraciones del sistema DA-TiO₂ por lo que sigue un patrón similar en la inclinación adsorbato-sustrato. Es necesario señalar que, no existe información experimental en cuanto a análisis NEXAFS. o espectroscopía XPS que permita realizar una interpretación más exhaustiva del sistema.

Recomendaciones

En el sistema IrO_2 , se recomienda realizar un análisis NEB que permita comprender la transición entre las dos configuraciones energéticamente favorecidas (*Bridging G* y *A*).

Para el complejo de adsorción DA-IrO_2 , probar el funcional PBEsol para contrastar los datos obtenidos en esta investigación.

Para obtener propiedades electrónicas confiables se recomienda probar funcionales híbridos. Este tipo de funcionales son bien conocidos por su correcta descripción de la estructura electrónica en óxidos metálicos.

Probar otros grupos terminales en el compuesto orgánico.

Referencias

- Abbaspour Tamijani, A. (2017a). Weak binding mode of CH₄ on rutile crystallites from density functional theory calculations. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1121, 11–28. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2017.09.019>
- Abbaspour Tamijani, A. (2017b). Weak binding mode of CH₄ on rutile crystallites from density functional theory calculations. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1121, 11–28. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2017.09.019>
- Ameta, R., Solanki, M. S., Benjamin, S., & Ameta, S. C. (2018). Photocatalysis. In *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.00006-1>
- Asai, R., Nemoto, H., Jia, Q., Saito, K., Iwase, A., & Kudo, A. (2014). A visible light responsive rhodium and antimony-codoped SrTiO₃ powdered photocatalyst loaded with an IrO₂ cocatalyst for solar water splitting. *Chemical Communications*, 50(19), 2543–2546. <https://doi.org/10.1039/c3cc49279f>
- Ásgeirsson, V., Birgisson, B. O., Bjornsson, R., Becker, U., Neese, F., Riplinger, C., & Jónsson, H. (2021). Nudged Elastic Band Method for Molecular Reactions Using Energy-Weighted Springs Combined with Eigenvector following. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 17(8), 4929–4945. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.1c00462>
- Berland, K., Cooper, V. R., Lee, K., Schröder, E., Thonhauser, T., Hyldgaard, P., & Lundqvist, B. I. (2015). van der Waals forces in density functional theory: a review of the vdW-DF method. *Reports on Progress in Physics*, 78(6), 66501. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/78/6/066501>
- Birgisson, M., Almladh, C.-O., Borg, M., & Andersen, J. (2003). Density-functional theory applied to Rh(111) and CO/Rh(111) systems: Geometries, energies, and chemical shifts. *Physical Review B*, 67(4), 045402. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.045402>
- Blöchl, P. E., Kästner, J., & Först, C. J. (2005). Electronic Structure Methods: Augmented Waves, Pseudopotentials and The Projector Augmented Wave Method. In *Handbook of*

- Materials Modeling* (pp. 93–119). Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-3286-8_7
- Boschloo, G., Edvinsson, T., & Hagfeldt, A. (2006). Dye-Sensitized Nanostructured ZnO Electrodes for Solar Cell Applications. In *Nanostructured Materials for Solar Energy Conversion* (pp. 227–254). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-044452844-5/50009-3>
- Bylaska, E. J. (2017). Plane-Wave DFT Methods for Chemistry. In *Annual Reports in Computational Chemistry* (Vol. 13, pp. 185–228). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/bs.arcc.2017.06.006>
- Cabailh, G., Torrelles, X., Lindsay, R., Bikondoa, O., Joumard, I., Zegenhagen, J., & Thornton, G. (2007). Geometric structure of TiO₂ (110) (1×1): Achieving experimental consensus. *Physical Review B*, 75(24), 241403. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.241403>
- Cabezas, C., Peña, I., López, J. C., & Alonso, J. L. (2013). Seven conformers of neutral dopamine revealed in the gas phase. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(3), 486–490. <https://doi.org/10.1021/jz302135h>
- Cabezas, C., Varela, M., Peña, I., López, J. C., & Alonso, J. L. (2012). The microwave spectrum of neurotransmitter serotonin. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(39), 13618–13623. <https://doi.org/10.1039/c2cp42654d>
- Calatayud, M., Markovits, A., Menetrey, M., Mguig, B., & Minot, C. (2003). Adsorption on perfect and reduced surfaces of metal oxides. *Catalysis Today*, 85(2–4), 125–143. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(03\)00381-X](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00381-X)
- Chen, H. Y. T., Tosoni, S., & Pacchioni, G. (2015). Adsorption of Ruthenium Atoms and Clusters on Anatase TiO₂ and Tetragonal ZrO₂(101) Surfaces: A Comparative DFT Study. *Journal of Physical Chemistry C*, 119(20), 10856–10868. <https://doi.org/10.1021/jp510468f>
- Dion, M., Rydberg, H., Schröder, E., Langreth, D. C., & Lundqvist, B. I. (2005). Erratum: Van der Waals density functional for general geometries (*Physical Review Letters* (2004) 92

- (246401)). In *Physical Review Letters* (Vol. 95, Issue 10, p. 109902(E)).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.109902>
- Dixon, D. A., Feller, D., & Peterson, K. A. (2012). A Practical Guide to Reliable First Principles Computational Thermochemistry Predictions Across the Periodic Table. *Annual Reports in Computational Chemistry*, 8, 1–28. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59440-2.00001-6>
- Geerlings, P., De Proft, F., & Langenaeker, W. (2003). Conceptual density functional theory. *Chemical Reviews*, 103(5), 1793–1873. <https://doi.org/10.1021/cr990029p>
- Grau-Crespo, R., & Schwingenschlögl, U. (2011). The interplay between dopants and oxygen vacancies in the magnetism of V-doped TiO₂. *Journal of Physics Condensed Matter*, 23(33), 334216. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/23/33/334216>
- Hammer, B., & Nørskov, J. K. (2000). Theoretical surface science and catalysis—calculations and concepts. *Advances in Catalysis*, 45(C), 71–129. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(02\)45013-4](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(02)45013-4)
- Harun, K., Salleh, N. A., Deghfel, B., Yaakob, M. K., & Mohamad, A. A. (2020). DFT + U calculations for electronic, structural, and optical properties of ZnO wurtzite structure: A review. *Results in Physics*, 16, 102829. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102829>
- Himmetoglu, B., Floris, A., De Gironcoli, S., & Cococcioni, M. (2014). Hubbard-corrected DFT energy functionals: The LDA+U description of correlated systems. In *International Journal of Quantum Chemistry* (Vol. 114, Issue 1, pp. 14–49). <https://doi.org/10.1002/qua.24521>
- Hofmann, M., & Schaefer, H. F. (2003). Computational Chemistry. In *Encyclopedia of Physical Science and Technology* (pp. 487–506). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B0-12-227410-5/00129-0>
- Holzwarth, N. A. W., Tackett, A. R., & Matthews, G. E. (2001). A Projector Augmented Wave (PAW) code for electronic structure calculations, Part I: atompaw for generating atom-centered functions. *Computer Physics Communications*, 135(3), 329–347. [https://doi.org/10.1016/S0010-4655\(00\)00244-7](https://doi.org/10.1016/S0010-4655(00)00244-7)

- Hyldgaard, P., Jiao, Y., & Shukla, V. (2020). Screening nature of the van der Waals density functional method: A review and analysis of the many-body physics foundation. *Journal of Physics Condensed Matter*, 32(39), 393001. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/ab8250>
- Jackman, M. J., Syres, K. L., Cant, D. J. H., Hardman, S. J. O., & Thomas, A. G. (2014). Adsorption of dopamine on rutile TiO₂ (110): A photoemission and near-edge x-ray absorption fine structure study. *Langmuir*, 30(29), 8761–8769. <https://doi.org/10.1021/la501357b>
- Jecko, T. (2014). On the mathematical treatment of the born-Oppenheimer approximation. *Journal of Mathematical Physics*, 55(5). <https://doi.org/10.1063/1.4870855>
- Jha, O., Yadav, T. K., & Yadav, R. A. (2018). Structural and vibrational study of a neurotransmitter molecule: Dopamine [4-(2-aminoethyl) benzene-1,2-diol]. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 189, 473–484. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.07.067>
- JÓNSSON, H., MILLS, G., & JACOBSEN, K. W. (1998). Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions. 385–404. https://doi.org/10.1142/9789812839664_0016
- Kalisman, P., Nakibli, Y., & Amirav, L. (2016). Photochemical oxidative growth of iridium oxide nanoparticles on CdSe@CdS nanorods. *Journal of Visualized Experiments*, 2016(108), 53675. <https://doi.org/10.3791/53675>
- Kawasaki, M., & Makino, T. (2005). Oxide semiconductors. *Semiconductor Science and Technology*, 20(4), E01. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/20/4/E01>
- Khan, M. M., Adil, S. F., & Al-Mayouf, A. (2015). Metal oxides as photocatalysts. *Journal of Saudi Chemical Society*, 19(5), 462–464. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2015.04.003>
- Khan, S., Je, M., Kim, D., Lee, S., Cho, S. H., Song, T., & Choi, H. (2020). Mapping Point Defects of Brookite TiO₂ for Photocatalytic Activity beyond Anatase and P25. *Journal of Physical Chemistry C*, 124(19), 10376–10384. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c02091>

- Klimeš, J., Bowler, D. R., & Michaelides, A. (2010). Chemical accuracy for the van der Waals density functional. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 22(2), 022201. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/2/022201>
- Kratzer, P., & Neugebauer, J. (2019). The basics of electronic structure theory for periodic systems. *Frontiers in Chemistry*, 7(MAR). <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00106>
- La, I. D. E., Espectral, S., Tio, D. E. L., Química, M., Fe, C. O. N., Mejía, M. I., Marín, J. M., & Castro, O. M. (2007). Incremento de la sensibilidad espectral del tio2 mediante modificación química con fe3+ y al3+. *Scientia Et Technica*, XIII(36), 25–30.
- Larhed, M., & Olofsson, K. (2006). Photocatalysis. In *Topics in Current Chemistry* (Vol. 266).
- Levine, I. (2001). *Química Cuántica* (Pearson Educación (ed.); 5th ed.). Pearson Educación.
- Lewars, E. (2011). *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics* (Springer Netherlands (ed.); 2nd ed.). <https://doi.org/10.1007/978-90-481-3862-3>
- Lewars, E. G., & Lewars, E. G. (2011). Introduction to Quantum Mechanics in Computational Chemistry. In *Computational Chemistry* (pp. 85–173). Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-90-481-3862-3_4
- Li, S. C., Wang, J. G., Jacobson, P., Gong, X. Q., Selloni, A., & Diebold, U. (2009). Correlation between bonding geometry and band gap states at organic-inorganic interfaces: Catechol on rutile TiO₂(110). *Journal of the American Chemical Society*, 131(3), 980–984. <https://doi.org/10.1021/ja803595u>
- Li, Z., Cong, S., & Xu, Y. (2014). Brookite vs anatase TiO₂ in the photocatalytic activity for organic degradation in water. *ACS Catalysis*, 4(9), 3273–3280. <https://doi.org/10.1021/cs500785z>
- Liang-Nian, H., Rogers, R., Su, D., Tundo, P., & Zhang, C. (2016). Green Chemistry and Sustainable Technology. *Green Chemistry and Sustainable Technology*. <https://doi.org/10.1201/9780367808310>
- Lin, L., Lu, J., & Ying, L. (2019). Numerical methods for Kohn-Sham density functional theory. *Acta Numerica*, 28, 405–539. <https://doi.org/10.1017/S0962492919000047>

- Lin, L., Shao, S., & E, W. (2013). Efficient iterative method for solving the Dirac-Kohn-Sham density functional theory. *Journal of Computational Physics*, *245*, 205–217.
<https://doi.org/10.1016/j.jcp.2013.03.030>
- Lindsay, R., Wander, A., Ernst, A., Montanari, B., Thornton, G., & Harrison, N. M. (2005). Revisiting the surface structure of TiO₂(110): A quantitative low-energy electron diffraction study. *Physical Review Letters*, *94*(24), 246102.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.246102>
- López, J. C., Cortijo, V., Blanco, S., & Alonso, J. L. (2007). Conformational study of 2-phenylethylamine by molecular-beam Fourier transform microwave spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *9*(32), 4521–4527.
<https://doi.org/10.1039/b705614a>
- Matz, O., & Calatayud, M. (2017). Periodic DFT Study of Rutile IrO₂: Surface Reactivity and Catechol Adsorption. *Journal of Physical Chemistry C*, *121*(24), 13135–13143.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b01990>
- Nabok, D., Puschnig, P., & Ambrosch-Draxl, C. (2011). NoloCo: An efficient implementation of van der Waals density functionals based on a Monte-Carlo integration technique. *Computer Physics Communications*, *182*, 1657–1662.
<https://doi.org/10.1016/j.cpc.2011.04.015>
- Nolan, M., Elliott, S. D., Mulley, J. S., Bennett, R. A., Basham, M., & Mulheran, P. (2008). Electronic structure of point defects in controlled self-doping of the TiO₂ (110) surface: Combined photoemission spectroscopy and density functional theory study. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, *77*(23), 235424.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.235424>
- O'Rourke, C., & Bowler, D. R. (2014). DSSC Anchoring Groups: A Surface Dependent Decision. *Journal of Physics: Condensed Matter*, *26*(19), 44.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/19/195302>
- Ohtani, B. (2010). Photocatalysis A to Z-What we know and what we do not know in a scientific sense. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry*

- Reviews*, 11(4), 157–178. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2011.02.001>
- Ontaneda, J. (2018). *Density Functional Theory Studies of Metal-based Interfaces* [University of Reading]. chrome-extension://oemmndcbldboiebfnladdacbfmadadm/http://centaur.reading.ac.uk/83233/1/21821161_Ontaneda_Rojas_thesis.pdf
- Ontaneda, J., Nicklin, R. E. J., Cornish, A., Roldan, A., Grau-Crespo, R., & Held, G. (2016). Adsorption of Methyl Acetoacetate at Ni{111}: Experiment and Theory. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(48), 27490–27499. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b10023>
- Perdew, J. P. (2003). *Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy*. 1(2001), 1–20. <https://doi.org/10.1063/1.1390175>
- Perdew, J. P., Ruzsinszky, A., Tao, J., Staroverov, V. N., Scuseria, G. E., & Csonka, G. I. (2005). Prescription for the design and selection of density functional approximations: More constraint satisfaction with fewer fits. *Journal of Chemical Physics*, 123(6). <https://doi.org/10.1063/1.1904565>
- Persson, P., Bergstrom, R., & Lunell, S. (2000). Quantum chemical study of photoinjection processes in dye-sensitized TiO₂ nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry B*, 104(44), 10348–10351. <https://doi.org/10.1021/jp002550p>
- Pfeifer, V., Jones, T. E., Velasco Vélez, J. J., Massué, C., Greiner, M. T., Arrigo, R., Teschner, D., Girgsdies, F., Scherzer, M., Allan, J., Hashagen, M., Weinberg, G., Piccinin, S., Hävecker, M., Knop-Gericke, A., & Schlögl, R. (2016a). The electronic structure of iridium oxide electrodes active in water splitting. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(4), 2292–2296. <https://doi.org/10.1039/c5cp06997a>
- Pfeifer, V., Jones, T. E., Velasco Vélez, J. J., Massué, C., Greiner, M. T., Arrigo, R., Teschner, D., Girgsdies, F., Scherzer, M., Allan, J., Hashagen, M., Weinberg, G., Piccinin, S., Hävecker, M., Knop-Gericke, A., & Schlögl, R. (2016b). The electronic structure of iridium oxide electrodes active in water splitting. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(4), 2292–2296. <https://doi.org/10.1039/c5cp06997a>

- Ping, Y., Galli, G., & Goddard, W. A. (2015). Electronic structure of IrO₂: The role of the metal d orbitals. *Journal of Physical Chemistry C*, 119(21), 11570–11577. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b00861>
- Quevedo, W., Ontaneda, J., Large, A., Seymour, J. M., Bennett, R. A., Grau-Crespo, R., & Held, G. (2020). Adsorption of Aspartic Acid on Ni{100}: A Combined Experimental and Theoretical Study. *Langmuir*, 36(32), 9399–9411. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c01175>
- Rajh, T., Dimitrijevic, N. M., Bissonnette, M., Koritarov, T., & Konda, V. (2014). Titanium Dioxide in the Service of the Biomedical Revolution. *Chemical Reviews*, 114(19), 10177–10216. <https://doi.org/10.1021/cr500029g>
- Reginato, G., Zani, L., Calamante, M., Mordini, A., & Dessì, A. (2020). Dye-Sensitized Heterogeneous Photocatalysts for Green Redox Reactions. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2020(11–12), 899–917. <https://doi.org/10.1002/ejic.201901174>
- Rodriguez, J., Candal, R. J., Estrada, W., & Blesa, M. A. (2005). El fotocatalizador : síntesis, propiedades y limitaciones. *Solar Safe Water*, 9, 129–145. <https://www.psa.es/webesp/projects/solarsafewater/curso.php>
- Ronchi, C., Selli, D., Pipornpong, W., & Di Valentin, C. (2019). Proton Transfers at a Dopamine-Functionalized TiO₂ Interface. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(13), 7682–7695. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b04921>
- Ronchi, C., Soria, F. A., Ferraro, L., Botti, S., & Di Valentin, C. (2021). Absorption mechanism of dopamine/DOPAC-modified TiO₂ nanoparticles by time-dependent density functional theory calculations. *Materials Today Energy*, 19. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2020.100571>
- Sholl, D., & Steckel, J. (2009). *DENSITY FUNCTIONAL THEORY. A PRACTICAL INTRODUCTION* (1st ed.). John Wiley & Sons,.
- Sun, W., & Ceder, G. (2013). Efficient creation and convergence of surface slabs. *Surface Science*, 617, 53–59. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2013.05.016>
- Swaminathan, M. (2018). Semiconductor oxide nanomaterials as catalysts for multiple

- applications. In *Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications*. Elsevier Inc.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813351-4.00011-0>
- Syres, K., Thomas, A., Bondino, F., Malvestuto, M., & Grätzel, M. (2010). Dopamine adsorption on anatase TiO₂(101): A photoemission and NEXAFS spectroscopy study. *Langmuir*, *26*(18), 14548–14555. <https://doi.org/10.1021/la1016092>
- Thang, H. V., Pacchioni, G., DeRita, L., & Christopher, P. (2018). Nature of stable single atom Pt catalysts dispersed on anatase TiO₂. *Journal of Catalysis*, *367*, 104–114. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.08.025>
- Tillotson, M. J., Brett, P., Bennett, R. A., & Grau-Crespo, R. (2015). Adsorption of organic molecules at the TiO₂(110) surface: the effect of van der Waals interactions. *Surface Science*, *632*, 142–153.
- Tokode, O., Prabhu, R., Lawton, L. A., & Robertson, P. K. J. (2016). Controlled periodic illumination in semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, *319–320*, 96–106. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.12.002>
- Tolba, S. A., Gameel, K. M., Ali, B. A., Almossalami, H. A., & Allam, N. K. (2018). The DFT+U: Approaches, Accuracy, and Applications. In *Density Functional Calculations - Recent Progresses of Theory and Application*. InTech. <https://doi.org/10.5772/intechopen.72020>
- Trinh, Q. T., Bholá, K., Amaniampong, P. N., Jérôme, F., & Mushrif, S. H. (2018). Synergistic Application of XPS and DFT to Investigate Metal Oxide Surface Catalysis. *Journal of Physical Chemistry C*, *122*(39), 22397–22406. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b05499>
- Tsaousis, P., Ontaneda, J., Bignardi, L., Bennett, R. A., Grau-Crespo, R., & Held, G. (2018). Combined Experimental and Theoretical Study of Methyl Acetoacetate Adsorption on Ni{100}. *The Journal of Physical Chemistry C*, *122*(11), 6186–6194. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b00204>
- Valles-sánchez, A., Rosales-marines, L., Eugenia, L., & Lorena, S. (2014). Métodos y Usos

- de la Química Computacional Computational Chemistry Methods and its Applications. *Revista Científica de La Universidad Autónoma de Coahuila Métodos*, 6(11), 16–21.
- Yang, X., & Wang, D. (2018). Photocatalysis: From Fundamental Principles to Materials and Applications [Review-article]. *ACS Applied Energy Materials*, 1(12), 6657–6693. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b01345>
- Yin, W.-J., Wen, B., Bandaru, S., Krack, M., Lau, M., & Liu, L.-M. (2016). The Effect of Excess Electron and hole on CO₂ Adsorption and Activation on Rutile (110) surface. *Scientific Reports*, 6(March), 23298. <https://doi.org/10.1038/srep23298>
- Yu, H. S., Li, S. L., & Truhlar, D. G. (2016). Perspective: Kohn-Sham density functional theory descending a staircase. *Journal of Chemical Physics*, 145(13). <https://doi.org/10.1063/1.4963168>
- Yu, J., Low, J., Xiao, W., Zhou, P., & Jaroniec, M. (2014). Enhanced Photocatalytic CO₂-Reduction Activity of Enhanced Photocatalytic CO₂-Reduction Activity of Anatase TiO₂ by. *Journal of the American Chemical Society*, 136, 8839.
- Zinola, C. F. (2010). Density functional theory. *Electrocatalysis: Computational, Experimental, and Industrial Aspects*, 117–138. <https://doi.org/10.1201/9781420045451>
- Zou, J. P., Chen, Y., Zhu, M., Wang, D., Luo, X. B., & Luo, S. L. (2018). Semiconductor-Based Nanocomposites for Photodegradation of Organic Pollutants. In *Nanomaterials for the Removal of Pollutants and Resource Reutilization* (pp. 25–58). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814837-2.00002-0>

Apéndice

Tabla A1

Parámetros estructurales calculados para la DA en fase gaseosa predichos por el funcional optB86b-vdW. Para la numeración, consulte la Figura 6 en la sección principal.

Parámetros	Conformer G	Conformer A
$d(\text{C1-C2})$	1.536 Å	1.533 Å
$d(\text{C1-N})$	1.467 Å	1.467 Å
$d(\text{C2-ring})$	1.508 Å	1.509 Å
$d(\text{O1-ring})$	1.384 Å	1.371 Å
$d(\text{O2-ring})$	1.371 Å	1.385 Å
$d(\text{C-C ring})$	~1.398 Å	~1.398 Å
$d(\text{C-H})$	~1.106 Å	~1.106 Å
$d(\text{ring-H})$	~1.095 Å	~1.095 Å
$d(\text{O-H})$	~0.977 Å	~0.977 Å
$d(\text{N-H})$	~1.025 Å	~1.025 Å
$\angle\text{N-C1-C2}$	110.5°	110.1°
$\angle\text{C1-C2-ring}$	112.5°	112.6°
$\angle\text{N-C1-C2-ring}$	62.6°	178.2°

Tabla A2

Energías de adsorción de DA adsorbida en la superficie de TiO₂(110) calculadas en eV obtenidas con los dos funcionales de correlación e intercambio considerados en la presente investigación.

Configuración	optB88B-vdW	PBE
<i>Bridging G</i>	-2.83	-1.95
<i>Bridging A</i>	-2.80	-1.92
<i>Chelating G</i>	-1.38	-0.67
<i>Chelating A</i>	-1.34	-0.66

Tabla A3

Energías de adsorción de DA adsorbida en la superficie de IrO₂(110) calculadas en eV obtenidas con los funcionales optB86b-vdW y PBE.

Configuración	optB86b-vdW	PBE
<i>Bridging G</i>	-4.69	-3.69
<i>Bridging A</i>	-4.65	-3.68