

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS**



TESIS

**ESTRUCTURA Y REACTIVIDAD EN
SUPERFICIES DE FOSFORENO**

POR

HÉCTOR NOÉ FERNÁNDEZ ESCAMILLA

**COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO
DE DOCTOR EN INGENIERÍA FÍSICA INDUSTRIAL**

NOVIEMBRE, 2018

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS**

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS



TESIS

**ESTRUCTURA Y REACTIVIDAD EN
SUPERFICIES DE FOSFORENO**

POR

HÉCTOR NOÉ FERNÁNDEZ ESCAMILLA

**COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO
DE DOCTOR EN INGENIERÍA FÍSICA INDUSTRIAL**

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN,

NOVIEMBRE DE 2018

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la Tesis ESTRUCTURA Y REACTIVIDAD EN SUPERFICIES DE FOSFORENO, realizada por el alumno HÉCTOR NOÉ FERNÁNDEZ ESCAMILLA, con número de matrícula 1321211, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Doctorado en Ingeniería Física Industrial.

El Comité de Tesis

Dr. Edgar Martínez Guerra
Presidente
Asesor de Tesis (interno)

Dr. Alfredo Tlahuice Flores
Secretario
Coasesor de Tesis (interno)

Dra. María Teresa Romero de la Cruz
1er vocal (externo)

Dr. Jonathan Guerrero Sánchez
2do vocal (externo)

Dr. Sergio Javier Mejía Rosales
3er vocal (interno)

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, 2018

Dedicado a

Agradecimientos

Índice general

Dedicatoria	I
Agradecimientos	II
1. Introducción	1
1.1. Objetivos	7
1.2. Estructura de la tesis	7
2. Marco Teórico	8
2.1. Unidades atómicas	8
2.2. Ecuación de Schrödinger	8
2.3. Problema de muchos cuerpos	10
2.4. Aproximación de Born-Oppenheimer	11
2.5. Antisimetría o Principio de Exclusión de Pauli	13
2.6. Principio variacional	14
2.7. Aproximación Hartree Fock	15
2.7.1. Determinante Slater	16
2.7.2. Ecuaciones de Hartree-Fock	17

CAPÍTULO 0

2.8. Teoría Funcional de la Densidad	19
2.8.1. Ecuaciones de Kohn-Sham	20
2.9. Aproximación de densidad local (LDA)	23
2.10. Aproximación de gradiente generalizado (GGA)	24
2.11. Funciones bases	24
2.12. Ondas planas	24
2.13. Pseudopotenciales	25
2.13.1. Pseudopotenciales que conservan la norma	27
2.13.2. Pseudopotenciales ultrasuaves	28
3. Metodologías	30
3.1. Quantum ESPRESSO	30
3.2. Truncamiento de la función de onda, ecutwfc	30
3.3. Ciclo auto-consistente (SCF)	32
3.4. Integración en la zona de Brillouin	35
3.5. Materiales metálicos, aislantes o semiconductores	37
3.5.1. Fermi-Dirac	38
3.5.2. Methfessel-Paxton	38
3.5.3. Gaussian	39
3.5.4. Marzari-Vanderbilt : <i>cold smearing</i>	39
3.6. Teorema de Hellmann-Feynman	40

3.7. Nudged Elastic Band (NEB)	43
3.7.1. Descripción del método NEB	44
3.7.2. Climbing Image Nudged Elastic Band (CI-NEB)	47
4. Estructura de fosforeno negro y fosforeno azul	49
4.1. Fosforeno negro	49
4.2. Fosforeno azul	53
5. Nanotubos de fosforeno negro de una sola pared ($SW\beta$PNTs)	56
5.1. Objetivo	58
5.2. Hipótesis	59
5.3. Análisis estructural	59
5.3.1. Zigzag (n,0)	59
5.3.2. Armchair (0,m)	61
5.3.3. Quirales (n,m)	63
5.3.4. Quirales (n,n)	64
5.4. Análisis de estabilidad	66
5.5. Análisis electrónico	67
5.6. Conclusiones	68
6. Nanotubos de fosforeno negro de doble pared ($DW\beta$PNTs).	70
6.1. Objetivo	70

CAPÍTULO 0

6.2. Hipótesis	70
6.3. Análisis de estabilidad	71
6.4. Análisis electrónico	77
6.5. Conclusiones	79
7. Oxidación del fosforeno negro	80
7.1. Hipótesis	80
7.2. Procedimiento	81
7.3. Oxidación del fosforeno negro	81
7.3.1. Fosforeno negro	81
7.3.2. Adsorción (0.015 ML)	82
7.3.3. Adsorción (0.03 ML)	84
7.3.4. Adsorción (0.04ML)	86
7.3.5. Adsorción (0.0625 ML)	90
7.3.6. Adsorción (0.078 ML)	91
7.4. Análisis estructural	92
7.5. Estabilidad	95
7.6. Propiedades electrónicas	96
7.7. Mecanismo de oxidación	97
7.7.1. Adsorción y difusión (0.015 ML)	97
7.7.2. Adsorción (0.03 ML)	100

CAPÍTULO 0

7.7.3. Adsorción (0.04ML)	101
7.7.4. Adsorción (0.0625 ML)	103
7.7.5. Adsorción (0.078 ML)	104
7.8. Conclusiones	107
8. Reducción de dimetil sulfóxido mediado por fosforeno azul	108
8.0.1. Fosforeno azul	108
8.0.2. Dimetil Sulfuro	108
8.0.3. Dimetil Sulfóxido	109
8.1. Objetivo	109
8.2. Hipótesis	109
8.3. Procedimiento	109
8.4. Análisis estructural	110
8.4.1. Fosforeno azul	110
8.4.2. Dimethyl sulfóxido	110
8.4.3. Estado de cero energía (ZE)	110
8.4.4. Estado intermedio (IS)	111
8.4.5. Estado final (FS)	114
8.5. Trayectoria de mínima energía	117
8.5.1. Estado de transición	118
8.5.2. Reducción del DMSO a DMS	119

CAPÍTULO 0

8.6. Densidad de estados	122
8.7. Mapas de densidad de carga	124
8.8. Distribución de espín	126
8.9. Conclusiones	128
Bibliografía	129

Capítulo 1

Introducción

La Teoría Funcional de la Densidad (DFT) es una manera eficaz de resolver la ecuación de Schrödinger para muchos cuerpos. Este formalismo es presentado por Hohenberg-Kohn, y Kohn-Sham en los años 60's,[1] donde la propuesta es que en lugar de trabajar con la función de onda que describe al sistema, se resuelve la ecuación de Schrödinger con la densidad electrónica del sistema. DFT se implementa en el estudio de primeros principios, convirtiéndose en un complemento esencial en la investigación de nuevos materiales, asistiendo en la descripción de las propiedades electrónicas, estructurales y vibracionales de los sistemas obtenidos experimentalmente, como también siendo herramienta fundamental en la propuesta de nuevos sistemas.

El fósforo es un elemento de la tabla periódica descubierto en 1669, su símbolo químico es "P", su configuración electrónica es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$, por lo que tiene cinco electrones de valencia y puede enlazarse a otros átomos de fósforo de diversas maneras, dando lugar a múltiples alótropos. Los primeros alótropos estables del fósforo que se conocieron en su fase en bulto fueron el fósforo blanco y el fósforo rojo. En 1914 P.W. Bridgman durante un intento de transformar experimentalmente el fósforo blanco a fósforo rojo aplicando presiones altas, obtuvo un alótropo diferente al cual se le identificó como fósforo negro.[2] El fósforo negro resulta ser la fase termodinámicamente más estable en la que se puede encontrar al fósforo en la naturaleza, esta

formado por una serie de capas apiladas (figura 1.1), unidas entre ellas por una interacción de van der Waals de manera similar a la estructura del grafito.

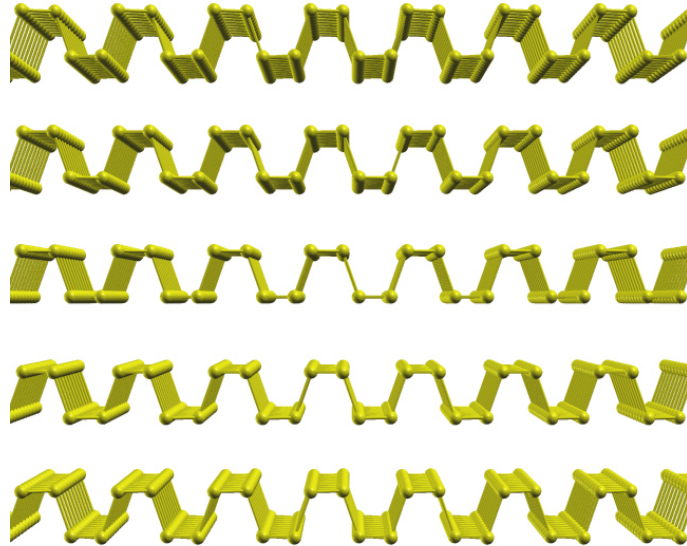


Figura 1.1: Estructura del fósforo negro.

La exploración teórica y experimental de sistemas 2D, 1D y 0D han generado gran interés entre la comunidad científica debido a las propiedades que son diferentes a las presentes en la fase cristalina. En el año 2004 se obtuvo experimentalmente el primer material bidimensional, mediante la exfoliación mecánica del grafito se logró obtener una monocapa de átomos (grafeno).[3] El grafeno está formado por átomos de carbono con una hibridación sp^2 en una celda hexagonal (figura 1.2), el cual presenta propiedades mecánicas, de transporte y electrónicas excepcionales[4] [5]. Sin embargo, la ausencia de una brecha energética (*band gap*) lo ha limitado de ser aplicado en el campo de los semiconductores. Una manera de inducir un *band gap* a los materiales es mediante la adsorción de átomos o moléculas, sin embargo, la adsorción de átomos en el grafeno no es viable debido a que su superficie no es reactiva, por lo tanto una gran comunidad investiga la manera de modular un *band gap* en el grafeno ya sea generando deformaciones o dopaje por sustitución, entre otras propuestas.

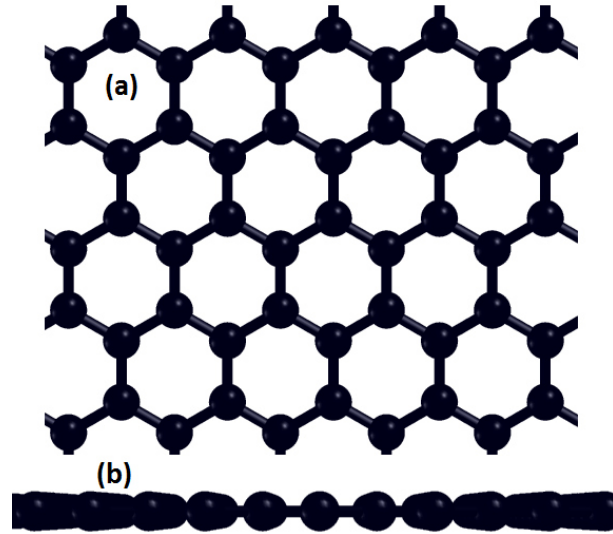


Figura 1.2: Estructura del grafeno en dos vistas diferentes, (a) $[0001]$ vista aérea, (b) $[10\bar{1}0]$ vista lateral.

Mientras tanto, se buscan nuevos nanomateriales cuyas propiedades puedan ser compatibles con la industria electrónica existente, por lo que han surgido nuevos materiales 2D, 1D y 0D. El siliceno es un material bidimensional con una estructura hexagonal como en el grafeno $P6/3mmm$ (plana), pero descrito por el grupo espacial $P-3m1$ ($dz=0.44$) (figura 1.3). Los átomos de silicio que conforman al siliceno tienen una hibridación entre sp^2 y sp^3 , generando que la monocapa no sea totalmente plana como el grafeno. La corrugación del siliceno, generada por la hibridación de los átomos de silicio le da estabilidad a la estructura y generan una superficie altamente reactiva, por lo que la adsorción de átomos y moléculas es muy favorable.[6][7] Las propiedades electrónicas del siliceno se pueden modular incorporando adsorbatos y controlando cobertura de depósito (0-1ML) en su superficie, como reporta el grupo de X. Xu, quienes al variar el nivel de oxidación influyen en la respuesta electrónica del material.[8] Aunque el siliceno no presenta una alta movilidad electrónica en comparación con el grafeno, la facilidad para modular sus propiedades electrónicas lo convirtieron en la base de la nueva generación de nanodispositivos, aunque Yi Du et al.[9] ya reportó la obtención experimental de una monocapa cuasi-libre (*quasi-freestanding*)

de siliceno sobre un sustrato de $SiO_x/Ag(111)$, se sigue requiriendo sustratos de soporte donde se pueda crecer el siliceno y posteriormente poderlo aislar del sustrato.

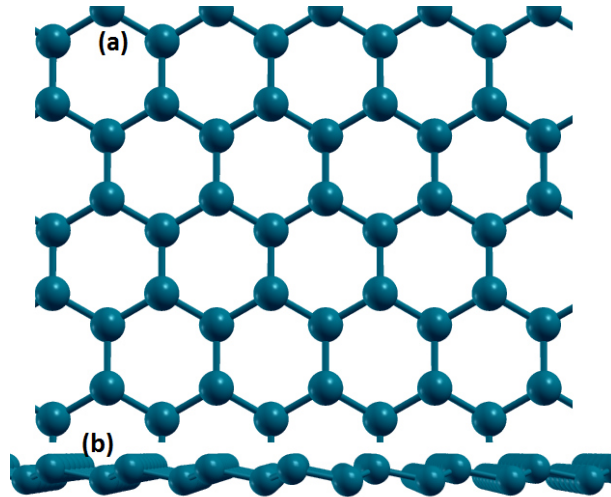


Figura 1.3: Estructura del siliceno en dos vistas diferentes, (a) [0001] vista aérea, (b) [10 $\bar{1}$ 0] vista lateral.

La exploración de nanoestructuras a base de fósforo ha atraído la atención de la comunidad científica, debido a sus propiedades y posibles aplicaciones. 100 años después del descubrimiento de fósforo negro, en el año 2014 el grupo de Liu H. reportó la exfoliación mecánica de cristales de fósforo negro, lo cual resultó en la obtención del fosforeno negro. [10]

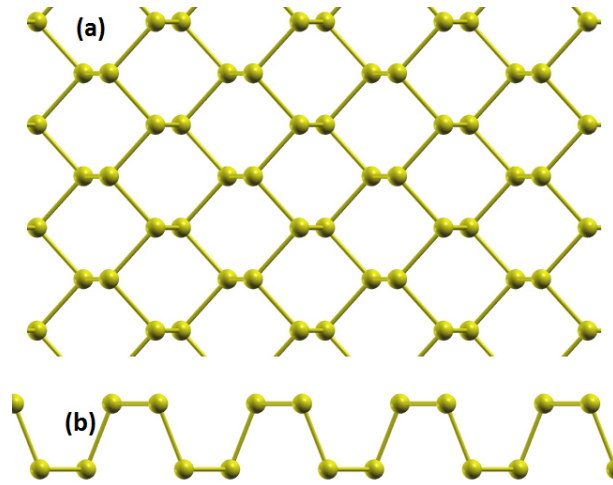


Figura 1.4: Estructura del fosforeno negro en dos vistas diferentes, (a) vista aérea [001], (b) vista lateral [010].

El fosforeno negro está conformado por átomos de fósforo con una hibridación sp^3 , cada átomo forma un enlace covalente con tres átomos de fósforo en un patrón hexagonal (figura 1.4), en una celda unitaria ortorrómbica. A diferencia del grafeno, el fosforeno negro tiene una corrugación denominada *puckerada* como se muestra en la figura 1.4(b). El fosforeno negro presenta una alta movilidad electrónica ($10000\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) además de ser un semiconductor con un *band gap* directo de $\sim 1\text{ eV}$, [11] lo que lo convierte en el candidato ideal para ser aplicado en dispositivos electrónicos. El *band gap* del fosforeno negro está en función del apilamiento de capas, si aumenta el número de capas, entonces el *band gap* disminuye hasta que se obtiene un *band gap* de $\sim 0.30\text{ eV}$, el cual es el valor del *band gap* para el bulto. Cada átomo de fósforo tiene dos electrones de valencia desapareados, lo que genera una superficie muy reactiva, por lo tanto se pueden modificar sus propiedades funcionalizando la superficie o generando deformaciones estructurales.

Se han realizado muchas propuestas teóricas de alótropos bidimensionales del fósforo, entre ellas destaca la realizada por David Tománek en el año 2014, [12] en la que propone una monocapa donde los átomos de fósforo tienen un patrón hexagonal, con una leve corrugación (figura 1.5), fosforeno azul.

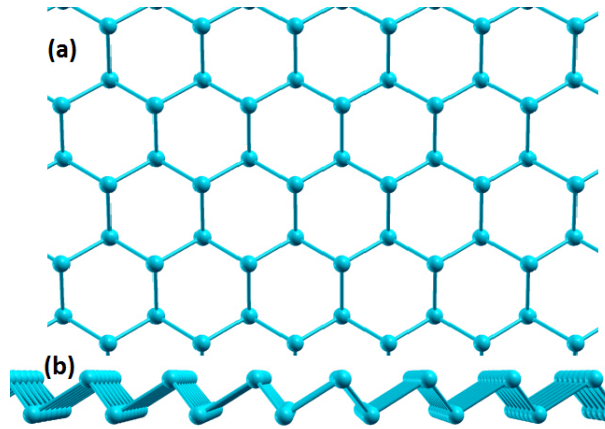


Figura 1.5: Estructura del fosforeno azul en dos vistas diferentes, (a) [0001] vista aérea, (b) $[10\bar{1}0]$ vista lateral.

El fosforeno azul se reporta tan estable como el fosforeno negro y presenta un *band gap* indirecto de ~ 2 eV. Se han estudiado las propiedades electrónicas del fosforeno azul en presencia de campo eléctrico, con dopaje por sustitución, con adsorción de átomos, entre otros.[13] [14] Dos años después de la propuesta de manera teórica del fosforeno azul se reporta su obtención experimental sobre una superficie de Au(111) por el grupo de Zhang. [15] Se han sugerido otras superficies como Cu(111) y GaN (001) en las cuales se podría hacer crecer de manera epitaxial fosforeno azul.[16][17] La reactividad de la superficie del fosforeno azul lo colocan como un buen candidato para ser utilizado como detector de moléculas. La adsorción de moléculas puede ser una manera de modular las propiedades del material como lo reporta Liu N y Zhou S.[18]

El fosforeno negro y azul, ya están siendo utilizados para el desarrollo y mejora de dispositivos, también abren camino a una nueva variedad de nanomateriales que pueden ser obtenidos. Entre las propuestas mas recientes y viables se encuentran los nanotubos de fosforeno (PNTs).[19]

1.1. Objetivos

Estudiar el efecto de la estructura en las propiedades electrónicas y de reactividad en nanotubos y superficies de fosforeno.

1.2. Estructura de la tesis

En el capítulo II se detallaran fundamentos de la teoría. En el capítulo III se describe la metodología mediante la cual es implementada la teoría. En el capítulo IV se estudiará la estructura del fosforeno negro y del fosforeno azul. El capítulo V, se presenta el estudio realizado a nanotubos de fosforeno negro de una sola pared, donde se analizó la estabilidad estructural, la dependencia del tamaño y la quiralidad de los tubos con el *band gap*. En el capítulo VI se estudiará la estructura de nanotubos de fosforeno negro de doble pared y su estabilidad. En el capítulo VII se estudió la oxidación a bajas concentraciones del fosforeno negro y en el capítulo VIII se muestra el estudio realizado sobre la reducción de una molécula contaminante mediada por la reactividad del fosforeno azul.

Capítulo 2

Marco Teórico

La materia esta compuesta por núcleos y electrones interaccionando colectivamente en una estructura condensada, por lo que para poder describir las propiedades físicas de los materiales, es necesario estudiar la materia a nivel de la mecánica cuántica.

2.1. Unidades atómicas

El estudio cuántico de sistemas finitos (moléculas) e infinitos (cristales) se puede simplificar considerablemente al emplear un sistema de unidades adimensionales conocido como sistema de unidades atómicas. En este sistema las cantidades físicas son expresadas como múltiplos de constantes fundamentales, las cuales se fijan a la unidad, por lo tanto estas constantes pueden ser descartadas de las ecuaciones. Algunas de estas constantes son la masa del electrón m_e , \hbar la cual esta definida como la constante de Planck h dividida por 2π , y $4\pi\epsilon_0$ la permitividad del vacío.

2.2. Ecuación de Schrödinger

La mecánica cuántica establece que toda la información que se puede conocer sobre un sistema esta contenida en la función de onda ψ que lo

describe. Para obtener ψ se debe resolver la ecuación de Schrödinger:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + V\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad (2.1)$$

o

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (2.2)$$

Para un sistema integrado por M núcleos y N electrones la ecuación de Schrödinger tiene la siguiente forma:

$$\hat{H}\psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) = E_i\psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \quad (2.3)$$

donde \hat{H} es el operador Hamiltoniano que representa la energía total del sistema, dado en unidades atómicas y en ausencia de campos eléctricos o magnéticos, y se describe de la siguiente forma:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.4)$$

Donde los índices A y B corren sobre los M núcleos, mientras que los índices i y j se utilizan para denotar los N electrones del sistema. Z_A y Z_B son los números atómicos de los núcleos A y B respectivamente. M_A es la masa del núcleo A , r_{iA} define la distancia entre el núcleo A y el electrón i . r_{ij} es la distancia entre el i -ésimo y j -ésimo electrón, mientras que R_{AB} es la distancia entre los núcleos A y B . El operador Laplaciano ∇_i^2 y ∇_A^2 está definido como la suma de los operadores diferenciales (en coordenadas cartesianas) con respecto al i -ésimo electrón y el A -ésimo núcleo respectivamente:

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \quad (2.5)$$

$$\nabla_A^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_A^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_A^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_A^2} \quad (2.6)$$

Los términos que componen al Hamiltoniano son:

$$\hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 : \text{energía cinética de los electrones.}$$

$$\hat{T}_M = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 : \text{energía cinética de los núcleos.}$$

$$\hat{V}_{Ne} = - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} : \text{potencial coulombico entre el núcleo y los electrones.}$$

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} : \text{potencial coulombico entre electrones.}$$

$$\hat{V}_{M_A M_B} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} : \text{potencial entre núcleos}$$

La función de onda del sistema en el *i-ésimo* estado esta representada de la siguiente forma:

$$\psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \quad (2.7)$$

mientras que E_i es el valor numérico de la energía del sistema en el estado *i*.

2.3. Problema de muchos cuerpos

Aunque en principio podemos conocer todos los parámetros para resolver la ecuación de Schrödinger, esta se resuelve de manera exacta para un número muy limitado de sistemas, debido a que el Hamiltoniano involucrado es matemáticamente intratable, esto se debe a que estamos atacando un problema de muchos cuerpos. La que función de onda ψ depende de $3N$ coordenadas espaciales debido a los N electrones del sistema, más N coordenadas correspondientes al espín de cada electrón, la función de onda también cuenta con $3M$ grados de libertad debido a las coordenadas espaciales de los M núcleos. Por esta razón es necesario realizar aproximaciones y de esta manera resolver el problema.

2.4. Aproximación de Born-Oppenheimer

Una de las aproximaciones para resolver la ecuación Schrödinger es la aproximación de Born-Oppenheimer. La masa de cada núcleo es aproximadamente 1800 veces la masa de un electrón, por lo que se puede decir que los electrones responden mucho más rápido a los cambios en su entorno en comparación con los núcleos, en consecuencia podremos asumir que los núcleos están fijos. Si los núcleos están fijos en el espacio, entonces la energía cinética de los núcleos es cero y la energía potencial núcleo-núcleo es constante, por lo tanto el Hamiltoniano toma la siguiente forma:

$$\hat{H}_{elec} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (2.8)$$

Este operador es conocido como Hamiltoniano electrónico, el cual describe el movimiento de los N electrones en un campo de M núcleos. La solución a la ecuación de Schrödinger en presencia del Hamiltoniano electrónico es la función de onda electrónica ψ_{elec} con una energía E_{elec} .

$$\hat{H}_{elec} \psi_{elec} = E_{elec} \psi_{elec} \quad (2.9)$$

$$\{\hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}\} \psi_{elec} = E_{elec} \psi_{elec} \quad (2.10)$$

ψ_{elec} describe el movimiento de los electrones y depende explícitamente de las coordenadas de los electrones y paramétricamente de las coordenadas de los núcleos, es decir que para diferentes arreglos en la posición de los núcleos, ψ_{elec} será una función electrónica diferente, como también ocurre con la energía E_{elec} .

$$\psi_{elec} = \psi_{elec}(\{r_i\}; \{R_A\}) \quad (2.11)$$

$$E_{elec} = E_{elec}(\{R_A\}) \quad (2.12)$$

La energía total E_{tot} para un sistema de núcleos fijos, debe incluir la

constante de repulsión entre los núcleos E_{nuc} , entonces finalmente la energía total del sistema es:

$$E_{tot} = E_{elec} + E_{nuc} \quad (2.13)$$

donde E_{nuc} está definida como

$$E_{nuc} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (2.14)$$

Hasta este punto, es lo referente a la parte electrónica del problema, en la cual estamos interesados.

Una vez resuelta la parte electrónica, es posible resolver el problema considerando el movimiento de los núcleos. Como los electrones son partículas cuya localización es indeterminada, entonces podemos remplazar las coordenadas electrónicas del Hamiltoniano por valores esperados, así:

$$\hat{H}_{nuc} = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 + \left\langle -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right\rangle + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.15)$$

sustituyendo por $E_{elec}(\{R_A\})$

$$\hat{H}_{nuc} = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 + E_{elec}(\{R_A\}) + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.16)$$

los dos términos de la derecha de la ecuación anterior determinan la energía total, $E_{tot}(\{R_A\})$ entonces :

$$\hat{H}_{nuc} = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 + E_{tot}(\{R_A\}) \quad (2.17)$$

Los núcleos en la aproximación de Born-Oppenheimer se mueven en un potencial de superficie energético obtenido de resolver el sistema electrónico, $E_{tot}(\{R_A\})$, en un ciclo autoconsistente.

La solución a la ecuación de Schrödinger en presencia del hamiltoniano \hat{H}_{nuc} describe la vibración, rotación y traslación de los átomos

$$\hat{H}_{nuc}\psi_{nuc} = E\psi_{nuc} \quad (2.18)$$

$$\psi_{nuc} = \psi_{nuc}(\{R_A\}) \quad (2.19)$$

La aproximación a la función de onda total es dada por

$$\psi(\{r_i\}; \{R_A\}) = \psi_{elec}(\{r_i\}; \{R_A\})\psi_{nuc}(\{R_A\}) \quad (2.20)$$

2.5. Antisimetría o Principio de Exclusión de Pauli

Para poder describir de manera completa al electrón con una función de onda ψ es necesario considerar tanto coordenadas espaciales \vec{r} además de su espín s , esto lo podemos asumir en una variable: $\vec{x} = \{\vec{r}, s\}$.

La función de onda ψ no es una observable por si sola, sino que se le da una interpretación física al cuadrado del modulo de la función:

$$|\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \quad (2.21)$$

El cual representa la probabilidad de encontrar a los N electrones simultáneamente en un volumen definido por $d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N$. Los electrones en un enlace (orbital cristalino) interaccionan en el limite de Heisenberg (Angstroms), en ese régimen son partículas indistinguibles, así la probabilidad debe conservarse ante un intercambio.

$$|\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_i, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_N)|^2 = |\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_j, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_N)|^2 \quad (2.22)$$

La propiedad matemática que garantiza que la probabilidad sea una constante bajo el intercambio de partículas de espín 1/2, es la antisimetría.

$$\psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_N) = -\psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_N) \quad (2.23)$$

la función de onda que describe a los electrones no solamente tiene que satisfacer la ecuación de Schrödinger, sino que también debe ser una función antisimétrica.

2.6. Principio variacional

Una vez que se determinan el número de electrones N y el potencial externo V_{ext} podemos construir el Hamiltoniano que describe al sistema \hat{H} , el valor esperado de la energía esta dado por la siguiente forma:

$$E[\psi] = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (2.24)$$

para cada estado ψ se tiene valor esperado E , la energía obtenida para un estado ψ puede ser mayor o igual a la energía del estado base E_0 . Para encontrar la función del estado base, debemos minimizar el funcional $E[\psi]$ con respecto a todas las funciones de onda de los N electrones,

$$E_0 = \min_{\psi} E[\psi] \quad (2.25)$$

Si expandimos ψ en términos de los eigenestados normalizados del Hamiltoniano \hat{H} ,

$$\psi = \sum_k C_k |\psi_k\rangle \quad (2.26)$$

donde C_k son los coeficientes la expansión y los eigenestados $|\psi_k\rangle$ son ortonormales, por lo tanto la siguiente propiedad se satisface

$$\langle \psi_k | \psi_l \rangle = \delta_{kl} \quad (2.27)$$

la energía se calcula mediante la descomposición espectral

$$E = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (2.28)$$

$$E = \frac{\sum_k |c_k|^2 E_k}{\sum_k |c_k|^2} \quad (2.29)$$

donde E_k es la energía para el k -ésimo estado del Hamiltoniano. Debido a que $E_0 \leq E_1 \leq \dots$, $E[\psi]$ siempre es mayor o igual al estado base, se obtendrá la energía del estado base E_0 cuando $\psi = C_0|\psi_0\rangle$. Cada eigenestado ψ es un extremal del funcional $E[\psi]$, por lo que se puede remplazar la ecuación de Schrödinger con el principio variacional :

$$\delta E[\psi] = 0 \tag{2.30}$$

Cuando se satisface la ecuación 2.30 también se satisface la ecuación de Schrödinger y viceversa.

Es conveniente reescribir la ecuación anterior, de tal manera que se garantice que la función de onda ψ obtenida esta normalizada. Esto se logra con el método de multiplicadores de Lagrange. El problema central consiste en encontrar las $\psi(r, s)$ que minimiza el funcional $E[\psi(r, s)]$ sujeto a la condición $\langle \psi | \psi \rangle = 1$, donde E (multiplicador de Lagrange) describe la energía del sistema multielectrónico, por lo tanto se tiene:

$$\delta[\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle - E \langle \psi | \psi \rangle] = 0 \tag{2.31}$$

una vez que conocemos ψ_0 podemos describir todas las propiedades del sistema en el estado base. También podemos decir que la energía en el estado base es un funcional de el número de electrones y el potencial del externo.

$$E = E_0[N, V_{ext}] \tag{2.32}$$

2.7. Aproximación Hartree Fock

El objetivo de la aproximación de Hartree-Fock es resolver numéricamente el problema de muchos cuerpos. La aproximación de Hartree-Fock se refiere a que cada electrón se mueve debido a la acción de un campo electrostático creado por la presencia de otros electrones.

2.7.1. Determinante Slater

Si consideramos el caso donde las partículas no interactúan, la probabilidad de encontrar cada partícula en algún punto en el espacio es la misma e independiente de las demás partículas. Por lo tanto podemos definir la densidad electrónica del sistema $\rho(r)$ como N veces la densidad de una sola partícula $n(r_i)$

$$\rho(r) = N \cdot n(r_i) \quad (2.33)$$

Por otra parte, la función de onda de un sistema de muchos cuerpos se puede representar como el producto de funciones de onda normalizadas individuales, es decir:

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2), \dots, \varphi_N(r_N) \quad (2.34)$$

como estamos describiendo electrones, la función de onda debe ser una función antisimétrica con respecto al intercambio de cualquier par de partículas. La función 2.34 no es una función antisimétrica, pero se puede forzar a que cumpla con este requerimiento, para esto, tomamos productos de la función 2.34, intercambiamos las posiciones de todas las partículas por pares y construimos la combinación que sea *a priori* una función antisimétrica.

Esto es fácil de hacer para dos partículas:

$$\psi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2) - \varphi_1(r_2)\varphi_2(r_1)] \quad (2.35)$$

El factor $\frac{1}{\sqrt{2}}$ se introduce para mantener la función normalizada. Existen $N!$ posibilidades de intercambiar partículas en una función de onda de N partículas, entonces las funciones se pueden expresar de la siguiente manera:

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_p \text{sing}(P) \varphi_{P1}(r_1)\varphi_{P2}(r_2) \cdots \varphi_{PN}(r_N) \quad (2.36)$$

P corre sobre todas las permutaciones de los electrones, $\text{sing}(P) = 1$ para

todas las permutaciones par y $\text{sing}(P) = -1$ para permutaciones impar. Esta también se puede escribir como determinante de la siguiente manera:

$$\psi(r_1, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \varphi_1(r_1) & \cdots & \varphi_1(r_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(r_1) & \cdots & \varphi_N(r_N) \end{bmatrix}$$

Lo que se conoce como *determinante de Slater*. Cada columna describe a un electrón, mientras que cada fila describe a cada orbital. El intercambio de dos columnas en el determinante significa que estamos intercambiando dos partículas. Si tuviésemos dos columnas idénticas, esto significaría que tenemos dos partículas compartiendo la misma coordenada espacial; el determinante entonces se hace cero, lo que quiere decir que tal situación no existe físicamente. Este hecho es cierto si los dos electrones en cuestión tienen la misma dirección de espín, de otra manera si pueden compartir el mismo orbital, para considerar el espín podemos hacer uso de la una variable que considere tanto la posición de los electrones como su espín $x = \{r, s\}$

$$\phi(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \varphi_1(x_1) & \cdots & \varphi_1(x_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(x_1) & \cdots & \varphi_N(x_N) \end{bmatrix}$$

Entonces, el determinante de Slater es una forma de garantizar la antisimetría de la función de onda.

2.7.2. Ecuaciones de Hartree-Fock

Como se mencionó anteriormente, el método de Hartree-Fock es una aproximación al problema de muchos cuerpos, donde se considera la antisimetría de la función de onda.

Para deducir las ecuaciones de Hartree-Fock partimos de el valor esperado de un Hamiltoniano de muchos cuerpos, $\langle \phi | H | \phi \rangle$, y minimizamos con cálculo variacional considerando la condición de normalización, por lo que tenemos la siguiente expresión:

$$\frac{\delta}{\delta \varphi_\alpha^*(x)} [\langle \phi | H | \phi \rangle - \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \int dy \varphi_i(y) \varphi_i^*(y)] = 0 \quad (2.37)$$

Los multiplicadores de Lagrange ε_i se encargan de la normalización de cada función φ_i por separado. Para garantizar la antisimetría de la función, ϕ se expresa de la siguiente manera :

$$\phi(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P \text{sing}(P) \varphi_{P1}(x_1) \cdot \varphi_{PN}(x_N) \quad (2.38)$$

y sustituyendo el Hamiltoniano de un sistema de muchos cuerpos entonces el valor esperado de la energía toma la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \langle \phi | H | \phi \rangle &= \frac{1}{N!} \sum_{\nu} \sum_{\mu} \text{sing}(\nu) \text{sing}(\mu) \int dx_1 \cdots x_N \varphi_{\nu 1}^*(x_1) \cdots \varphi_{\nu N}^*(x_N) \\ &\quad \left\{ \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U(x_i) \right] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N V(x_i, x_j) \right\} \varphi_{\mu 1}(x_1) \cdots \varphi_{\mu N}(x_N) \end{aligned} \quad (2.39)$$

donde los índices ν y μ indican las permutaciones referentes al intercambio de posición de los electrones. Desarrollando la expresión anterior llegamos a el valor esperado del hamiltoniano de muchos cuerpos con funciones de onda antisimétricas:

$$\begin{aligned} \langle \phi | H | \phi \rangle &= \sum_{i=1}^N \int dx \varphi_i^*(x) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(x) \right] \varphi_i(x) \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \left\{ \int dx dy \varphi_i^*(x) \varphi_j^*(y) \varphi_i(x) \varphi_j(y) \right. \\ &\quad \left. - \int dx dy \varphi_i^*(x) \varphi_j^*(y) \varphi_i(y) \varphi_j(x) \right\} V(x, y) \end{aligned} \quad (2.40)$$

lo que sigue es minimizar el valor esperado del Hamiltoniano, con respecto a una función arbitraria $\varphi_{\alpha}^*(x)$ de la siguiente manera:

$$\frac{\delta}{\delta \varphi_{\alpha}^*(x)} \left[\langle \phi | H | \phi \rangle - \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \int dy \varphi_i(y) \varphi_i^*(y) \right] \quad (2.41)$$

desarrollando la expresión anterior y reacomodando los términos llegamos a la ecuación de Hartree-Fock :

$$\begin{aligned} & \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(x) + \sum_{j \neq \alpha} \int dy V(x, y) \varphi_j^*(y) \varphi_j(y) \right] \varphi_\alpha(x) \\ & - \sum_{j \neq \alpha} \int dy V(x, y) \varphi_j^*(y) \varphi_j(x) \varphi_\alpha(y) = \varepsilon_\alpha \varphi_\alpha(x) \end{aligned} \quad (2.42)$$

el término :

$$\sum_{j \neq \alpha} \int dy V(x, y) \varphi_j^*(y) \varphi_j(y) \varphi_\alpha(x)$$

es la repulsión coulombica, $V(x, y)$, que actúa sobre el electrón x , $\varphi_\alpha(x)$, debido a la presencia del resto de los electrones. La segunda sumatoria corresponde al potencial de intercambio actuando en la función de onda de una partícula $\varphi_\alpha(x)$; es una corrección al potencial coulombico y proviene de la antisimetría de la función de onda.

2.8. Teoría Funcional de la Densidad

La teoría funcional de la densidad (DFT por sus siglas en inglés) toma como variable central a la densidad electrónica del sistema, en lugar de la función de onda. Esta teoría se fundamenta en dos teoremas principales propuestos por Hohenberg y Kohn en el año 1964.

Teorema I: *El potencial externo es un funcional único de la densidad electrónica. Por lo tanto, el Hamiltoniano y todas las propiedades del estado base están determinadas por la densidad electrónica.*

La energía cinética y la interacción electrón-electrón también son funcionales de la densidad $n(r)$. Por lo que podemos definir un funcional $F[n(r)]$.

$$F[n(r)] = \langle \psi | (T + V_{ee}) | \psi \rangle \quad (2.43)$$

Donde T es el operador de energía cinética de los electrones y V_{ee} es el operador de interacción electrón-electrón, el cual se puede descomponer en

dos potenciales:

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}^*)d\vec{r}d\vec{r}^*}{|\vec{r} - \vec{r}^*|} + E_{xc} \quad (2.44)$$

donde el primer término es la interacción electrón-electrón, mientras que E_{xc} es llamado energía de correlación e intercambio, el cual incluye todas las interacciones electrón-electrón que no se consideran en el potencial de Hartree.

El funcional de Hohenberg y Kohn F es universal y exacto, pero desconocido. Podemos definir el funcional de la energía total del sistema de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} E[n(\vec{r})] &= \int drn(\vec{r})V_{ext}(\vec{r}) + F[n(\vec{r})] \\ E[n(\vec{r})] &= T[n(\vec{r})] + \int drn(\vec{r})V_{ext}(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}^*)d\vec{r}d\vec{r}^*}{|\vec{r} - \vec{r}^*|} + E_{xc}[n(\vec{r})] \end{aligned}$$

Podemos escribir la energía del sistema (para un estado base no degenerado) en términos de la función de onda de muchos cuerpos ψ .

$$E[n(\vec{r})] = \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (2.45)$$

con un Hamiltoniano dado por :

$$H = F + V_{ext} \quad (2.46)$$

$$H = T[n(\vec{r})] + \int drn(\vec{r})V_{ext}(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}^*)d\vec{r}d\vec{r}^*}{|\vec{r} - \vec{r}^*|} + E_{xc}[n(\vec{r})] \quad (2.47)$$

Teorema II: *La energía del estado base, se puede obtener vía cálculo variacional: la densidad electrónica que minimiza la energía total es exactamente la densidad del estado base.*

2.8.1. Ecuaciones de Kohn-Sham

Aunque los dos teoremas mencionados prueban la existencia de un funcional universal, no se dan detalles de su naturaleza, o como calcular la densidad del estado base. Para poder atacar este problema hacemos uso

del formalismo mostrado por Kohn-Sham. Este formalismo se basa en que podemos estudiar la interacción entre N electrones de un sistema con ayuda de un sistema auxiliar ficticio, que consta de N electrones en movimiento que no interactúan entre ellos, con un potencial efectivo, llamado potencial de Kohn-Sham, V_{KS} . El orbital de Kohn-Sham para una sola partícula nos conduce al mismo estado base, que en el sistema de los electrones interactuantes.

El objetivo ahora es la minimización con respecto a la densidad electrónica, $n(r)$, del funcional de energía total del sistema, $E[n(r)]$, sujeto a la condición de conservar el número de partículas, es decir $\int n(r)dr = N$

$$\frac{\delta}{\delta n(\vec{r})}[E[n(\vec{r})] - \mu(\int n(\vec{r})dr - N)] = 0 \quad (2.48)$$

donde el funcional de la energía esta dada por:

$$E[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + \int dr n(\vec{r})V_{ext}(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}^*)}{|\vec{r} - \vec{r}^*|} + E_{xc}[n(\vec{r})] \quad (2.49)$$

llegamos a

$$\mu = \frac{\delta T[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\vec{r})} \quad (2.50)$$

El formalismo de Kohn-Sham nos permite implementar la teoría con un modelo de cuasiparticulas no interactuantes, el funcional de energía para este sistema esta dado por:

$$E[n(\vec{r})] = T_s[n(\vec{r})] + \int V_{eff}(\vec{r})n(\vec{r})dr \quad (2.51)$$

Donde $T_s[n(r)]$ es la energía cinética de las cuasiparticulas y V_{eff} es el potencial. Este sistema esta sujeto a la misma restricción que el sistema real $\int n(\vec{r})dr = N$. Minimizamos la energía para este sistema con respecto a $n(\vec{r})$:

$$\frac{\delta}{\delta n(\vec{r})}[E[n(\vec{r})] - \mu(\int n(\vec{r})dr - N)] = 0 \quad (2.52)$$

llegamos a

$$\mu = \frac{\delta T_s[\vec{r}]}{\delta n(\vec{r})} + V_{eff}(\vec{r}) \quad (2.53)$$

Iguualamos el valor de μ para el sistema real y para el ficticio y reagrupando:

$$\frac{\delta T[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} - \frac{\delta T_s[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\vec{r})} + V_H(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) = V_{eff}(\vec{r}) \quad (2.54)$$

definimos un nuevo potencial $V_{xc}[n(\vec{r})]$:

$$V_{xc}[\vec{r}] = \frac{\delta T[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} - \frac{\delta T_s[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\vec{r})} \quad (2.55)$$

Por lo que finalmente llegamos a:

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{xc}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) \quad (2.56)$$

donde el Hamiltoniano del sistema ficticio tiene la siguiente forma:

$$H = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \quad (2.57)$$

Si obtenemos la función de onda con este Hamiltoniano, tenemos la ecuación de Kohn-Sham:

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{xc}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) \right\} \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.58)$$

Así, esta ecuación, reescribe el problema de partículas interactuantes y confinadas en un V_{ext} a un sistema artificial de cuasipartículas no interactuantes que se mueven bajo la acción de un $V_{eff}\{V_{xc} + V_H + V_{ext}\}$ distinto. Esta formulación modela la interacción del sistema físico original, donde la constante ε_i es el valor propio del estado de un solo electrón, mientras que la densidad de carga $n(\vec{r})$ se puede construir a partir de los

orbitales de Kohn-Sham $\psi_i(\vec{r})$ de la siguiente manera:

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) \quad (2.59)$$

Aunque la ec. 2.58 es muy similar a la ec. de Hartree-Fock (2.42) y se resuelven como éstas de manera iterativa y autoconsistente, ya que las $\psi(i)$ están determinadas por V_{eff} y estas por las $\psi(i)$, los V_{eff} son distintos, resolviendo además la condición de antisimetría de las $\psi(i)$. Para utilizar la ecuación de Kohn-Sham debemos tener una aproximación para el potencial de correlación e intercambio V_{xc} , las dos aproximaciones mas recurridas en DFT son la aproximación de densidad local (LDA) y la aproximación de gradiente generalizado (GGA).

2.9. Aproximación de densidad local (LDA)

Aproximación de densidad local (LDA) es la aproximación mas sencilla para calcular la energía de correlación e intercambio. Se asume que la densidad electrónica es un gas homogéneo de electrones. La energía total de correlación e intercambio esta dada por,

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))dr \quad (2.60)$$

La energía se puede separar en su energía de correlación y la de intercambio

$$\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) = \varepsilon_c + \varepsilon_x \quad (2.61)$$

La energía de intercambio se puede conocer de forma exacta,

$$\varepsilon_x = -\frac{3e^2}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}n(\vec{r})^{\frac{4}{3}} \quad (2.62)$$

mientras que la energía de correlación no se conoce, ε_c , pero se puede construir con el modelo *Electron liquid*.

2.10. Aproximación de gradiente generalizado (GGA)

GGA es un método que describe las inhomogeneidades de la densidad electrónica mediante una expresión de la energía de correlación e intercambio en términos de la densidad electrónica y su gradiente. La expresión de la energía de correlación e intercambio es

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) dr \quad (2.63)$$

2.11. Funciones bases

DFT nos permite pasar de un problema de muchos cuerpos que interactúan entre si, a uno donde tenemos partículas individuales no interactuantes moviéndose en un potencial estático de un número infinito de núcleos o iones. Ahora se presentan dos dificultades: se debe calcular una función de onda para cada uno del número infinito de electrones del sistema y la base para expandir cada función de onda debe ser infinita ya que estas funciones se extienden sobre todo el solido. Ambas dificultades se pueden resolver implementando el teorema de Bloch a las funciones de onda electrónicas. El teorema de Bloch establece que en un solido periódico las funciones de onda electrónicas se pueden representar como el producto de una parte periódica y una parte ondulatoria.

$$\psi_i(\vec{r}) = f_i(\vec{r})e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r})} \quad (2.64)$$

2.12. Ondas planas

La función periódica se puede expandir a partir de los vectores de la red reciproca del cristal,

$$f_i = \sum_{\vec{G}} c_{i,\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (2.65)$$

De esta manera las funciones de onda electrónica se pueden representar

como la suma de ondas planas,

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{i,\vec{k}+\vec{G}} e^{i[\vec{k}+\vec{G}]\cdot\vec{r}} \quad (2.66)$$

De esta manera aplicar el teorema de Bloch nos permite resolver un problema donde se calcula un número infinito de funciones de onda electrónica a uno donde se resuelve un número finito de funciones de onda evaluadas en un número infinito de puntos k . Por otro lado, las funciones de onda electrónicas en puntos k vecinos son prácticamente las mismas. De esta manera, es posible calcular las funciones de onda electrónicas correspondientes a una región del espacio k en un solo punto k . Por lo que al utilizar el teorema de Bloch solucionamos la problemática de resolver un problema para un número infinito de electrones. El segundo obstáculo es el tamaño de la base. En principio, se requiere una base de ondas planas infinitas para expandir las funciones de onda electrónica a través de todo el sólido. Sin embargo, el teorema de Bloch establece que estas funciones se pueden expandir en cada punto k en términos de un conjunto discreto de ondas planas a costa del cálculo. La base se puede trucar ya que no todos los términos de la expansión tienen el mismo peso en el cálculo. Los coeficientes $c_{i,\vec{k}+\vec{G}}$ de ondas planas con poca energía cinética $\frac{\hbar^2}{2m}|\vec{k}+\vec{G}|$ influyen más en el cálculo que aquellas con energía cinética grande. De esta manera la base se puede truncar incluyendo solo ondas planas con una energía cinética menor que un valor de energía de corte. La introducción de este valor nos permite generar un conjunto finito de ondas planas para realizar los cálculos.

2.13. Pseudopotenciales

Hemos mencionado que las funciones de onda electrónicas se pueden expandir mediante un conjunto discreto de ondas planas, sin embargo, se requieren bases extremadamente grandes para expandir a los orbitales de los electrones fuertemente ligados al núcleo y a las funciones de onda de los electrones de valencia cerca de estos núcleos. Se requiere una aproximación

para reducir el esfuerzo numérico que esto representa. Los electrones de las capas internas, a partir de ahora denominados “electrones del core”, suelen estar fuertemente ligados a los núcleos, espacialmente muy localizados en su alrededor y por ello son poco sensibles al entorno químico. Por otra parte, sus niveles de energía son muy profundos y no suelen participar en los enlaces con otros átomos; de hecho la mayoría de las propiedades físicas y químicas de un sistema condensado son fundamentalmente dependientes de los electrones de valencia. Es de esperar que la configuración de los “electrones del core” no cambie mucho respecto de los átomos aislados. Su principal efecto es el apantallamiento del potencial nuclear que ven los electrones de valencia. Por otra parte, el requerimiento de que los autoestados de valencia sean ortonormales a estas autofunciones que describen a los electrones del core, obliga a que los orbitales de valencia oscilen fuertemente en las regiones internas y que sea necesario recurrir a grandes energías de corte en las ondas planas para describirlos, o a los mallados finísimos en el caso de las técnicas de mallas en espacio real, lo que eleva el costo computacional notablemente.

Todo ello hace conveniente una transformación que elimine los efectos indeseables del core. El potencial asociado a los electrones en las zonas próximas a los núcleos pueden sustituirse por potenciales ficticios más suaves que incluyen el apantallamiento del potencial nuclear y por un conjunto de pseudopotenciales orbitales de valencia carente de nodos radiales. Fuera de la región del core, en la práctica delimitada por un determinado radio de corte, tanto el pseudopotencial como las pseudofunciones coinciden con las reales. De esta manera, el agregado inicial se sustituye por un conjunto de pseudoelectrones de valencia y de pseudoiones. El ahorro computacional que se consigue con esta aproximación es enorme. Se requiere además que los pseudopotenciales, generados a partir de una determinada configuración del átomo aislado, sean transferibles, es decir capaces de reproducir con precisión los resultados con todos los electrones fuera de la configuración de referencia en la que fueron creados.

2.13.1. Pseudopotenciales que conservan la norma

Los pseudopotenciales que conservan la norma fueron desarrollados originalmente por Hammann, Schlüter y Chiang. Estos pseudopotenciales tienen las siguientes propiedades:

- El pseudopotencial debe de reproducir los eigenvalores correspondientes de un cálculo de todos los electrones.
- La pseudofunción de onda, después de la normalización, debe ser idéntica a la función de onda verdadera de valencia fuera del radio del ion r_i elegido.
- Las integrales desde 0 a r de la densidad de carga real y la pseudodensidad de carga concuerdan para $r > r_i$ para cada estado de valencia (conservación de la norma).
- Las derivadas logarítmicas de la función de onda real y la pseudofunción de onda y sus primeras derivadas de la energía concuerdan para $r > r_i$.

Como se observa en la figura 2.1, las rápidas oscilaciones de la función de onda de valencia son aproximadas por la función de onda de valencia que tiene una forma mas suave. Además para radios mayores de r_i , el pseudopotencial coincide con el potencial iónico obtenido con el cálculo de muchos electrones. De la misma manera la pseudofunción de onda coincide con la función de onda verdadera de valencia fuera del radio r_i .

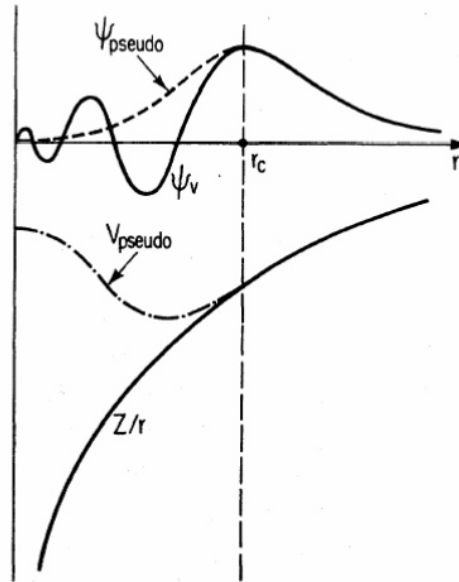


Figura 2.1: Representación esquemática de un potencial iónico, la función de onda de valencia (líneas continuas), y los correspondientes pseudopotencial y pseudofunción de onda (líneas discontinuas). Para radios mayores que r_i el pseudopotencial coincide con el potencial obtenido de un cálculo con todos los electrones. La pseudofunción de onda coincide con la función de onda verdadera de valencia fuera del radio r_i .

2.13.2. Pseudopotenciales ultrasuaves

La representación esquemática se muestra en la figura 2.2. Estos pseudopotenciales tienen las siguientes propiedades:

- Son completamente no locales y se desvanecen fuera del “core”.
- No conservan la norma. Se elimina esta restricción a fin de suavizar la pseudofunción en la región del “core”.
- Estos pseudos tienen un alto nivel de transferibilidad (respecto a cambios en configuración de carga) por que se generan considerando el apantallamiento en forma autoconsistente.

- Todas estas propiedades garantizan que se pueda aumentar el radio de corte sin perder transferibilidad, aun para especies con orbitales 2p y d.
- Se utilizan especialmente en sistemas que involucren orbitales de valencia localizados d y orbitales p de la primera fila de la tabla periódica.

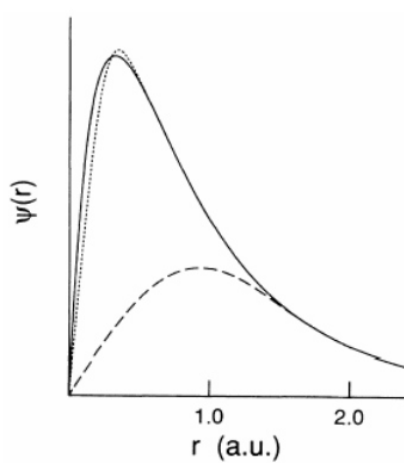


Figura 2.2: Representación esquemática de una función de onda radial (línea continua) y las correspondientes pseudofunciones de onda con conservación de norma (línea punteada) y ultrasuave (línea discontinua).

Capítulo 3

Metodologías

3.1. Quantum ESPRESSO

Quantum ESPRESSO es un conjunto de algoritmos computacionales para modelar materiales y realizar cálculos electrónicos y estructurales, basado en la teoría del funcional de la densidad, ondas planas y pseudopotenciales para representar las interacciones ion-electrón. El acrónimo ESPRESSO viene de *opEn Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization*. [20] Quantum ESPRESSO es un software libre.

La calidad de los resultados obtenidos, radica en la correcta elección de parámetros involucrados durante la simulación.

3.2. Truncamiento de la función de onda, `ecutwfc`

Podemos expandir la función de onda $\psi_i(\vec{r})$, proveniente de la ecuación de Kohn-Sham, en función de sus bases, $f_\alpha(\vec{r})$.

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{\alpha=1}^{N_b} c_{i\alpha} f_\alpha(\vec{r}) \quad (3.1)$$

Como ya se explicó en el capítulo anterior, las bases tienen la forma de

ondas planas $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$, como tenemos condiciones de periodicidad, hacemos uso del teorema de Bloch

$$\psi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_k(\vec{r}) \quad (3.2)$$

donde $u_k(\vec{r})$ tiene la periodicidad del sistema,

$$u_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r} + \vec{R}) \quad (3.3)$$

\vec{R} es el vector de red del sistema. Así como para todas las funciones periódicas en la red, solo ciertas ondas planas se tomarán en la expansión de Fourier de $u_k(\vec{r})$

$$u_k(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k},\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (3.4)$$

donde Ω es el volumen del sistema y \vec{G} es un vector de la red recíproca que también cuenta con condiciones de periodicidad. Por lo tanto, para un sistema periódico tenemos

$$\psi_k(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k},\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (3.5)$$

las ondas planas que aparecen en la expresión anterior, $e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}}$, se pueden representar como un mallado en el espacio recíproco, como se muestra en la figura 3.1.

La contribución es muy pequeña por parte de los términos grandes en la expansión de Fourier, es decir valores grandes para $|\vec{k}+\vec{G}|$ casi no contribuyen, por lo que podemos hacer un truncamiento en la expansión en algún valor de $|\vec{k}+\vec{G}|$. Este truncamiento al cual llamaremos E_{cut} (ver figura 3.2) se expresa en unidades de energía.

$$\frac{\hbar^2 |\vec{k} + \vec{G}|^2}{2m} \leq E_{cut} \quad (3.6)$$

En el input E_{cut} se define con la bandera llamada *ecutwfc*.

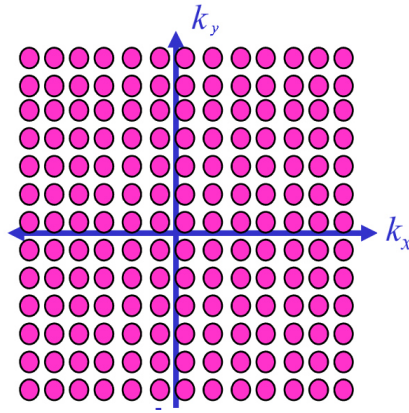


Figura 3.1: Representación del mallado en el espacio recíproco.

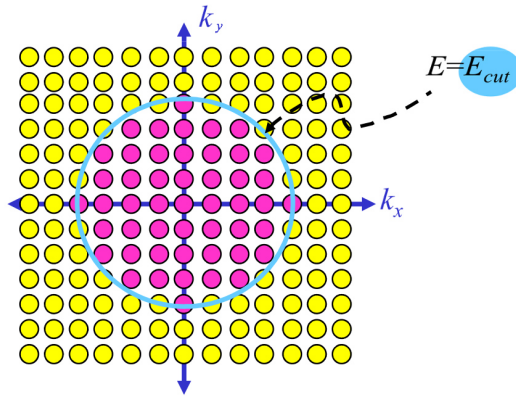


Figura 3.2: Representación Ecut.

3.3. Ciclo auto-consistente (SCF)

En este punto estamos enfocados en encontrar la nube electrónica de un sistema, definido por iones fijos en el espacio. Como se menciona en el capítulo anterior, estamos buscando resolver la ecuación de Kohn-Sham:

$$\left\{-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H[n(\vec{r})] + V_{xc}[n(\vec{r})]\right\}\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}) \quad (3.7)$$

La ecuación de Kohn-Sham se resuelve de manera iterativa como

se describe a continuación. Se utiliza una densidad electrónica inicial $n_0(\vec{r})$, con esta densidad podemos calcular los potenciales V_H y V_{xc} para poder resolver las ecuaciones unielectrónicas (2.58) simultáneamente de Kohn-Sham, obteniendo ψ_i , con la que se calcula una densidad $n_f(\vec{r})$,

$$n_f(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) \quad (3.8)$$

si la densidad $n_f(\vec{r})$ es muy diferente a $n_0(\vec{r})$ entonces, se vuelve a construir V_{eff} ya que depende implícitamente de dichos estados y el ciclo sigue hasta que la diferencia entre $n_0(\vec{r})$ y $n_f(\vec{r})$ sea menor a un criterio seleccionado, cuando el criterio se cumpla tendremos la densidad electrónica que le corresponde a una distribución de átomos fijos en el espacio. En el modelo numérico este criterio se define con la variable *conv_thr* y tiene un valor de default de 1×10^{-6} , una vez terminado el SCF, se puede calcular la energía, fuerzas etc, del modelo cuántico.

El diagrama de flujo del ciclo auto-consistente se muestra en la figura 3.3.

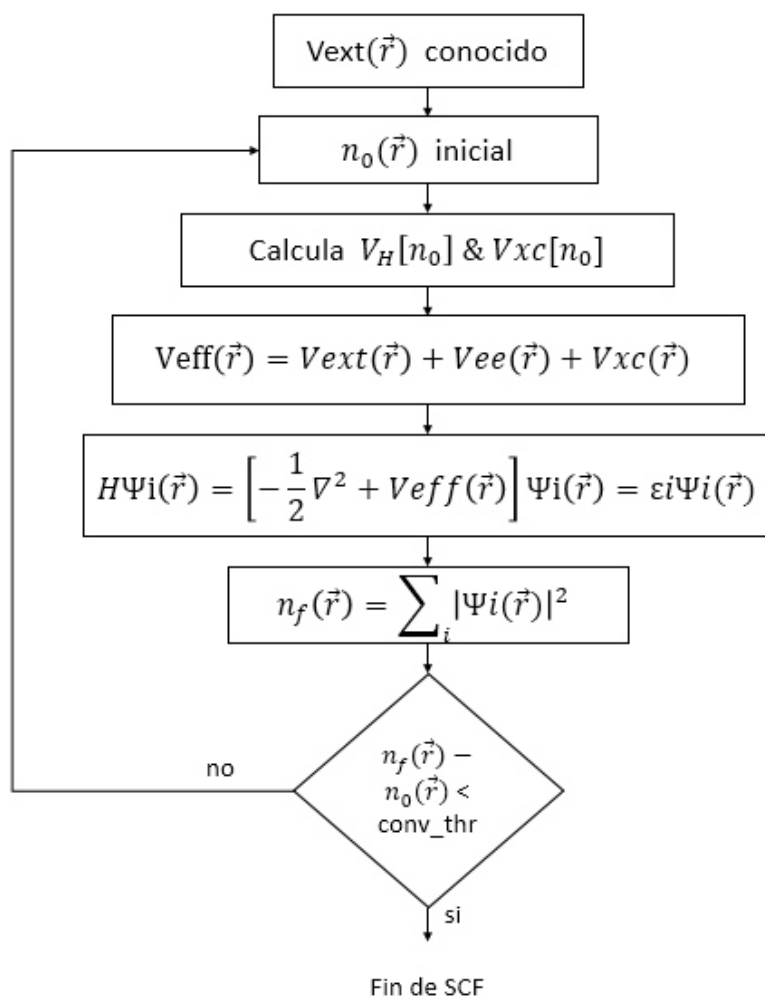


Figura 3.3: Ciclo auto-consistente.

3.4. Integración en la zona de Brillouin

Se ha descrito como se resuelve el sistema de ecuaciones (2.58) de manera autoconsistente (SCF). La energía total del sistema se calcula en la primer zona de Brillouin. En la práctica, se convierte esta integración en una sumatoria discreta sobre los puntos k , la cual tiene la siguiente forma:

$$E_e = \frac{1}{N_k} \sum_{\vec{k}, i} [\varepsilon_i(\vec{k}) + \sum_G \varepsilon_{xc}(\vec{G})n(\vec{G}) + 2\pi \sum_{\vec{G}} \frac{n(\vec{G})^2}{G^2}] \quad (3.9)$$

$2\pi \sum_{\vec{G}} \frac{n(\vec{G})^2}{G^2}$ es la energía de Hartree, mientras que $\sum_G \varepsilon_{xc}(\vec{G})n(\vec{G})$ es la energía de correlación e intercambio, ambas energías en representación de Fourier, en ondas planas usando el teorema de Bloch.

De acuerdo con el procedimiento propuesto por Monkhorst y Pack [21] un grupo uniforme de puntos k se pueden determinar usando la siguiente fórmula

$$\vec{k}_{n_1, n_2, n_3} = \sum_i^3 \frac{2n_i - N_i - 1}{2N_i} \vec{b}_i \quad (3.10)$$

donde \vec{b}_i son los vectores de la red recíproca, $n_i = 1, \dots, N_i$ y N_i determina el número de puntos k seleccionado en cada dirección.

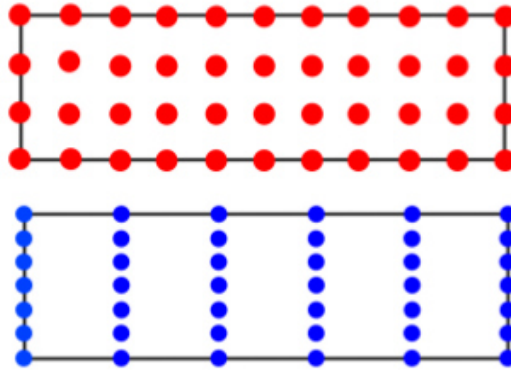


Figura 3.4: Representación de un mallado de puntos k . Aunque ambos mallados tienen aproximadamente el mismo número de puntos k , el mallado en rojo es una mejor opción por ser un mallado más uniforme.

Se debe seleccionar un mallado uniforme según la forma de nuestra celda recíproca, tal y como se ilustra en la figura 3.4.

El mallado de puntos k puede estar centrado en el punto de alta simetría γ o se puede recorrer (ver figura 3.5), el fin es utilizar la configuración con menos puntos y mejor distribuido en la primera zona de Brillouin.

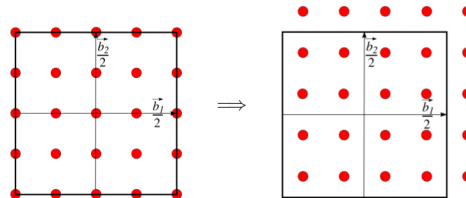


Figura 3.5: Representación de un mallado de puntos k centrados en Γ y desplazados.

Por lo que finalmente, la integración de los puntos k en la primera zona de Brillouin está dado por:

$$\bar{f}_i = \sum_{\vec{k}}^{IBZ} w_{\vec{k}} f_i(\vec{k}) \quad (3.11)$$

En el modelo numérico, la discretización de puntos k se define con los siguientes valores $nk1$ $nk2$ $nk3$ $sk1$ $sk2$ $sk3$, con $nk1$ $nk2$ $nk3$ definimos el muestreo en el espacio recíproco mientras que $sk1$ $sk2$ $sk3$ la discretización está centrado en gamma ($sk1 = sk2 = sk3 = 0$) o si están desplazados ($sk1 = sk2 = sk3 = 1$).

3.5. Materiales metálicos, aislantes o semiconductores

La principal diferencia entre un material metálico, semiconductor o un aislante es la presencia de un *band gap* y la localización del nivel de Fermi (ver figura 3.6). El nivel de Fermi es el punto intermedio entre el estado energético mas alto ocupado y el mas bajo desocupado. Si el nivel de Fermi se localiza en un punto donde no hay estados de energía, se dice que este material es un aislante o semiconductor, según el ancho del *band gap*. Por otra parte, si el nivel de Fermi se localiza en un punto donde hay una densidad de estados, entonces el material es un conductor o metálico.

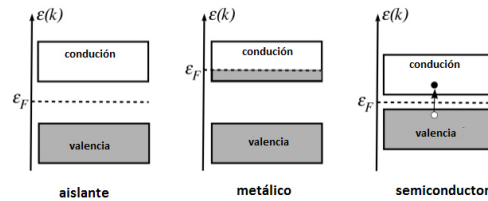


Figura 3.6: Representación de los estados de energía de un material aislante, metálico y semiconductor.

En términos de la integración de puntos k , para un material con un *band gap*, la densidad de estados se hace cero de manera suave conforme se llega al nivel mas alto ocupado de los estados de valencia; La integración en ondas planas para una función suave usualmente no causa problemas. Por otra parte, la integración sobre todos los estados ocupados para un metal genera problemas cuando se trabaja con ondas planas. La integración sobre todos

los estados ocupados está dado por:

$$I = \int_{BZ} f_i(\vec{k}) [1 - \theta(E_i(\vec{k}) - E_F)] dk \quad (3.12)$$

La forma de atacar la problemática que se presenta para los materiales metálicos, es agregar una función delta, de la siguiente manera

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} [1 - \theta(E_i(\vec{k}) - E_F)] \int_{BZ} f_i(\vec{k}) \delta(\varepsilon - E(\vec{k})) dk \quad (3.13)$$

Lo que sigue, es remplazar la función delta por una función que genere una integración mas suave. Diferentes métodos han sido propuestos para este procedimiento

3.5.1. Fermi-Dirac

Esta función, introduce una temperatura artificial al sistema aproximando a una función escalón vía distribución Fermi-Dirac

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT} + 1} \quad (3.14)$$

conforme T tiende a cero, la función se vuelve una función escalón. La desventaja de esta función es que la probabilidad en la reducción de ocupación de los estados con energías menores al nivel de Fermi no se compensan con la probabilidad de ocupación de los estados introducidos con energías mayores al nivel de Fermi.

3.5.2. Methfessel-Paxton

Methfessel-Paxton [22] proponen una expansión en términos de las funciones de Hermite, el cual son polinomios de Hermite multiplicados por Gaussianas

$$\delta(x) \approx D_N = \sum_n^N A_n H_{2n} e^{-x^2} \quad (3.15)$$

La función delta obtenida al integrar D_N tiene la siguiente forma:

$$\delta(x) \approx S_N = 1 - \int_{-\infty}^x D_N(t) dt \quad (3.16)$$

usando ecuaciones de recursión apropiadas para las funciones de Hermite, llegamos a

$$S_0 = \frac{1}{2}(1 - \text{erf}(x)) \quad (3.17)$$

$$S_N = S_0(x) + \sum_{n=1}^N A_n H_{2n-1}(x) e^{-x^2} \quad (3.18)$$

$$(3.19)$$

donde S_0 corresponde al *smearing* Fermi-Dirac. La desventaja del *smearing* Methfessel-Paxton es que toma en cuenta estados de ocupación con valores negativos, los cuales no tienen sentido físico.

3.5.3. Gaussian

La aproximación de la función delta mediada por una función Gaussiana.

3.5.4. Marzari-Vanderbilt : *cold smearing*

El objetivo es ocuparse de los valores negativos introducidos por *smearing* Mathfessel-Paxton. La función delta es aproximada con una función Gaussiana multiplicada por un polinomio de primer orden [23]

$$\tilde{\delta}(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-[x - (1/\sqrt{2})]^2 (2 - \sqrt{2}x)} \quad (3.20)$$

donde

$$x = \frac{\mu - \epsilon}{\sigma} \quad (3.21)$$

dentro del modelo numérico, el *smearing* a utilizar y el tipo de *smearing* se definen con la bandera *smearing* el cual puede tener los siguientes valores : *gaussian* , *methfessel-paxton* , *marzari-vanderbilt* o *fermi-dirac*

3.6. Teorema de Hellmann-Feynman

El teorema de Hellmann-Feynman es un teorema de la mecánica cuántica que establece que la fuerza se puede expresar como la primera derivada de la energía con respecto a cualquier parámetro λ del que dependa

$$\frac{dE_\lambda}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda} \langle \psi_\lambda | \hat{H}_\lambda | \psi_\lambda \rangle \quad (3.22)$$

Si desarrollamos la expresión anterior tenemos que:

$$\frac{dE_\lambda}{d\lambda} = \left\langle \frac{d}{d\lambda} \psi_\lambda | \hat{H}_\lambda | \psi_\lambda \right\rangle + \langle \psi_\lambda | \frac{d}{d\lambda} \hat{H}_\lambda | \psi_\lambda \rangle + \langle \psi_\lambda | \hat{H}_\lambda | \frac{d}{d\lambda} \psi_\lambda \rangle \quad (3.23)$$

tomando en cuenta que :

$$\hat{H}_\lambda | \psi_\lambda \rangle = E_\lambda | \psi_\lambda \rangle \quad (3.24)$$

entonces:

$$\frac{dE_\lambda}{d\lambda} = E_\lambda \left\langle \frac{d}{d\lambda} \psi_\lambda | \psi_\lambda \right\rangle + \langle \psi_\lambda | \frac{d}{d\lambda} \hat{H}_\lambda | \psi_\lambda \rangle + E_\lambda \left\langle \psi_\lambda | \frac{d}{d\lambda} \psi_\lambda \right\rangle \quad (3.25)$$

el primer y último término a la derecha del signo de igual, es la derivada de un producto, por lo que podemos reescribir la ecuación de la siguiente manera:

$$\frac{dE_\lambda}{d\lambda} = E_\lambda \frac{d}{d\lambda} \langle \psi_\lambda | \psi_\lambda \rangle + \langle \psi_\lambda | \frac{d}{d\lambda} \hat{H}_\lambda | \psi_\lambda \rangle \quad (3.26)$$

como los estados están normalizados, esto implica que $\langle \psi_\lambda | \psi_\lambda \rangle = 1$ por lo que la derivada es igual a cero $\frac{d}{d\lambda} \langle \psi_\lambda | \psi_\lambda \rangle = 0$, considerando estos requisitos, obtenemos la siguiente ecuación:

$$\frac{dE_\lambda}{d\lambda} = \langle \psi_\lambda | \frac{d}{d\lambda} \hat{H}_\lambda | \psi_\lambda \rangle \quad (3.27)$$

la energía no solo depende de las posiciones de los iones, sino también de la distribución electrónica instantánea y por lo tanto la función de onda que la describa, ya que la energía del sistema cambia al moverse los electrones

de valencia, por lo que aplicando el teorema de Helmann-Feynman podemos conocer la fuerza que experimenta cada átomo, en cada componente x, y, z:

$$F_x = -\frac{\delta E}{\delta x} \quad (3.28)$$

cuando hemos garantizado acercarnos a los estados electrónicos de Kohn-Sham para una configuración instantánea de iones, conoceremos la distribución espacial de la nube electrónica para esa configuración, entonces se puede calcular la fuerza que actúa sobre los iones, moverlos y volver a buscar los nuevos estados electrónicos de Kohn-Sham para la nueva configuración y así sucesivamente, tal y como se muestra en el diagrama de flujo en la figura 3.7.

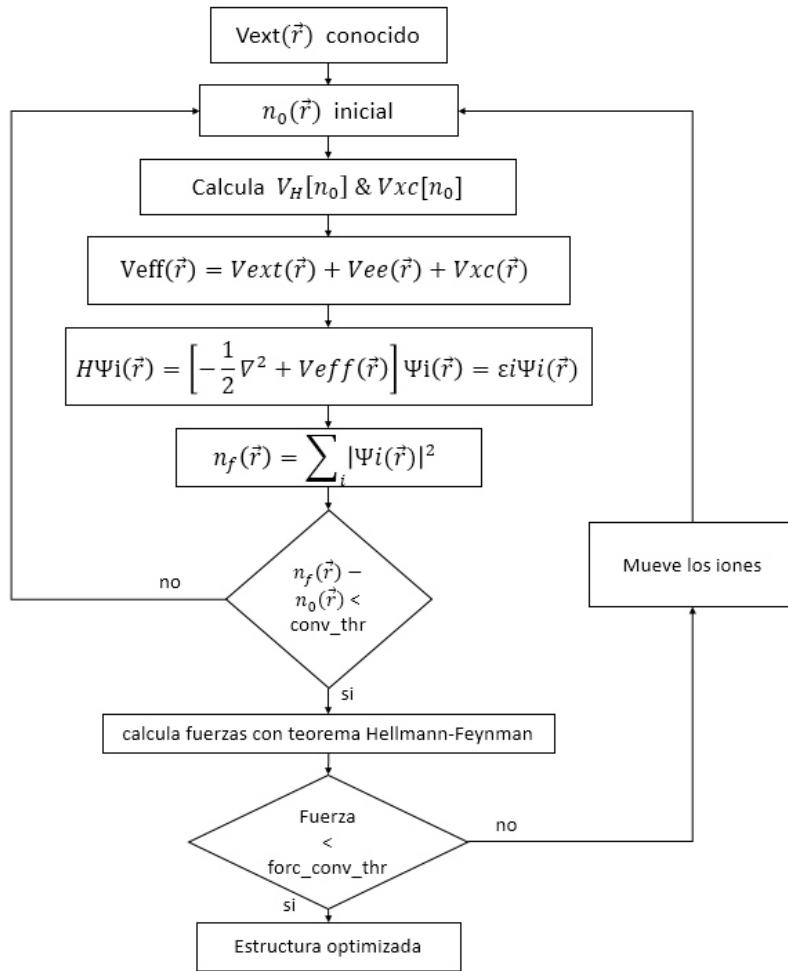


Figura 3.7: Diagrama de flujo de optimización geométrica del sistema.

3.7. Nudged Elastic Band (NEB)

Un problema importante en la química teórica y en la física de la materia condensada es la identificación de la trayectoria de mínima energía (MEP por sus siglas en inglés '*minimum energy path*') para llevar un arreglo de átomos de una configuración estable a otra, tal y como se ilustra en la figura 3.8. El punto máximo en la superficie de potencial a lo largo del MEP es un punto de silla, la energía en este punto se define como la energía de activación.

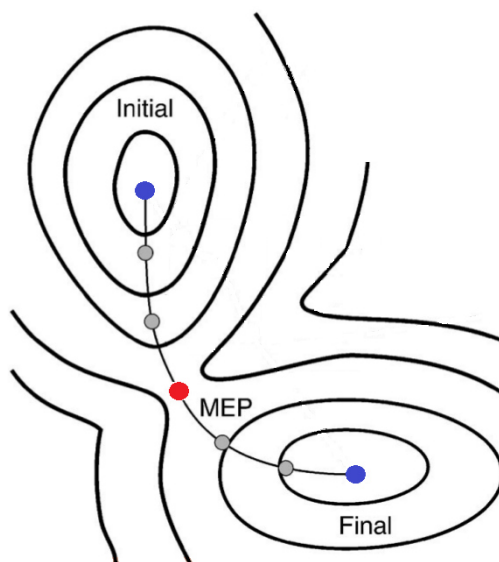


Figura 3.8: Diagrama de la trayectoria del MEP para una superficie de potencial, en azul se localizan los mínimos locales y en rojo se muestra el punto máximo de la superficie.

Se han presentado varios métodos para encontrar la ruta de reacción y el punto de silla en la superficie de potencial. El esquema para este tipo de cálculo se basa en iniciar en un mínimo local de la superficie de potencial el cual representará el estado inicial y trazar, en alguna manera secuencial, una trayectoria a lo largo de la superficie que conecte con otro mínimo local, llamado estado final. No todos los métodos para encontrar la trayectoria de mínima energía garantizan que la trayectoria encontrada pasará por el punto de silla, ni la MEP. El que la trayectoria pase por el punto de silla

es indispensable para una correcta descripción de la reacción y los estados de transición. El estado de transición es la configuración de nuestro sistema en los máximos de la trayectoria. El NEB es un método con el que podemos encontrar MEP pasando por el punto de silla, logrando así una adecuada descripción del sistema.[25]

El método de NEB considera una serie de imágenes conectadas por resortes de tal modo que forman una trayectoria discreta partiendo de los reactivos, o estado inicial R , y finalizando en el producto de la reacción, o estado final P . Inicialmente las imágenes pueden estar localizadas a lo largo de una línea recta entre R y P (ver figura 3.9), entonces un algoritmo es utilizado para relajar todas las imágenes entre R y P haciendo que la trayectoria generada por las imágenes empate con MEP.

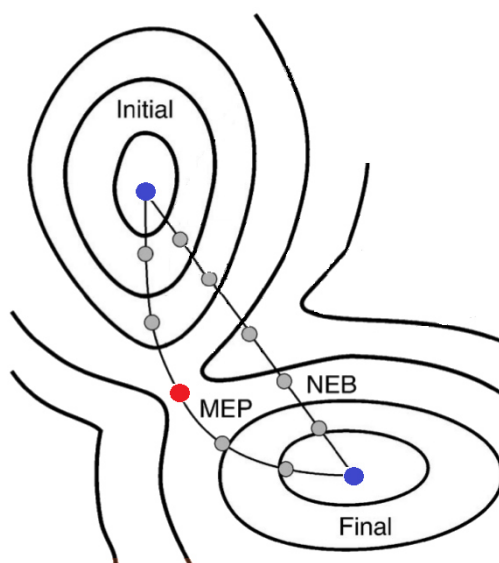


Figura 3.9: Diagrama de la trayectoria del MEP y NEB, inicialmente NEB conecta el punto inicial y final con una línea recta.

3.7.1. Descripción del método NEB

Las imágenes se pueden denotar por $[R_0, R_1, \dots, R_N]$, donde el estado inicial $R_0 = R$ y final $R_N = P$ están fijos. Las $N - 1$ imágenes intermedias

se ajustan a un algoritmo de optimización, la aproximación mas directa sería construir una función y minimizarla con respecto a las imágenes intermedias.

$$S(R_0, \dots, R_N) = \sum_{i=1}^{N-1} \nabla E(\vec{R}_i) + \sum_{i=1}^N \frac{k}{2} (\vec{R}_i - R_{i-1})^2 \quad (3.29)$$

De esta forma estamos imitando una banda elástica hecha de $N - 1$ puntos unidos por N resortes con constantes de resortes k y fija en los extremos. Al usar esta función se presentan varios problemas, la banda tiende a no pasar por el punto de silla y salirse del MEP debido a las fuerzas de los resortes, incluso las imágenes tienden a deslizarse hacia los extremos, por ser los estados inicial y final configuraciones con menor energía. Estas problemáticas generan una mala resolución en la descripción de las barreras de energías presentes en la reacción.

Los problemas presentes al utilizar la función anterior se pueden corregir si consideramos una fuerza en cada imagen para que se alejen entre ellas, \vec{F}_i^{NEB} (figura 3.10).

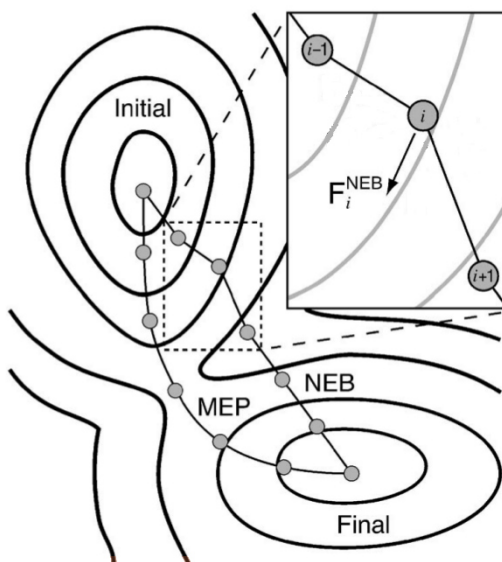


Figura 3.10: Fuerza NEB en imagen i .

Cuando la banda no pasa por el punto de silla, se dice que está cortando la

superficie de potencial, esto se debe a que la fuerza del resorte que actúa sobre la imagen i , específicamente la componente perpendicular a la trayectoria, $\vec{F}_i^{s\perp}$ (en la figura 3.11 se muestra la dirección de la fuerza $\vec{F}_i^{s\perp}$ en color rojo). El motivo por la que las imágenes se deslizan hacia los mínimos locales es debido a la fuerza de las imágenes, específicamente componente paralela a la trayectoria de la banda elástica, \vec{F}_i^{\parallel} (en la figura 3.11 se muestra la dirección de la fuerza \vec{F}_i^{\parallel} en color rojo).

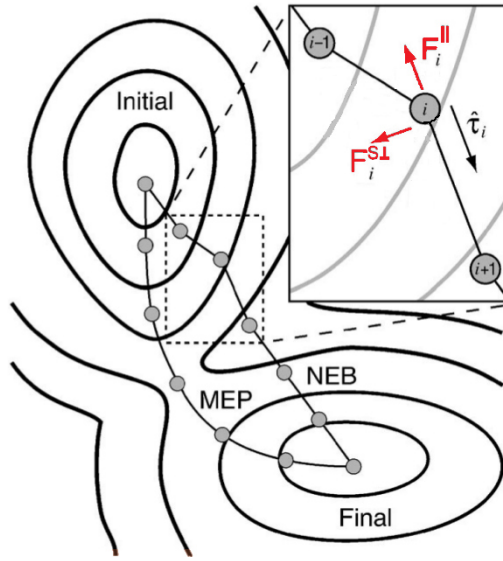


Figura 3.11: Componente de la fuerza del resorte perpendicular a la trayectoria en la imagen i y la componente de la fuerza del sistema paralela a la trayectoria en color rojo, la tangente a la trayectoria se muestra en color negro.

Es necesario tener un vector unitario tangente a la trayectoria, $\hat{\tau}$, para poder descomponer las fuerzas, la fuerza del resorte \vec{F}_i^s y la fuerza real de la imagen, \vec{F}_i , en sus componentes tangente y perpendicular a la trayectoria de la banda elástica. La fuerza \vec{F}_i^{NEB} en cada imagen se forma de la componente paralela de la fuerza del resorte, $\vec{F}_i^{s\parallel}$, mas la componente perpendicular de la fuerza real de la imagen, \vec{F}_i^{\perp} . Éstas fuerzas se muestran en color azul en la figura 3.12.

$$\vec{F}_i^{NEB} = -\nabla E(\vec{R}_i)|_{\perp} + \vec{F}_i^s \cdot \hat{\tau} \hat{\tau} \quad (3.30)$$

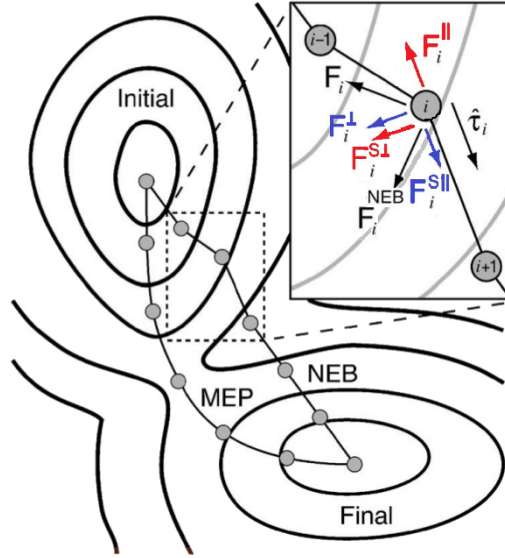


Figura 3.12: Las componentes que conforman a la fuerza NEB se muestran en color azul.

$E(\vec{R}_i)$ es el gradiente de la energía con respecto a las coordenadas atómicas del sistema en la imagen i , mientras que \vec{F}_i^s es la fuerza del resorte actuando en la imagen i .

La componente perpendicular del gradiente se obtiene de restar la componente paralela, es decir:

$$\nabla E(\vec{R}_i)|_\perp = \nabla E(\vec{R}_i) - \nabla E(\vec{R}_i) \cdot \hat{\tau} \hat{\tau} \quad (3.31)$$

para asegurar el espaciado equitativo entre imágenes, incluso cuando el ángulo entre $\vec{R}_i - \vec{R}_{i-1}$ y $\vec{R}_{i+1} - \vec{R}_i$ se desvía de cero grados, la fuerza del resorte se evalúa como

$$\vec{F}_i^s|_\parallel = k(|\vec{R}_{i+1} - \vec{R}_i| - |\vec{R}_i - \vec{R}_{i-1}|) \hat{\tau} \quad (3.32)$$

3.7.2. Climbing Image Nudged Elastic Band (CI-NEB)

Con el método de NEB podemos encontrar la trayectoria de MEP de una reacción, sin embargo, la mayoría de las ocasiones la banda que encontramos

con NEB converge siendo muy aproximada al MEP sin ser necesariamente idéntica y la diferencia entre la banda encontrada con NEB y MEP radica en el punto de silla de la superficie de potencial. NEB no garantiza obtener una imagen en el punto máximo de la superficie de potencial, de no tener una imagen en este punto crítico, describimos de manera imprecisa o errónea las barreras de activación y estados de transición. El método Climbing Image Nudged Elastic Band (CI-NEB) es una modificación al método de NEB sin ningún costo computacional extra, [26] además asegura que tener una imagen en el punto máximo de la superficie de potencial, de esta manera, nuestra banda elástica obtenida con CI-NEB es exactamente igual a MEP.

El método CI-NEB consiste en identificar la imagen con mayor energía \vec{R}_{imax} en los primeros pasos. Ésta se lleva al punto máximo de la superficie energética. Esto se logra haciendo cero la fuerza del resorte en esta imagen e incluyendo solamente la componente paralela de la fuerza real de sistema de manera invertida, entonces la fuerza que siente la imagen es la siguiente

$$\vec{F}_{imax}^{CLIMB} = -\nabla E(\vec{R}_{imax}) + 2\nabla E(\vec{R}_{imax}) \quad (3.33)$$

una vez que tenemos la imagen en el punto silla de la superficie, el cálculo de NEB procede normalmente.

Capítulo 4

Estructura de fosforeno negro y fosforeno azul

Como punto de partida del trabajo se estudió la estructura y propiedades electrónicas.

4.1. Fosforeno negro

La celda unitaria del fosforeno negro es ortorrómbica, con 4 átomos base. Los parámetros de red que se calcularon son de 3.30 Å y 4.62 Å, en trabajos teóricos se reportan valores idénticos. [27] [28] Se encontraron dos longitudes de enlace diferentes con valores de 2.22 Å y 2.25 Å los cuales corresponden a enlaces P-P simples.

Cada átomo de fósforo tiene una coordinación de tres, dejando a cada fósforo con un par de electrones desapareados. Cada fósforo tiene dos enlaces con una longitud de 2.22 Å que se localizan en un mismo plano con un ángulo entre ellos de 95.93° a lo largo de la dirección zigzag, 104.15° fuera de este plano se localiza el tercer enlace con longitud de 2.25 Å como se ilustra en la figura 4.1 (c). La suma de los ángulos entre los enlaces de cada átomo de fósforo es de 304.23°, para el caso ideal de una hibridación sp^3 (estructura tetrahedral) es de 328.5°, mientras que para una hibridación sp^2 la estructura es plana con un ángulo entre los enlaces de 120°, por lo tanto

podemos confirmar la hibridación sp^3 del fosforeno negro en los resultados.

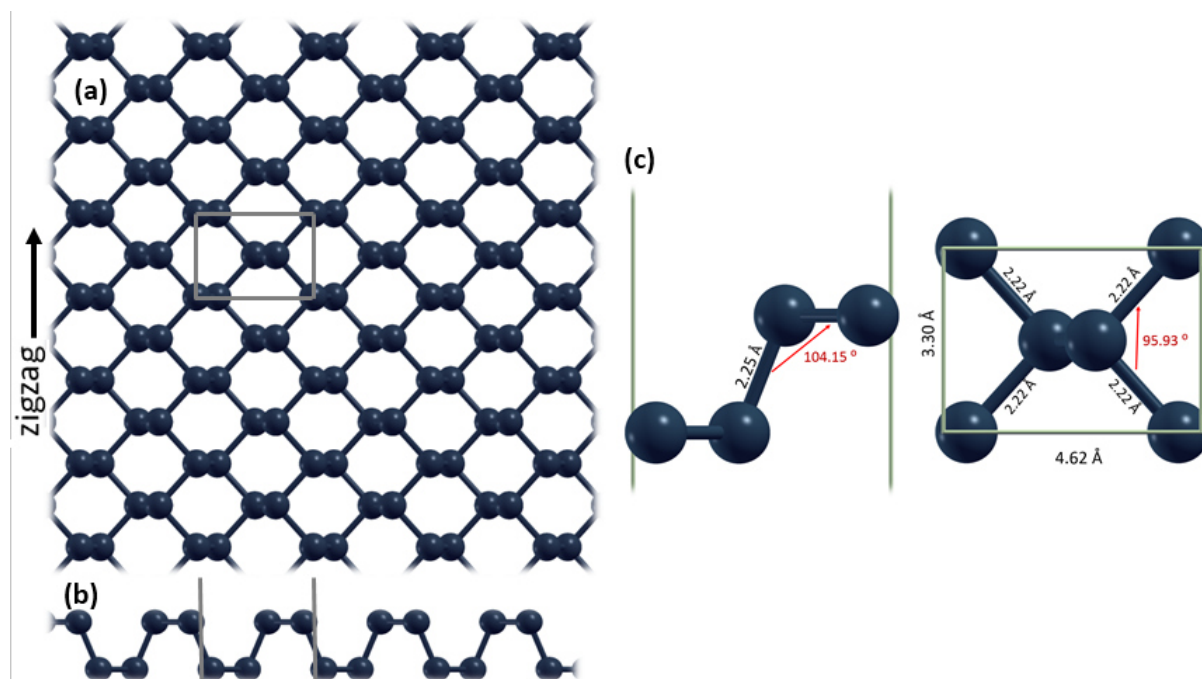


Figura 4.1: Celda unitaria del fosforeno negro.

Se calculó la estructura de bandas electrónicas en la zona primitiva de Brillouin a lo largo de la trayectoria $\Gamma \rightarrow M \rightarrow Y \rightarrow \Gamma \rightarrow X \rightarrow M$ para asegurar conservación de momento cristalino en el cómputo del cristal, (figura 4.2).

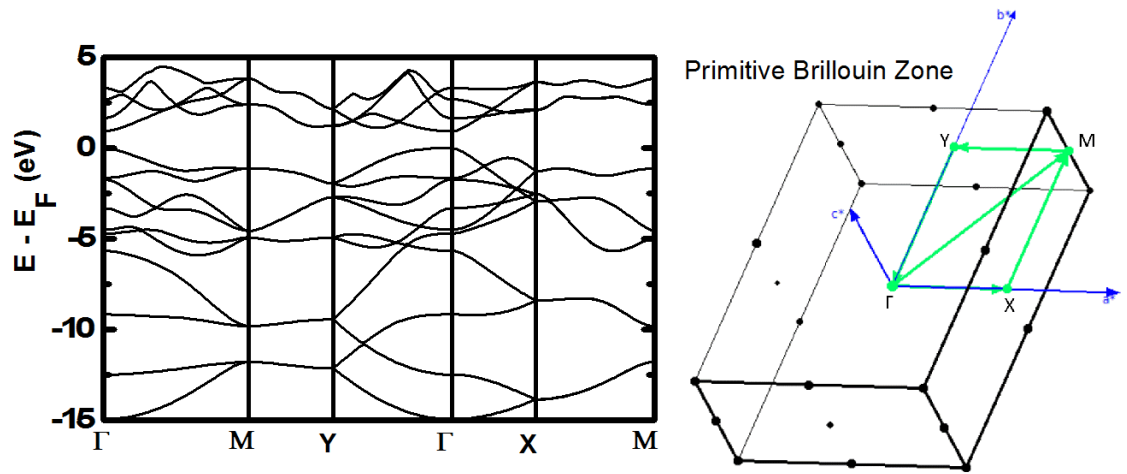


Figura 4.2: Bandas electrónicas del fosforeno negro.

La relación de dispersión (figura 4.2) muestra diez bandas de valencia, esto se debe a que cada banda está ocupada por dos electrones y la celda unitaria del fosforeno negro se tiene un total de veinte electrones de valencia. Se obtuvo un *band gap* 0.94 eV admisible con el *band gap* de ~ 1 eV que se reportan algunos trabajos para la monocapa.[11] El punto máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción se localizan en el mismo punto de alta simetría Γ , por lo tanto se tiene un *band gap* directo. A lo largo de la trayectoria $Y \rightarrow \Gamma \rightarrow X$ se puede confirmar la anisotropía en las propiedades electrónicas. La trayectoria $\Gamma \rightarrow X$ proyecta el comportamiento de los electrones a lo largo de la dirección [010] (*armchair*) en el espacio real, mientras que las bandas a lo largo de la trayectoria $Y \rightarrow \Gamma$ nos describen el comportamiento de los electrones a lo largo de la dirección [100] (zigzag). Las masas efectivas de los electrones y de los huecos son inversamente proporcionales a la curvatura de las bandas electrónicas, cerca del punto Γ la inclinación de la pendiente de la banda de valencia más alta ocupada (HOMO) en la trayectoria $\Gamma \rightarrow X$ es mayor que de $\Gamma \rightarrow Y$ por ello, el transporte de electrones es mayor a lo largo de la dirección [010] (*armchair*).[24]

El estudio de la estabilidad del fosforeno negro se realizó mediante un

cálculo de dispersión fonónica, el resultado se muestra en la figura 4.3. Como la celda unitaria del fosforeno negro está conformada por cuatro átomos base el espectro vibracional se compone de doce modos de vibración.

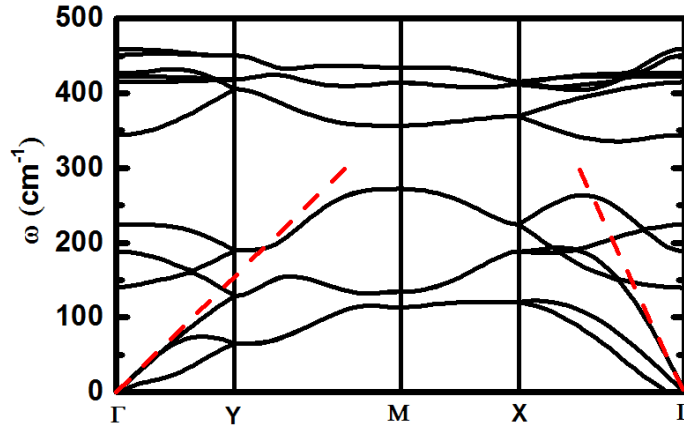


Figura 4.3: Dispersión fonónica del fosforo negro.

Las bandas acústicas tienen una frecuencia de 0cm^{-1} en el punto Γ , mientras que la frecuencia máxima de fonones permitidos es de $\sim 13.76\text{THz}$, en la literatura este límite se reporta en 14THz . [29] La velocidad de grupo de la banda acústica longitudinal cerca del punto Γ es 8.6 Km/s a lo largo de la trayectoria $X \rightarrow \Gamma$ (*armchair*) y de 4.2 Km/s en la trayectoria $\Gamma \rightarrow Y$ (zigzag) lo que indica una anisotropía en el transporte de fonones.

La característica de poseer de manera natural un *band gap* directo de $\sim 1\text{ eV}$ y sus propiedades de transporte es lo que distingue al fosforeno negro de cualquier otro material bidimensional, mientras que la ausencia de frecuencias imaginarias en la dispersión fonónica confirma su estabilidad estructural y su anisotropía en el transporte térmico.

4.2. Fosforeno azul

El fosforeno azul se describe con una celda unitaria hexagonal con un parámetro de red de 3.28 \AA con dos átomos base separados 2.26 \AA que describe un enlace P-P simple. Cada átomo de fósforo se enlaza a tres fósforos con la misma longitud de enlace, de manera que cada fósforo cuenta con dos electrones desapareados. El ángulo entre los enlaces es de 92.85° por lo que la suma de los ángulos entre los tres enlaces de cada fósforo es de 278.55° debido a lo cual no es una estructura plana. La corrugacion que presenta la hoja de fosforeno azul tiene una altura de 1.24 \AA , estos datos se ilustran en la figura 4.4.

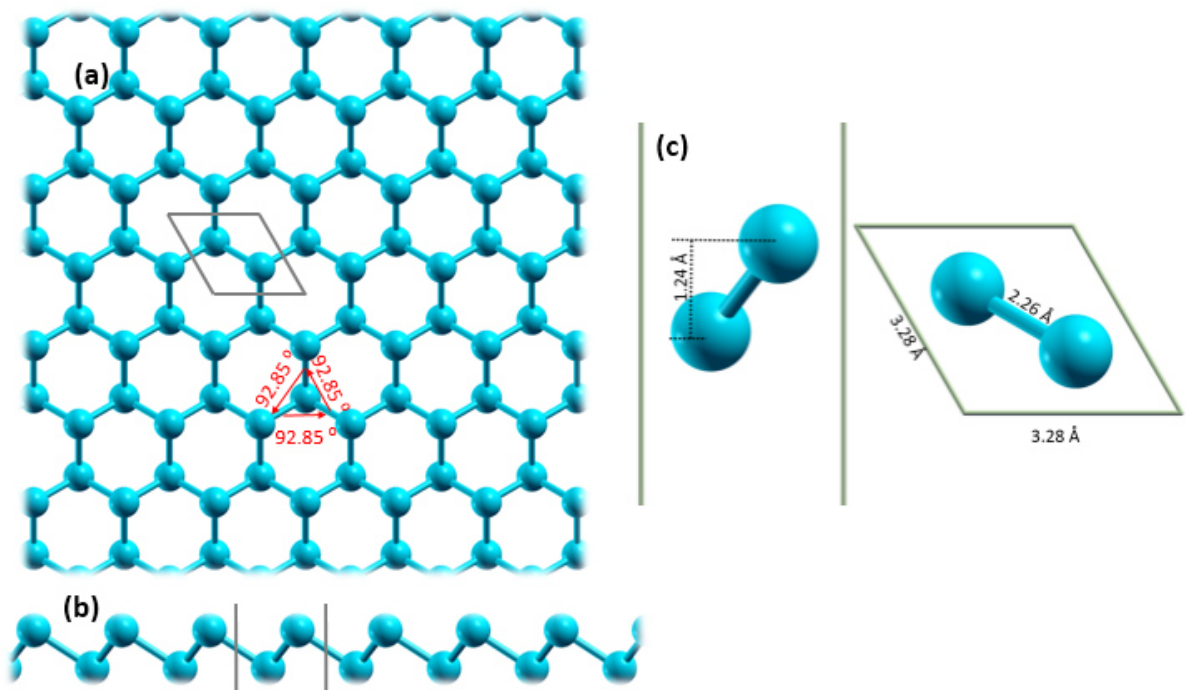


Figura 4.4: Celda unitaria del fosforo azul.

La zona primitiva de Brillouin para el fosforeno azul es una celda hexagonal como se muestra en la figura 4.5, se calculó la estructura de bandas electrónicas a lo largo de una trayectoria $\Gamma \rightarrow M \rightarrow K \rightarrow \Gamma$. La celda unitaria del fosforeno azul tiene un total de diez electrones de valencia

por lo que la dispersión de bandas electrónicas esta conformada por cinco bandas de valencia como se muestra en la figura 4.5. El máximo de la banda de valencia se localiza entre los puntos K y Γ , mientras que le mínimo de la banda de conducción se localiza entre los puntos Γ y M , esto quiere decir que el fosforeno tiene un *band gap* indirecto de 1.94 eV que coincide con lo reportado por David Tománek.[12]

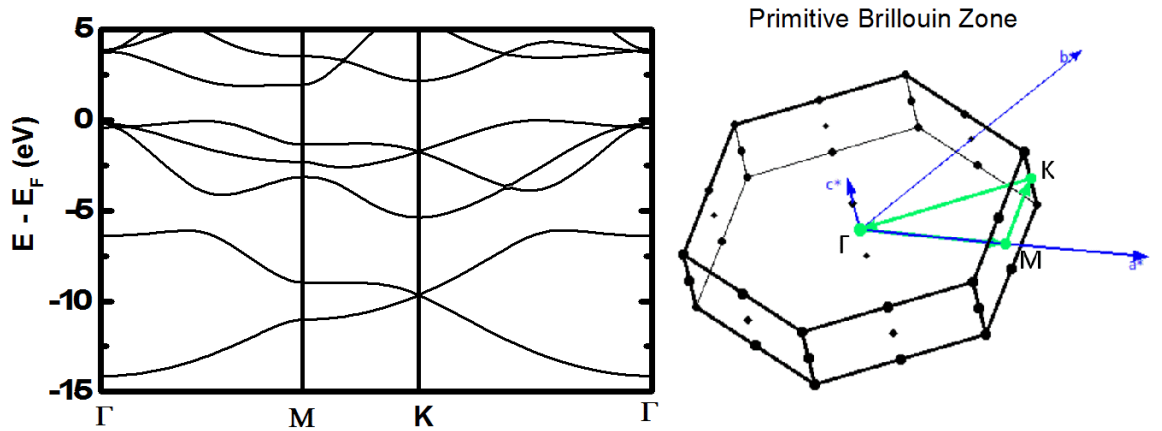


Figura 4.5: Estructura de bandas electrónicas del fosforeno azul.

Se calculó la dispersión fonónica y se muestra en la figura 4.6, la cual está conformada por seis bandas y la velocidad de grupo cerca del punto Γ en las direcciones $\Gamma \rightarrow M$ y $\Gamma \rightarrow K$ confirma la isotropía en el transporte térmico. Las bandas de dispersión acústicas tienen un valor máximo de $\sim 233\text{cm}^{-1}$.

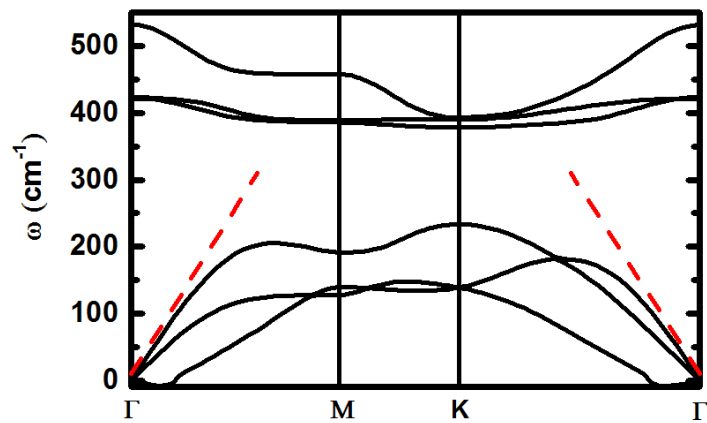


Figura 4.6: Dispersión fonónica del fosforeno azul.

Capítulo 5

Nanotubos de fosforeno negro de una sola pared ($SW\beta$ PNTs)

La investigación de nuevos nanomateriales a base de fósforo sigue en desarrollo, entre las propuestas mas recientes están los tubos de fosforeno (PNTs). Aunque aun no se han obtenido de manera experimental, el estudio de los PNTs sigue creciendo ya que sus propiedades abren interesantes oportunidades para ser utilizados en el campo de la nanotecnología.

El estudio teórico de los PNTs se realiza de manera semejante a como se han estudiado los nanotubos de carbono (CNTs), donde se forman los tubos al doblar una hoja de grafeno. Si se dobla una hoja de fosforeno negro se genera un nanotubo de fosforeno negro (β PNTs) y si se dobla una hoja de fosforeno azul se obtiene un nanotubo de fosforeno azul (α PNTs).

Se ha estudiado tanto los α PNTs como β PNTs y los reportes indican que los α PNTs son dinámicamente mas estables. [30] Este trabajo se enfoca en estudiar β PNTs, debido a que el fosforeno negro es el alótropo bidimensional más estable.

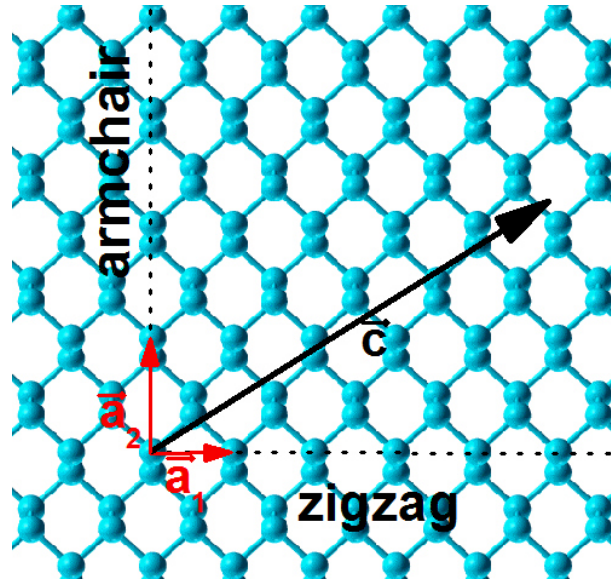


Figura 5.1: Vector quiral en fosforeno negro.

El fosforeno negro se dobla en forma tubular a lo largo de un vector quiral definido de la siguiente manera $\vec{c} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$, donde n y m son constantes enteros positivos, llamados índices quirales, mientras que \vec{a}_1 y \vec{a}_2 definen los vectores de la red del fosforeno negro (figura 5.1). Al igual que los CNT los β PNTs se pueden dividir en tres tipos: zigzag, *armchair* y quiral, esto se debe al acomodo espacial de los átomos en la celda unitaria del nanotubo. El ángulo que se forma entre los vectores \vec{c} y \vec{a}_1 se conoce como ángulo quiral, para el caso del fosforeno negro el ángulo quiral puede variar de 0 a 90 °.

Cuando el índice m es cero entonces el ángulo quiral es cero y se generan β PNTs zigzag $(n,0)$, al incrementar el valor del índice n el diámetro del nanotubo es mayor ya que incrementamos la magnitud del vector quiral. Cuando el índice n es cero y el ángulo quiral es de 90 °, se forman tubos tipo *armchair* $(0,m)$. Cuando ninguno de los índices quirales es cero se obtendrán nanotubos quirales (n,m) . En la figura 5.2 se muestran las estructuras de un tubo zigzag, *armchair* y quiral.

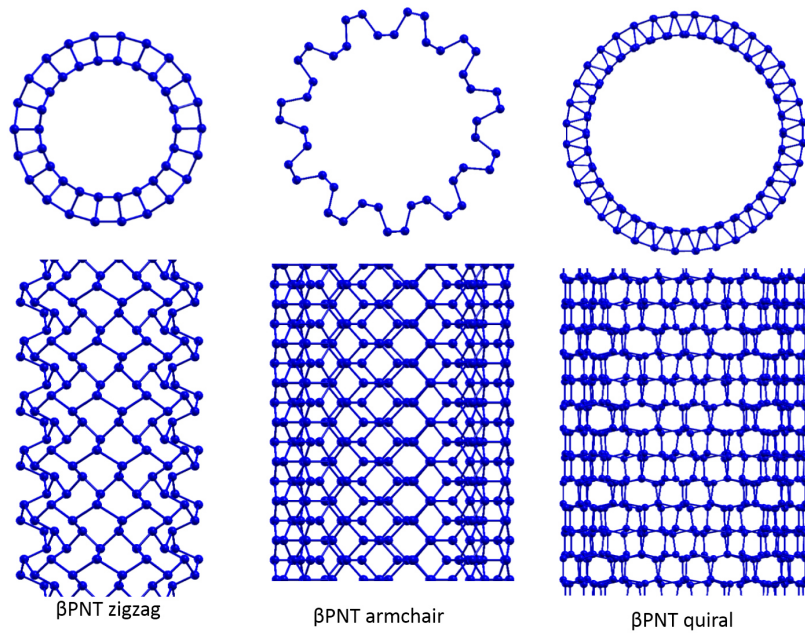


Figura 5.2: De izquierda a derecha se muestra la estructura de β PNT zigzag, *armchair* y quiral de dos vistas diferentes.

Trabajos previos sobre las propiedades electrónicas de β PNTs muestran que los *armchair* y los quirales son semiconductores mientras que los zigzag muestran propiedades metálicas para tubos con diámetros pequeños. Las propiedades de los β PNTs tienen una dependencia con los diámetros, conforme se incrementa el diámetro de los tubos, el *band gap*, la estabilidad y conductividad térmica aumenta.[31][32][33] De los β PNTs los zigzag son lo que se reportan menos estables en comparación con los *armchair* y quirales.

5.1. Objetivo

Analizar su estructura y sus propiedades electrónicas de nanotubos de una sola pared.

5.2. Hipótesis

El diámetro o quiralidad de los nanotubos podría genera la contracción o elongación de los enlaces P-P lo que se vería reflejado directamente en las propiedades del material, mientras mas grande sea el diámetro de los tubos la curvatura de los tubos disminuye. La hipótesis que planteamos está basada en las relaciones de escalamiento que han sido reportadas de distintos materiales en NTs. A medida que el diámetro tiende a infinito, deben de recuperarse las propiedades del β PNT.

5.3. Análisis estructural

5.3.1. Zigzag (n,0)

Se utilizaron 4 β PNT zigzag (n,0), los valores del índice n se varió desde 8 hasta 11. El número de átomos que conforman la celda unitaria de los β PNT zigzag se puede calcular como cuatro veces el índice n , por ejemplo la celda unitaria del β PNT (11,0) tiene 44 átomos.

En la figura 5.3 se muestran gráficas con las longitudes de enlace P-P de las estructuras relajadas. El eje x representa la distancia de enlace (Å) mientras que en el eje y se muestra la cantidad de enlaces que se tiene en la celda unitaria. En la derecha de la imagen se muestra la celda unitaria del β PNT (11,0). Los colores con que se graficaron los datos están relacionados con los colores que se ilustran los enlaces en la imagen del tubo. Los enlaces P-P en el interior y exterior del tubo zigzag se identifican de color rojo y azul respectivamente, mientras que los enlaces que conectan a los átomos del interior del tubo con lo que se encuentran en el exterior del tubo se identificaron con color magenta.

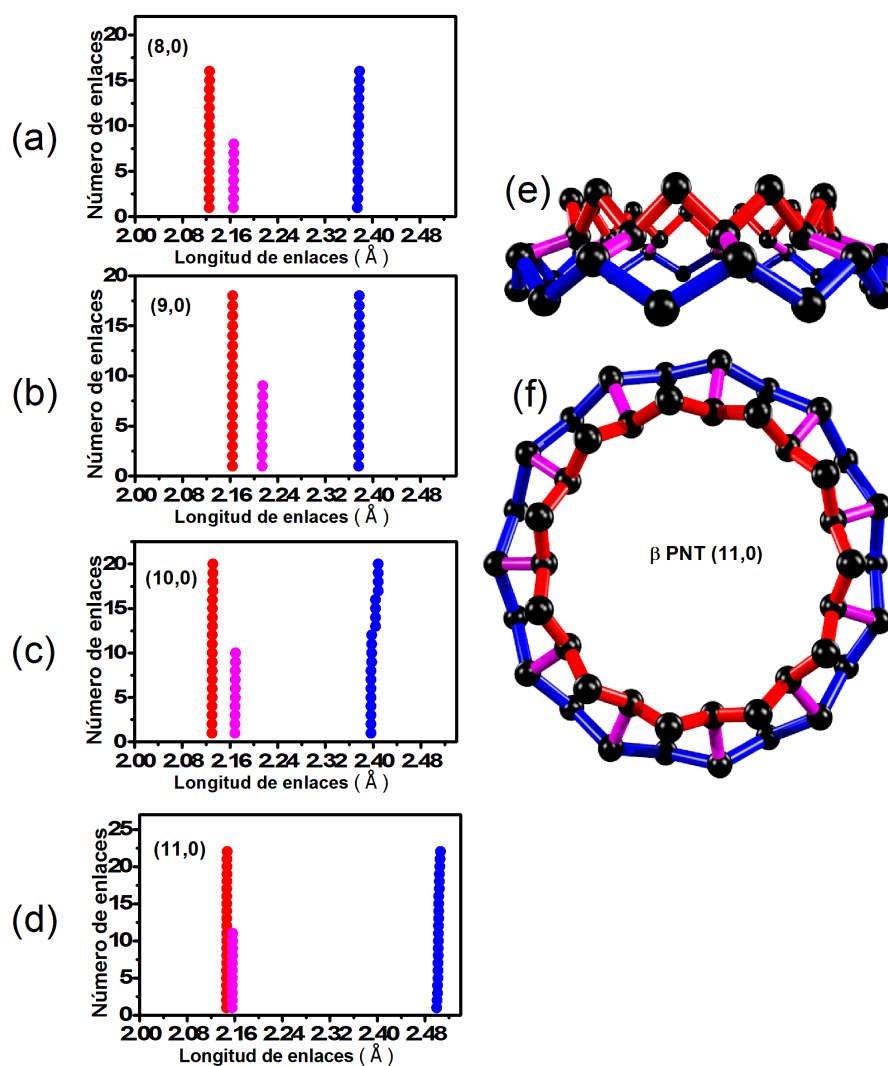


Figura 5.3: Longitud de enlaces P-P para β PNTs con índices (a) (8,0), (b) (9,0), (c) (10,0), (d) (11,0), (e) vista lateral y (f) vista aérea del tubo (11,0).

Todos los enlaces calculados para los β PNTs zigzag se encuentran entre 2.14 y 2.50 Å, estos valores no corresponden con valores de enlaces dobles ya que los enlaces dobles a temperatura ambiente se reportan alrededor de 2.00Å. Para el β PNT (8,0), el cual es el que tiene una mayor curvatura, los enlaces en el exterior del tubo (color azul) miden 2.37 Å mientras que para el β PNTs (11,0) , el cual es el que tiene la menor curvatura de los zigzag,

la longitudes presentan una elongación a 2.50 Å, a temperatura ambiente la longitud de un enlace simple P-P esta reportada en 2.22 Å lo que indica que los enlaces del exterior de los tubos zigzag son muy prolongados, y puede ser una de las causas de su inestabilidad. de tal modo que la hipótesis planteada no se cumple para la serie de β PNTs zigzag que se estudiaron.

5.3.2. Armchair (0,m)

Se utilizaron 5 β PNT *armchair* (0,m), los valores de m se variaron desde 7 hasta 11. El número de átomos que se encuentran en la celda unitaria de los *armchair* se puede calcular como cuatro veces el índice m , por ejemplo el β PNT (0,10) tiene 40 átomos base.

Las longitudes de enlace se muestran en la figura 5.4(a)-(e). Los enlaces P-P en el interior y exterior del tubo se muestran en color rojo y magenta respectivamente, los enlaces que conectan a los átomos en el interior con los que se encuentran en el exterior del tubo se muestran en color azul.

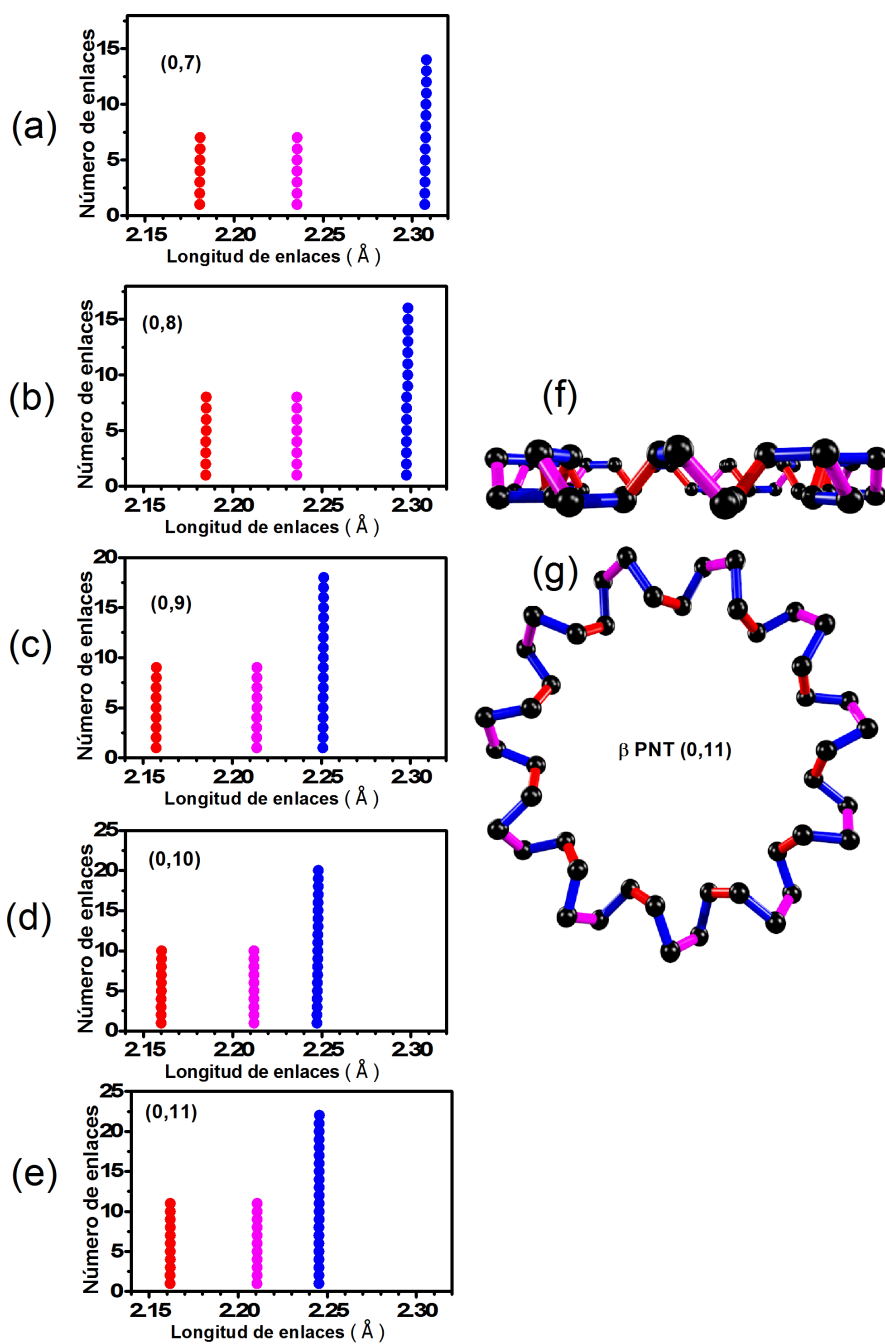


Figura 5.4: Longitud de enlaces P-P para β PNTs con índices (a) (0,7), (b) (0,8), (c) (0,9), (d) (0,10), (e) (0,11), (f) vista lateral y (g) vista aérea del tubo (0,11).

El β PNT (0,7) es el *armchair* con menor diámetro que se estudió, y es el *armchair* con mayor curvatura. Los enlaces P-P en el exterior del tubo tienen una longitud de 2.235 Å (color magenta figura 5.4 (a)) mientras que los enlaces en el interior del tubo, los cuales se muestran en color rojo tienen una longitud de 2.18 Å. El enlace que se muestra en color azul mide 2.30 Å, la distancia de estos enlaces están muy cercanos a un enlace simple ideal P-P (2.22 Å).

Al incrementar el índice m , para incrementar el diámetro del tubo, las longitudes de enlace en los β PNT (0,9), (0,10) y (0,11), son casi idénticas y tienen valores alrededor de 2.16, 2.21 y 2.25 Å. (figura 5.4 (c-d)) Los dos últimos enlaces son tal como los que se encuentran en una hoja de fosforeno negro, mientras que el enlace en el interior del tubo esta comprimido debido a la curvatura del tubo, este enlace debe de ir aumentando conforme disminuye la curvatura del tubo. Los resultados obtenidos muestran que conforme aumenta el diámetro de los β PNTs *armchair* los enlaces P-P son del orden de los que presenta la monocapa de fosforeno negro, tal como se planteo en la hipótesis.

5.3.3. Quirales (n,m)

Se estudiaron dos β PNT (n,m) con índices n y m diferentes entre ellos, se optimizaron los β PNT (5, 10) y (10,5).

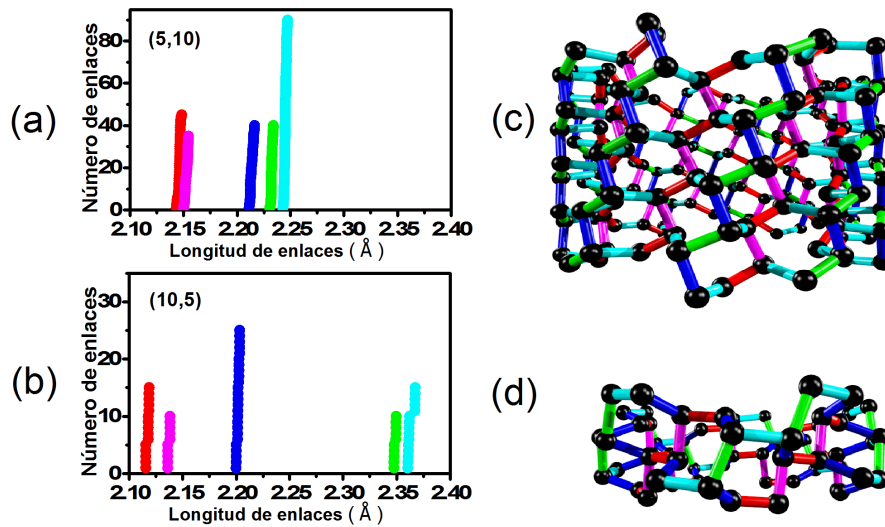


Figura 5.5: Longitud de enlaces P-P para β PNTs con índices (a) (5, 10), (b) (10, 5), (c) vista lateral de la celda unitaria del tubo (5,10) y (d) (10,5).

El enlace P-P mas grande que presenta el β PNT (5,10) es de 2.24 Å, mientras que el enlace mas grande β PNT (10,5) es de 2.36 Å, estos se ubican de color celeste en la figura (5.5). Los enlaces que se encuentran en la parte exterior del β PNT (10, 5) (enlaces verdes y celestes) superan la distancia de un enlace simple P-P que se encuentra en el fosforeno negro, lo que sugiere que el β PNT (5,10) es mas estable que el β PNT (10,5).

5.3.4. Quirales (n,n)

Se optimizaron tres nanotubos quirales considerando que los índices n y m sean iguales (n,n).

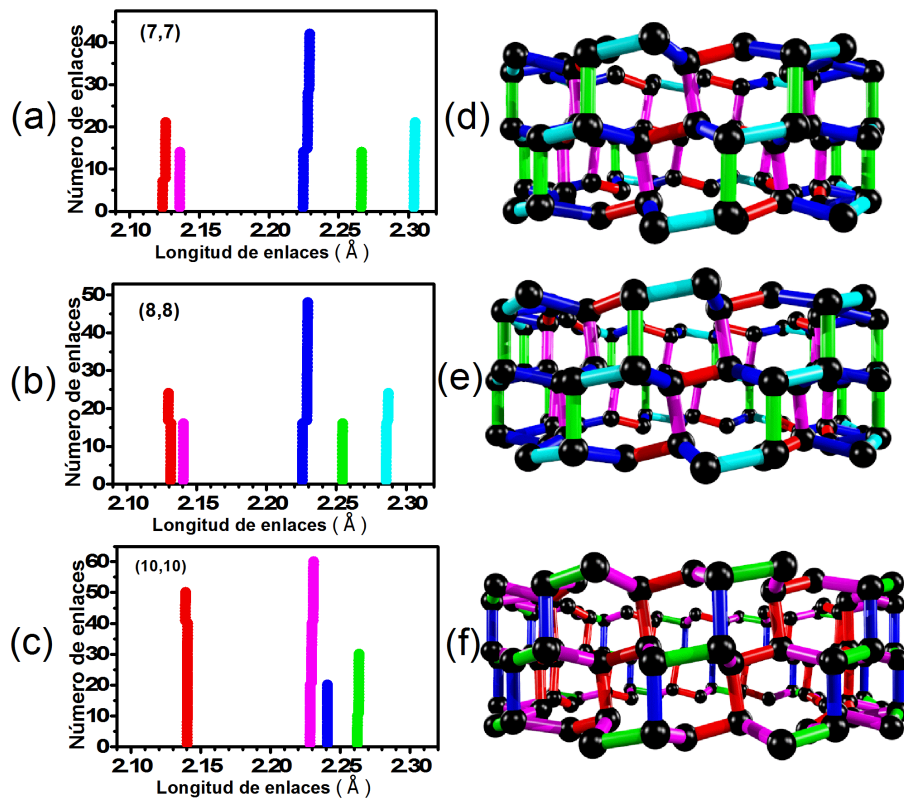


Figura 5.6: Longitud de enlaces P-P para β PNTs con índices (a) (7,7), (b) (8,8) y (c) (10,10). Vista lateral de las celdas unitarias (d) (7,7), (e) (8,8) y (f) (10,10).

En β PNT (7,7) y β PNT (8,8) (figura 5.6 (a,b)) podemos identificar 5 enlaces diferentes. El mayor número de enlaces con la misma longitud se muestra en color azul, estos son los enlaces que conectan a los átomos del interior con los del exterior del tubo. Los dos diferentes enlaces con menor longitud al enlace azul, son los enlaces P-P que se encuentran en el interior del tubo (color rojo y magenta) mientras que los enlaces en color verde y celeste muestran la longitud de los enlaces que se encuentran en el exterior del tubo. Los enlaces que se muestran en color rojo y celeste se ubican casi de manera perpendicular al eje axial del nanotubo, por lo cual son lo que manifiestan mayor elongación o compresión debido a la curvatura del nanotubo. Cuando pasamos de β PNT (7,7) a β PNT (8,8) estamos aumentando el diámetro del

nanotubo, por ello el enlace rojo aumenta en el β PNT (8,8) por ya no estar tan comprimido, de igual manera ocurre con el enlace en color celeste, en el β PNT (8,8) este disminuye por que la curvatura exterior del β PNT (8,8) es menor. Otro punto a notar es que la diferencia entre los enlaces en color rojo y magenta disminuye, de igual manera con la diferencia entre los enlaces que se muestran en color verde y celeste cuando pasamos del β PNT (7,7) al β PNT (8,8).

Para el β PNT (10,10) la curvatura del nanotubo disminuye al grado que los enlaces en el interior ya tienen la misma longitud. (color rojo figura 5.6 (c)). Los enlaces en el exterior del β PNT (10,10) también disminuyen su elongación en comparación con el β PNT (7,7), y β PNT (8,8), aproximándose mas a los valores de los enlaces del fosforeno negro. Lo que nos hace suponer que mientras mayor sea el índice n en los β PNT (n,n) los tubos serán mas estables.

5.4. Análisis de estabilidad

Se estudió la estabilidad de los β PNT calculando la energía de enlace por átomo (Binding energy per atom BEA) definida como:

$$BEA = -\frac{E_{total} - n(E_p)}{n} \quad (5.1)$$

Donde E_{total} es la energía total de β PNT, n es el número de átomos en la celda unitaria, y E_p es la energía de un átomo de fósforo aislado. La ecuación 5.1 nos indica que para valores positivos de BEA se tiene una estructura estable.

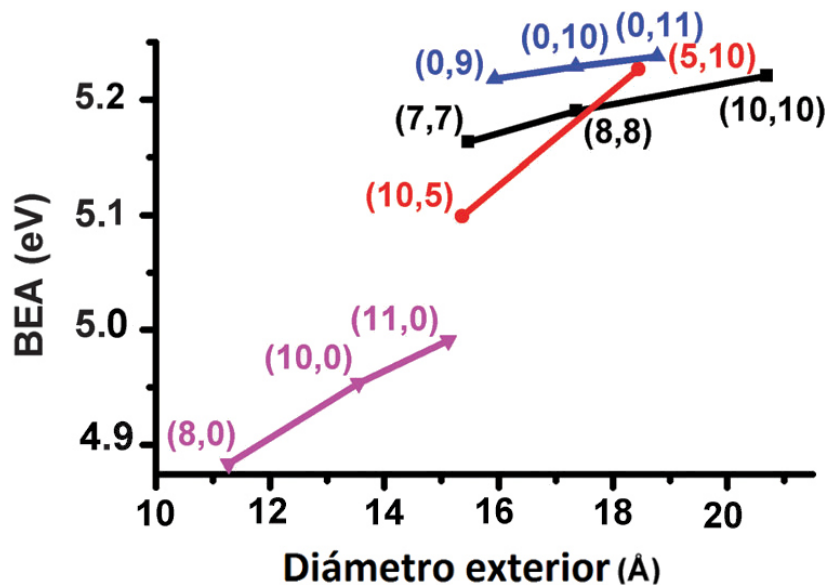


Figura 5.7: Energía de enlace por átomo de los β PNTs.

La figura 5.7 nos indica que todos los β PNTs estudiados son estables. Los β PNTs zigzag que se muestran en color magenta exhiben los valores mas bajos de BEA que el resto de los tubos, lo que quiere decir que los β PNTs zigzag son los menos estables de los β PNTs, mientras que los β PNTs *armchair* que se muestran en azul son los que podrían sintetizarse más fácilmente, tal y como está reportado en investigaciones previas. Los resultados exponen que los β PNTs quirales son tan estables como los *armchair*.

5.5. Análisis electrónico

Se calculó el *band gap* de todos los β PNTs, los resultados se muestran en la figura 5.8, donde se muestra la dependencia del diámetro vs *band gap* de los β PNTs. Los β PNTs zigzag, *armchair*, quirales (n,m) y quirales (n,n) se ilustran en color magenta, azul, rojo y negro, respectivamente. El primer punto a remarcar, es que conforme aumenta diámetro de cualquier quiralidad el *band gap* incrementa. Los β PNTs zigzag (color magenta),

presentan propiedades metálicas para los tubos β PNTs (8,0) y (9,0), el resto de los β PNTs zigzag muestran propiedades semimetálicas. Por otra parte, los β PNTs *armchair* y quirales presentan mayor *band gap*.

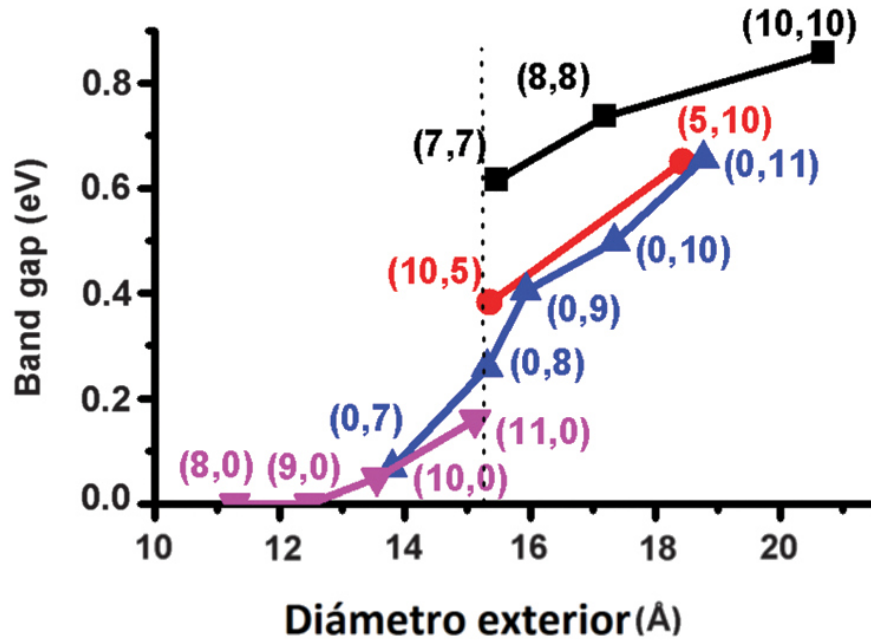


Figura 5.8: Band gap de los β PNTs.

Los β PNTs (11,0), (0,8), (10,5) y (7,7) tienen casi el mismo diámetro, el cual se señala con una línea vertical punteada en la gráfica, pero muestran valores muy diferentes de *band gap*, lo que indica que no solo el diámetro genera cambios en sus propiedades electrónicas, la quiralidad también modula el *band gap*.

5.6. Conclusiones

Se analizó la estructura de una serie de β PNTs con diferentes quiralidades. La deformación en los enlaces P-P se correlacionó con la estabilidad y las propiedades electrónicas que posee cada β PNTs.

Cuando la distancia entre dos átomos que forman un enlace incrementa, el solapamiento de los orbitales disminuye debido a lo cual la energía del

enlace es mas débil, esta es la razón por la cual los β PNTs zigzag son los menos estables, ya que estos son los que presentaron mayor elongación en los enlaces P-P, mientras que los β PNTs *armchair* son los mas estables por ser los que reportaron menor deformación en los enlaces P-P.

Mientras mayor sea la elongación del enlace, el solapamiento de los orbitales que forman el enlace disminuye, de modo que la diferencia de energía entre el orbital enlazante y el orbital antienlazante es menor, lo que quiere decir que los β PNTs que presentan mayor elongación en sus enlaces también son los que presentan menor valor de *band gap*.

Capítulo 6

Nanotubos de fosforeno negro de doble pared (DW β PNTs).

Este trabajo establece que los β PNTs de una sola pared (SW β PNTs) podrían ser sintetizados. Por lo que en el laboratorio los β PNTs de múltiples paredes (MW β PNTs) también se puedan sintetizar.

6.1. Objetivo

Estudiar una serie de pares de β PNTs concéntricos, para determinar las interacciones entre las paredes concéntricas de los β PNTs y los sistemas que podrían ser obtenidos en el laboratorio. Hemos considerado β PNTs pares concéntricos zigzag, *armchair* y quirales.

6.2. Hipótesis

La interacción entre las paredes de los DW β PNTs podría ser del tipo van der Waals y la estabilidad de los sistemas podría ser mediada por el establecimiento de estas interacciones dipolares. Por otro lado, el *band gap* en el fósforo negro es fuertemente dependiente del número de capas, cuando a una monocapa de fosforeno negro se le van apilando otras monocapas de fosforeno negro el *band gap* disminuye, por lo tanto se espera el mismo

comportamiento para los DW β PNTs, el *band gap* del DW β PNTs sea menor al *band gap* del tubo interior y exterior por separado.

6.3. Análisis de estabilidad

SW β PNTs

Se calculó la estabilidad de una serie de nanotubos de una sola pared (SW β PNTs) vía la energía de formación por átomo, que se define como:

$$E_{formation} = \frac{E_{tube} - n_{tot}\mu_p}{n_{tot}} \quad (6.1)$$

donde E_{tube} es la energía total del SW β PNT, n_{tot} es en número de átomos en la celda unitaria, y μ_p es el potencial químico del fósforo negro, por ser la fase termodinámicamente mas estable del fósforo.

Los SW β PNT estudiados en esta sección fueron :

- catorce SW β PNT *armchair*, con índices SW β PNT (0,7) al (0,19).
- catorce SW β PNT zigzag, con índices SW β PNT (8,0) al (19,0), además del (26,0).
- seis SW β PNT quirales, con índices n y m iguales, (5,5), (6,6), (7,7), (10,10), (12,12) y (16,16).

Los resultados de energías de formación para los SW β PNT se muestran en la figura 6.1.

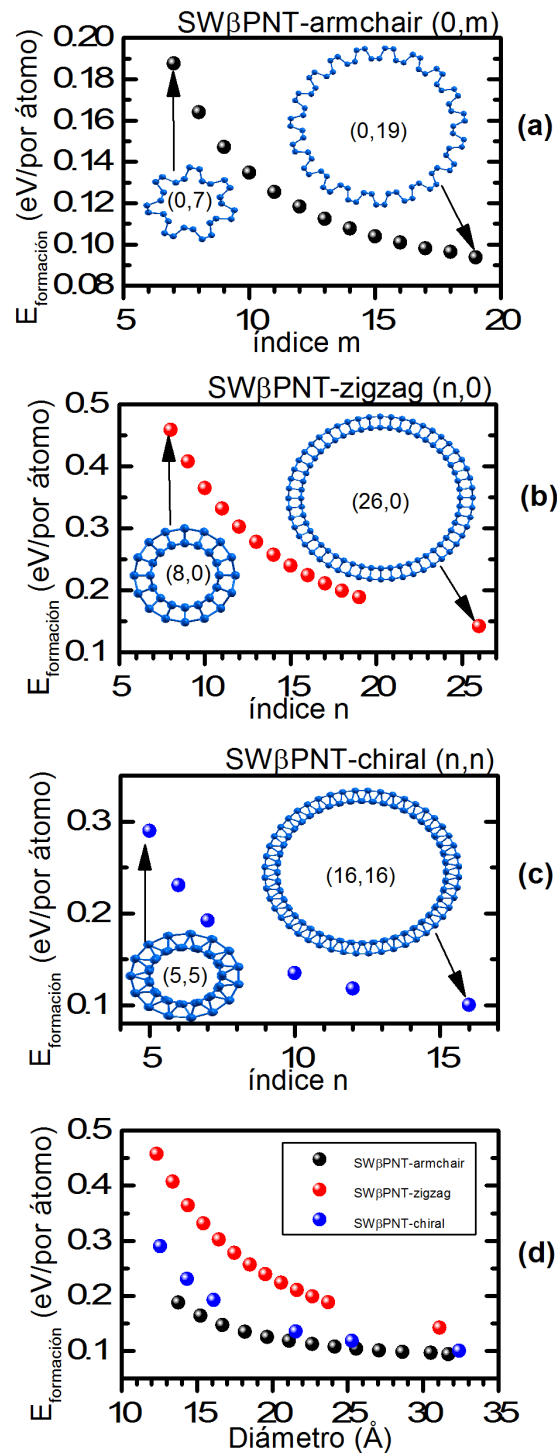


Figura 6.1: Energía de formación por átomo de los SWβPNTs (a) *armchair* (0,m) contra índice m, (b) *zigzag* (n,0) contra índice n, (c) *quiral* (n,n) contra índice n;(d) todos los SWβPNTs contra diámetro.

En la figura 6.1(d) se muestran en una sola gráfica todas las energías de formación por átomo de todos los SW β PNTs contra el diámetro. El 0 eV corresponde a la energía de formación del bulto, por tal razón todas las energías son positivas, ya que ningún alótropo del fósforo puede ser más estable que su fase en bulto. Mientras más cerca de 0 eV sea la energía de formación del sistema, el nanotubo será más estable. En la figura 6.1(d) se muestra la tendencia ya reportada en las investigaciones previas donde se observa que la estabilidad aumenta conforme incrementa el diámetro. También se correlaciona con los resultados estructurales del capítulo anterior respecto a que los SW β PNTs zigzag son los menos estables ya que estos son los que muestran valores de energías de formación más positivos.

DW β PNTs

Para modelar los DW β PNTs se colocaron dos SW β PNTs concéntricos y con la misma quiralidad, debido a que SW β PNTs con misma quiralidad tienen longitudes axiales de la misma magnitud, de esta manera evitamos inconmensurabilidad. Se calculó la energía de formación por átomo de los DW β PNTs para comparar su estabilidad con respecto a la energía de formación del nanotubo exterior del DW β PNTs, tal como se expresa en la siguiente ecuación:

$$E_{formation} = E_{formation-DW\beta PNT} - E_{ref} \quad (6.2)$$

donde $E_{formation-DW\beta PNT}$ y E_{ref} son la energía de formación del DW β PNT y del SW β PNT externo respectivamente, por lo tanto cualquier estructura con $E_{formation}$ negativa establece una condición energética que favorece el anidamiento de las nanoestructuras por encima de la formación del β PNT huésped.

DW β PNTs *armchair*

El SW β PNT (0,19) es el modelo *armchair* de mayor diámetro que se simuló y por eso el de mayor estabilidad, a este nanotubo se le incorporaron

SW β PNT (0,m) en el interior con valores de m entre 7 y 13, para formar DW β PNTs *armchair* (0,m)@(0,19). En la figura 6.2 se muestran las energías de formación obtenidas.

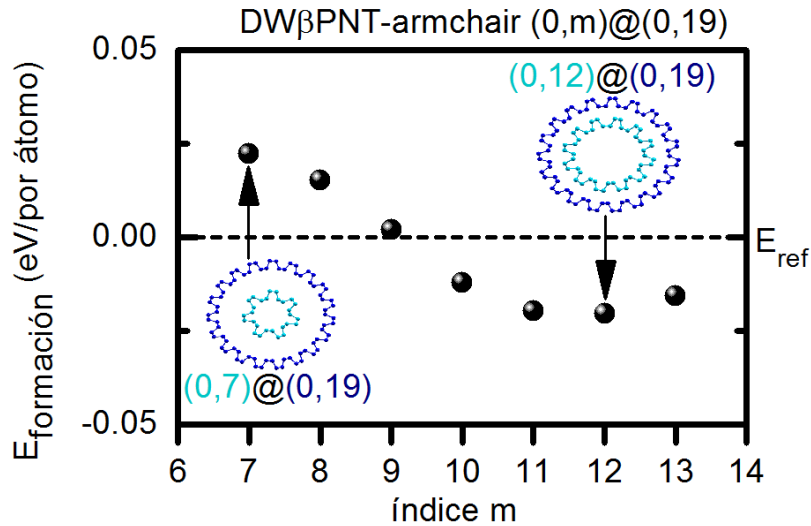


Figura 6.2: Energía de formación por átomo de los DW β PNTs, con el (0,19) como tubo exterior.

Los DW β PNTs *armchair* (0,m)@(0,19) con valores de m de 10 a 13, son mas estables que el SW β PNTs (0,19), siendo el (0,12)@(0,19) el mas estable de todos.

De manera que se a encontrado la combinación de SW β PNT *armchair* que dan lugar a un DW β PNT *armchair* que exhibe mayor estabilidad que los SW β PNT que lo conforman. La distancia entre los diámetros del tubo interior y exterior del DW β PNT (0,12)@(0,19) es de 5.69 Å, mientras que la distancia entre capas en el fosforeno negro es de 5.5 Å. Este resultado es evidencia de que la naturaleza de las interacciones inter-pared son de van der Waals como en los sistemas extendidos.

DW β PNTs zigzag

Se optimizaron tres DW β PNTs zigzag conformados por el SW β PNT (8,0), (10,0) y (11,0) dentro del (19,0). Las energías de formación se muestran en la figura 6.3.

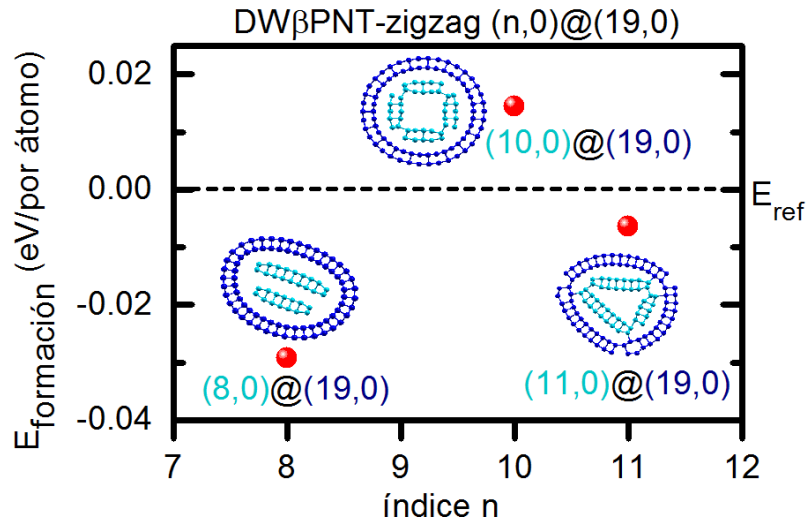


Figura 6.3: Energía de formación por átomo de los DW β PNTs zigzag, con el (19,0) como tubo exterior.

Las estructuras se deformaron después de la relajación estructural, aunque los DW β PNTs (8,0)@(19,0) y (11,0)@(19,0) son más estables que el SW β PNT (19,0) se ha perdido su forma tubular. Las fuerzas de van der Waals son causadas por correlaciones de polarización fluctuantes de átomos cercanos. Este potencial cristalino tiene tres componentes atractivas (inducción, dispersión y electroestáticas) y una repulsiva (electroestática). El colapso del β PNT interior es evidencia de que al reducir el límite inter-pared de 5.5Å, la contribución repulsiva predomina. Para deducir si se pueden generar DW β PNT zigzag que mantengan su forma tubular, se optó por generar nuevos DW β PNT zigzag pero con un nanotubo exterior más grande, ya que en los SW β PNTs la estabilidad aumenta con el incremento del diámetro.

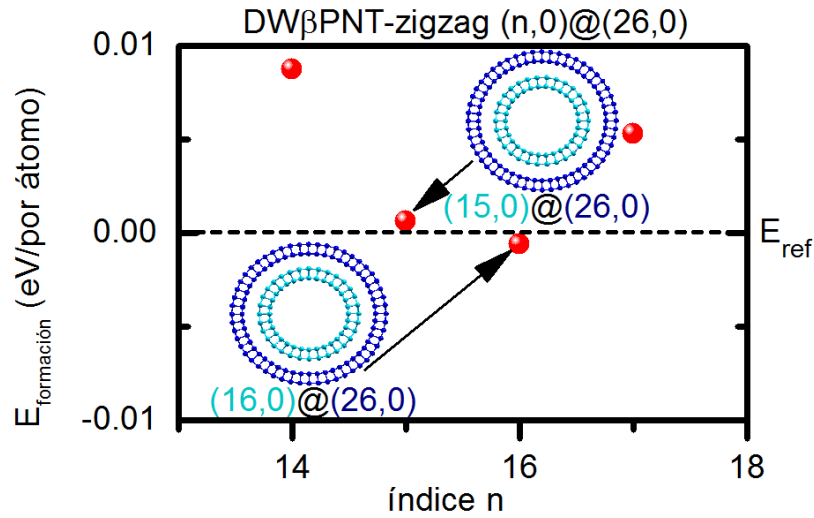


Figura 6.4: Energía de formación por átomo de los DW β PNTs zigzag, con el (26,0) como tubo exterior.

Se resolvieron los modelos DW β PNTs (n,0)@(26,0) con valores de 14 a 17 para el índice n del SW β PNTs interior. Las energías de formación se muestran en la figura 6.4. Lo primero a indicar es que las estructuras mantienen su forma tubular. El DW β PNTs (16,0)@(26,0) es tan estable como el SW β PNTs (26,0) y las distancias entre el tubo interior y el exterior son de 5.59 Å, reconstituyéndose la separación inter-tubular donde predominan las componentes atractivas de la interacción van der Waals

DW β PNTs quirales

Para simular el DW β PNTs quirales ya no se realizó una búsqueda donde se fue variando el diámetro del nanotubo interior, el motivo es que las celdas unitarias para los SW β PNTs quirales (n,n) tienen un mayor número de átomos por lo que tiene un mayor costo computacional. Del estudio de los DW β PNTs *armchair* y zigzag, se determinó cuales modelos cumplen con las restricción de distancia inter-pared. El DW β PNTs (10,10)@(16,16) con una celda unitaria de trescientos doce átomos. EL DW β PNT (10,10)@(16,16) relajado tiene una distancia de 5.69 Å entre tubos y es mas estable que el SW β PNTs (16,16) como se muestra en la figura 6.5.

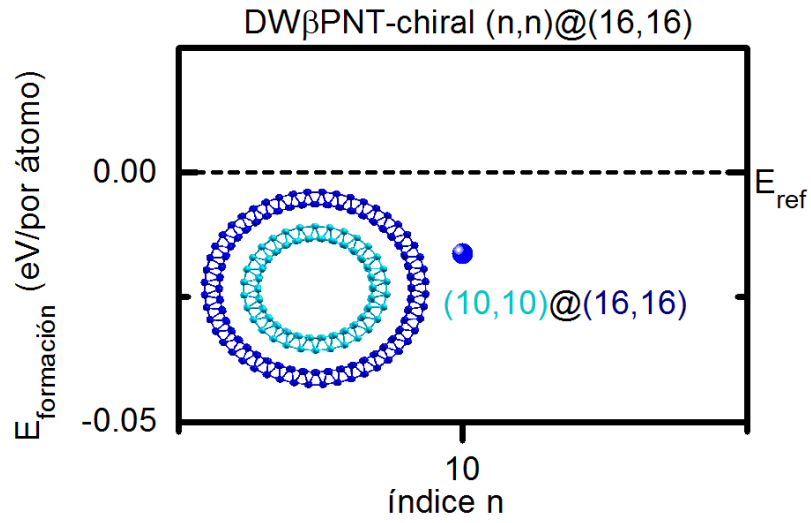


Figura 6.5: Energía de formación por átomo para el DW β PNT (10,10)@(16,16).

6.4. Análisis electrónico

Una vez que se analizaron los DW β PNTs y los resultados muestran que tiene menos coste energético anidar PNTs que cerrar SW β PNTs, se calculó la estructura de bandas electrónica del nanotubo interior, exterior y el DW β PNTs de los DW β PNT más estables estudiados, para evaluar la interacción inter-pared y dispersión electrónica.

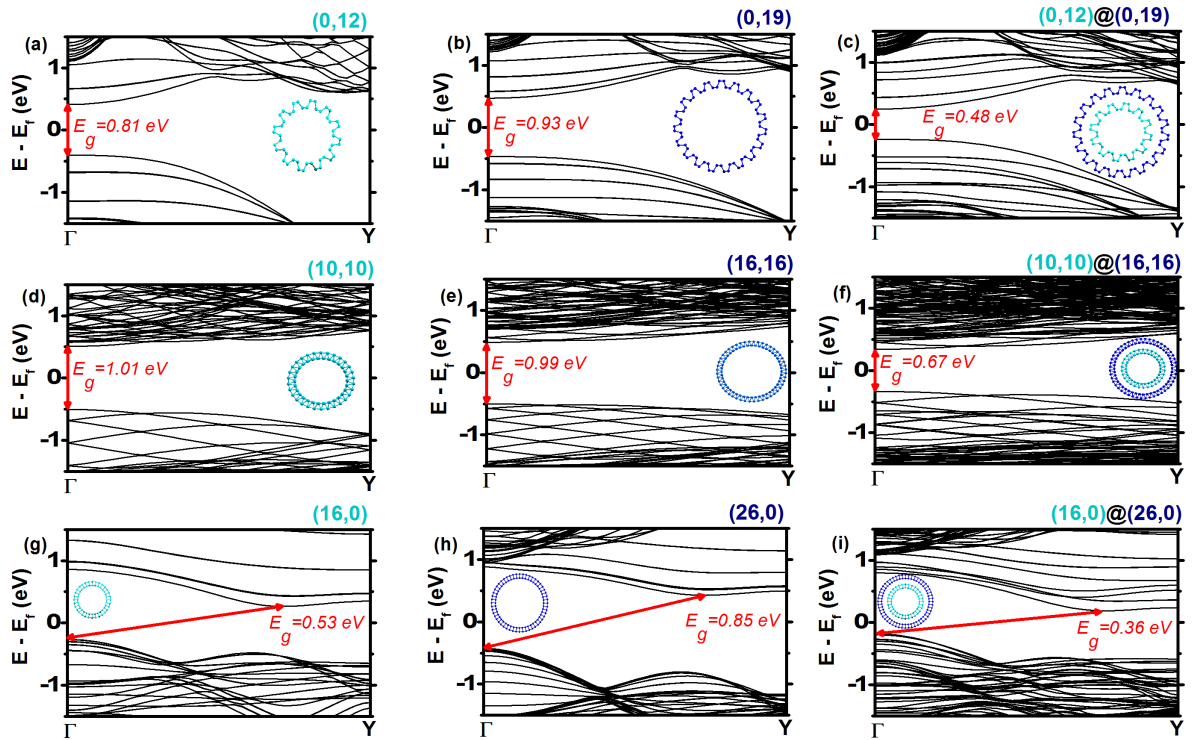


Figura 6.6: Estructura de bandas electrónicas para los SW β PNT interior, exterior y el DW β PNTs.

Las tres estructuras de bandas electrónicas en la columna izquierda de la figura 6.6 con incisos (a),(d),y (g) corresponden a los SW β PNT (0,12), (10,10) y (16,0) respectivamente. Las gráficas con incisos (b), (e) y (h) que se ubican en la segunda columna, corresponden a las bandas electrónicas del SW β PNT huésped (0,19),(16,16) y (26,0) respectivamente. Tal y como se reporta en la literatura, los SW β PNT del exterior tienen mayor *band gap* por tener un mayor diámetro, en el caso de los SW β PNT quirales tanto el (10,10) como el (16,16) tienen un *band gap* alrededor de 1 eV (figura 6.6 (d) y (e)). Así, en el límite, a medida que el diámetro tiende a infinito, encontramos que el valor del *band gap* alcanza las características del régimen 2D(1eV), sin embargo, la ley de escalamiento es fuertemente dependiente de la quiralidad.

Las estructuras de bandas electrónicas de los DW β PNT se muestran en la

columna de lado derecho, con incisos (c),(f) y (i), donde se puede ver que la dispersión de las bandas electrónicas no sufre cambios respecto a la dispersión de bandas electrónicas de los $SW\beta$ PNTs que conforman al $DW\beta$ PNT, por otra parte los *band gaps* de los $DW\beta$ PNT disminuyen para todos los casos, evidencia de confinamiento cuántico puro

6.5. Conclusiones

Se estudió una serie de pares de $SW\beta$ PNTs concéntricos, $DW\beta$ PNT zigzag puede colapsar generando deformaciones, pero aumentando el diámetro de los $DW\beta$ PNT zigzag. La estructura mantiene su forma tubular. A partir de un análisis de energías de formación pudimos confirmar que los $DW\beta$ PNT son más estables que los $SW\beta$ PNTs, por lo tanto los $DW\beta$ PNT son tan viables como los $SW\beta$ PNT de ser obtenidos en el laboratorio.

Tal y como se plantea en la hipótesis, la distancia entre el $SW\beta$ PNTs interior y el exterior es del orden de la distancia entre capas en el fosforo negro reestableciendo el potencial de correlación que garantiza el equilibrio entre las fuerzas de polarización fluctuante donde predominan las interacciones de atracción. Al considerar un sistema formado por dos tubos, el *band gap* es menor que el *band gap* del $SW\beta$ PNT interior y exterior por separado. Esto es evidencia de confinamiento cuántico 1D en todos los casos y la dependencia del momento para los β PNTs zigzag.

Este resultado es importante ya que se demuestra que los $DW\beta$ PNT son tan factibles como los $SW\beta$ PNT de obtenerse en el laboratorio, pero la sintonía del *band gap* entre un $SW\beta$ PNT y un $DW\beta$ PNT es una propiedad que correlaciona no solo con el diámetro, sino también con la quiralidad.

Capítulo 7

Oxidación del fosforeno negro

Se ha encontrado que la oxidación del fosforeno negro es un proceso exotérmico que crece de manera exponencial y aleatoria justo después de ser sintetizado. Por otra parte, se ha reportado que la oxidación da lugar a estados metaestables generando la degradación del material en condiciones ambientales.[34]-[44] El mecanismo y las condiciones termodinámicas que dan lugar a estas deformaciones siguen siendo un problema a resolver. Sin embargo, se ha encontrado algunas fases estables del fosforeno oxidado donde se reporta la formación de pentaóxido de fósforo (P_2O_5) durante la oxidación.[35] Estudiar el mecanismo de oxidación del fosforeno negro es fundamental para poder controlar este proceso, ya que la oxidación es una manera de modular las propiedades del material.

7.1. Hipótesis

La oxidación en el fosforeno es un proceso exotérmico que ocurre sin barrera energética mediado por la formación de distintos óxidos, predominantemente P_2O_5 . La pregunta que se realizó en este capítulo es, si la formación del P_2O_5 se puede generar a concentraciones bajas de oxígeno.

7.2. Procedimiento

Se utilizó el modelo de una supercelda de fosforeno negro y posteriormente los modelos con incorporación de oxígeno, buscando los productos de oxidación mas estables. Después de conocer el sitio donde se absorbe cada átomo de oxígeno se realiza un análisis estructural y electrónico para observar los cambios que manifiesta la superficie, finalmente se calculan las barreras energéticas para saber si el proceso de oxidación propuesto es viable para la formación de P_2O_5 .

7.3. Oxidación del fosforeno negro

En esta sección sólo se describe la implementación de los modelos en la superficie reactiva.

7.3.1. Fosforeno negro

La supercelda de fosforeno utilizada para este trabajo tiene una periodicidad de 4×4 , conformada por 64 átomos de fósforo y con parámetros de red $a = 18.48 \text{ \AA}$, $b = 13.19 \text{ \AA}$ como se muestra en la figura 7.1. Se consideró 12 \AA perpendicular a la monocapa de fosforeno negro para simular un espacio vacío y evitar la interacción con sus imágenes en esa dirección.

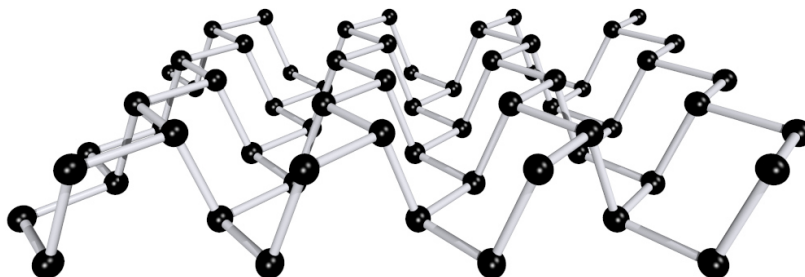


Figura 7.1: Supercelda 4×4 de fosforeno negro, los átomos de fósforo se muestran con esferas negras y los enlaces en color gris.

7.3.2. Adsorción (0.015 ML)

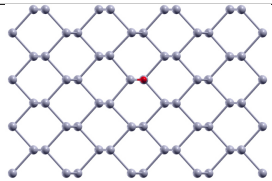
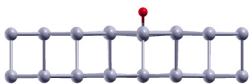
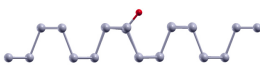
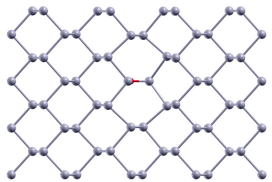
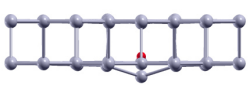
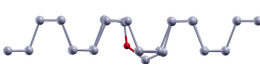
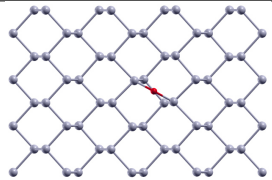
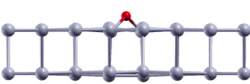
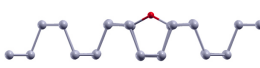
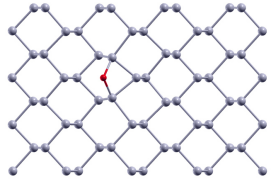
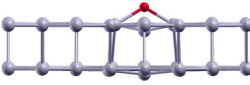
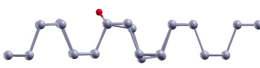
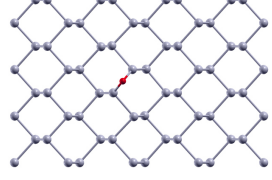
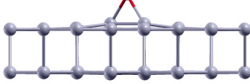
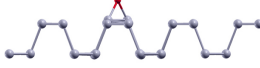
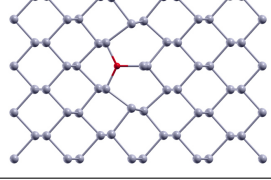
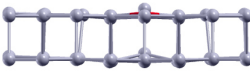
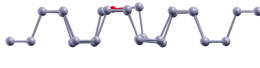
n	Vista aérea [001]	Vista lateral [100]	Vista lateral [010]	Energía Relativa (eV)
1				0.000
2				0.429
3				1.071
4				2.080
5				2.211
6				2.665

Tabla 7.1: Estructuras y energías relativas para adsorción de oxígeno 0.015 ML

Se optimizó un total de seis isómeros para la adsorción de oxígeno 0.015 ML, las estructuras relajadas además de sus energías relativas se muestran en la Tabla 7.1. Se calculó el factor de Boltzmann de la siguiente manera:

$$B(i) = \frac{e^{\frac{-E_i}{K_B T}}}{\sum_i e^{\frac{-E_i}{K_B T}}} \quad (7.1)$$

Donde E_i es la energía de un estado i , es decir, uno de los seis isómeros calculados. K_B es la constante de Boltzmann y el producto $K_B T$ tiene un valor de 0.025 eV. El factor de Boltzmann para cada isómero se muestra en la Tabla 7.2.

isómero	Energía Relativa (eV)	Factor de Boltzmann
1	0.0000	1.0000
2	0.4293	5.4912×10^{-8}
3	1.0713	7.6236×10^{-19}
4	2.0803	6.5757×10^{-36}
5	2.2114	3.9882×10^{-38}
6	2.6658	1.4012×10^{-45}

Tabla 7.2: Energías relativas y factor de Boltzmann para adsorción de oxígeno 0.015 ML

El factor de Boltzmann determina la probabilidad relativa de un estado i en un sistema de múltiples estados en equilibrio.

A partir de las Tablas 7.1 y 7.2 se encontró que la configuración energéticamente mas estable para la adsorción de un átomo de oxígeno en el fosforeno negro es en una posición tipo *top* como se muestra en la figura 7.2.

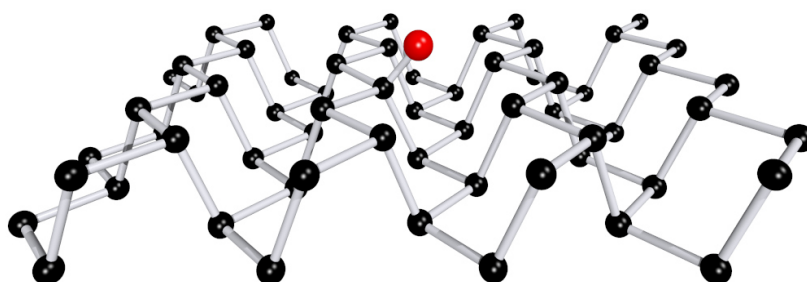


Figura 7.2: Fosforeno negro con un átomo de oxígeno absorbido en posición *top*.

7.3.3. Adsorción (0.03 ML)

n	Vista aérea [001]	Vista lateral [100]	Vista lateral [010]	Energía Relativa (eV)
1				0.000
2				0.065
3				0.076
4				0.083

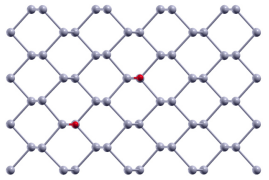
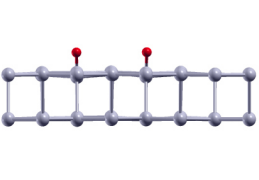
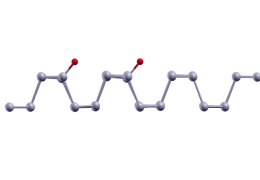
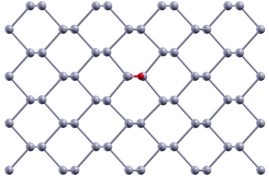
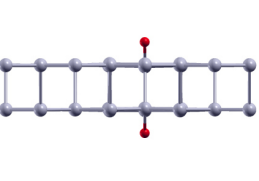
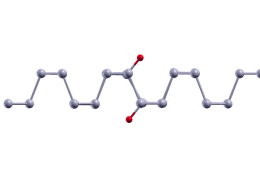
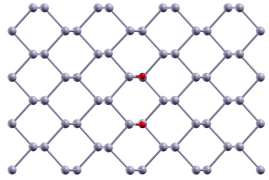
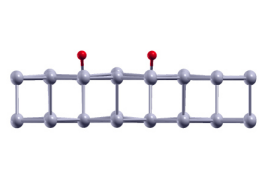
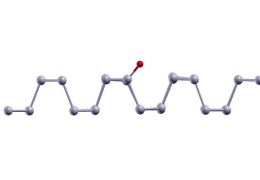
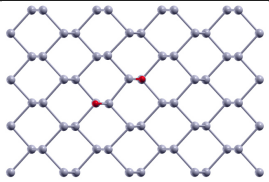
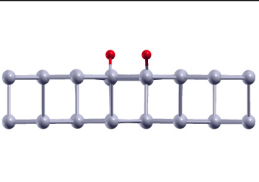
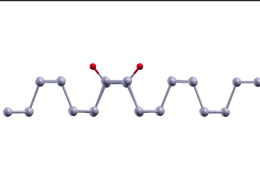
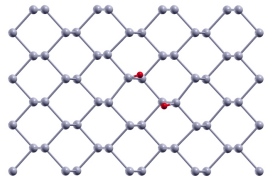
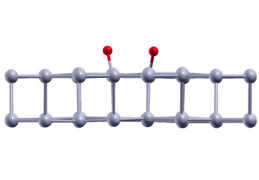
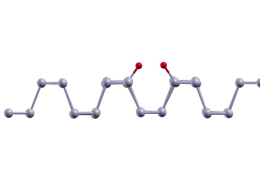
n	Vista aérea [001]	Vista lateral [100]	Vista lateral [010]	Energía Relativa (eV)
5				0.087
6				0.153
7				0.159
8				0.179
9				0.327

Tabla 7.3: Estructuras y energías relativas para adsorción de oxígeno 0.03 ML

En la Tabla 7.3 se muestran las estructuras de los isómeros estudiados para la adsorción de oxígeno 0.03 ML. En la Tabla 7.3 están las energías relativas además del factor de Boltzmann para cada isómero.

isómero	Energía Relativa (eV)	Factor de Boltzmann
1	0.0000	0.8282
2	0.0657	6.4124×10^{-2}
3	0.0760	4.2770×10^{-2}
4	0.0832	3.2438×10^{-2}
5	0.0870	2.7868×10^{-2}
6	0.1529	2.1409×10^{-3}
7	0.1595	1.6621×10^{-3}
8	0.1791	7.7181×10^{-4}
9	0.3274	2.3958×10^{-6}

Tabla 7.4: Energías relativas y factor de Boltzmann para adsorción de oxígeno 0.03 ML

De las Tablas 7.3 y 7.4 se identificó la configuración con mayor peso de Boltzmann, el isómero se muestra en la figura 7.3 donde se puede ver que el segundo oxígeno se enlaza a dos átomos de fósforo (P-O-P), y el producto (PO_2).

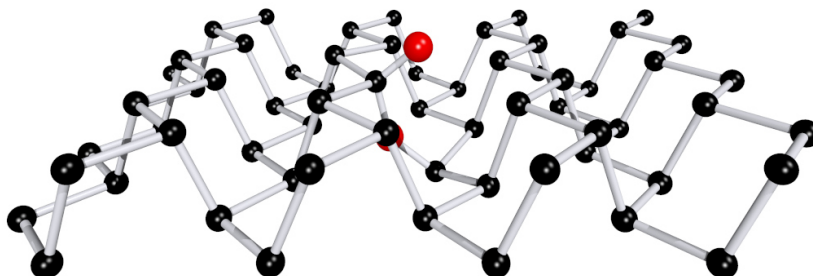
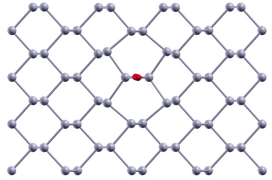
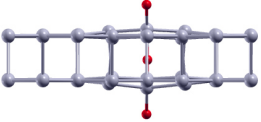
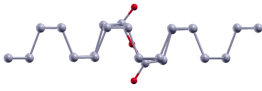
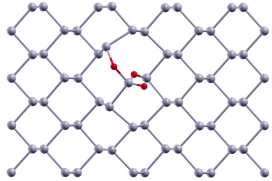
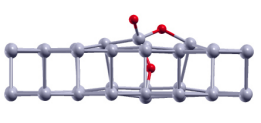
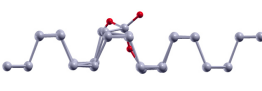
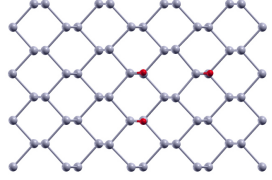
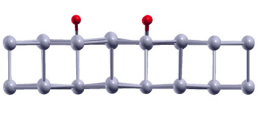
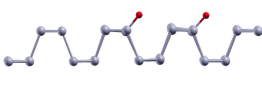
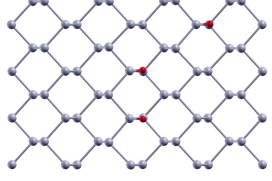
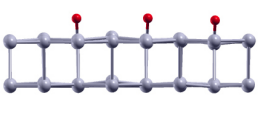
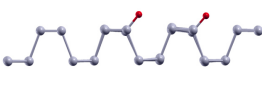
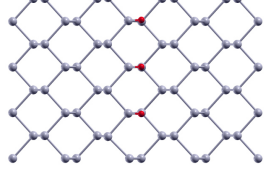
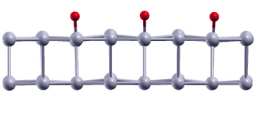
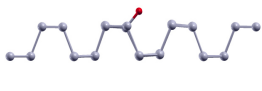
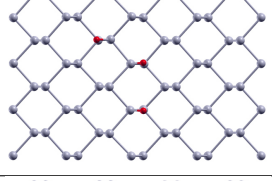
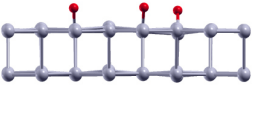
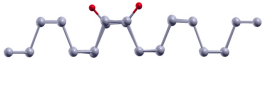
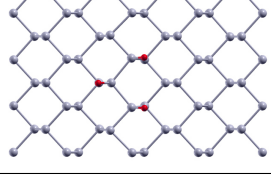
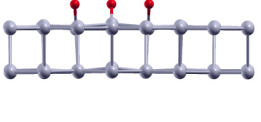
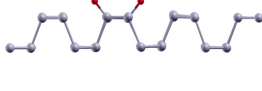


Figura 7.3: Fosforeno negro con dos átomos de oxígeno adsorbidos.

7.3.4. Adsorción (0.04ML)

En la Tabla 7.5 se indican las configuraciones del sistema con adsorción de 0.04 ML que se consideraron.

CAPÍTULO 7

n	Vista aérea [001]	Vista lateral [100]	Vista lateral [010]	Energía Relativa (eV)
1				0.000
2				0.169
3				0.597
4				0.611
5				0.697
6				0.710
7				0.804

CAPÍTULO 7

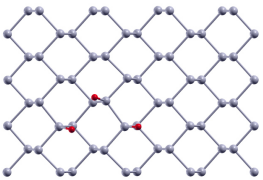
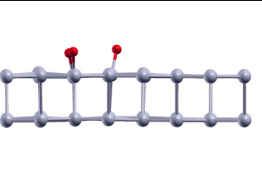
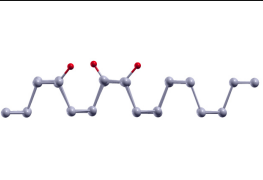
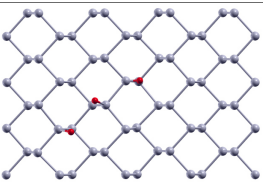
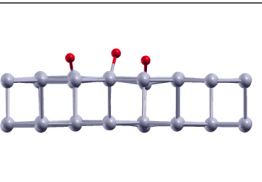
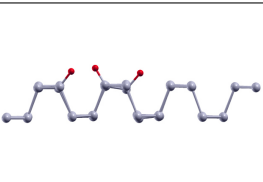
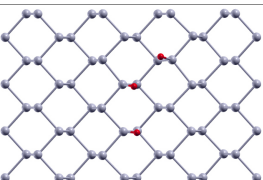
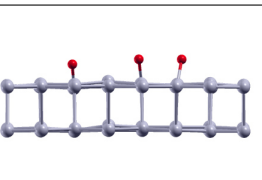
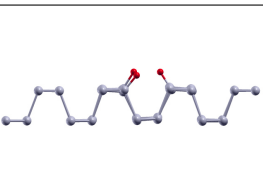
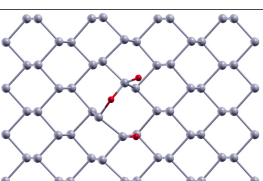
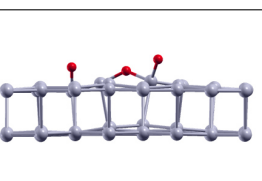
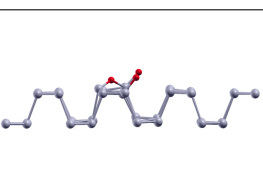
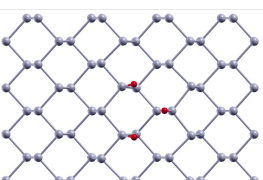
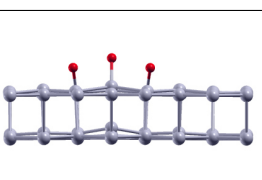
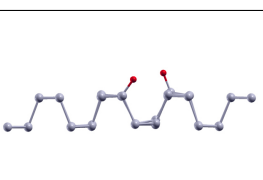
n	Vista aérea [001]	Vista lateral [100]	Vista lateral [010]	Energía Relativa (eV)
8				0.840
9				0.857
10				0.859
11				0.916
12				0.998

Tabla 7.5: Estructuras y energías relativas para adsorción de oxígeno 0.04 ML

isómero	Energía Relativa (eV)	Factor de Boltzmann
1	0.0000	0.9986
2	0.1694	1.3577×10^{-3}
3	0.5974	7.8736×10^{-11}
4	0.6116	4.5116×10^{-11}
5	0.6970	1.6219×10^{-12}
6	0.7102	9.7386×10^{-13}
7	0.8046	2.4660×10^{-14}
8	0.8402	6.1650×10^{-15}
9	0.8575	3.1309×10^{-15}
10	0.8596	2.8963×10^{-15}
11	0.9164	3.1713×10^{-16}
12	0.9980	1.316×10^{-17}

Tabla 7.6: Energías relativas y factor de Boltzmann para adsorción de oxígeno 0.04 ML

De las Tablas 7.5 y 7.6 identificamos que el oxígeno adicional se absorbe en una posición tipo *top* como se muestra en la figura 7.4.

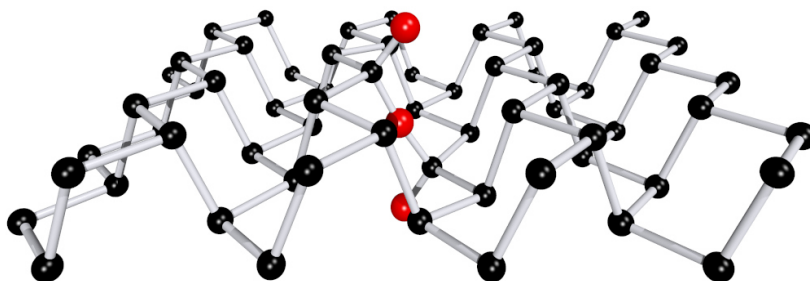


Figura 7.4: Fosforeno negro con tres átomos de oxígeno adsorbidos.

7.3.5. Adsorción (0.0625 ML)

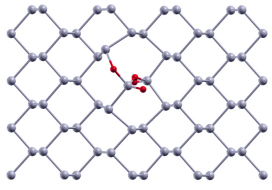
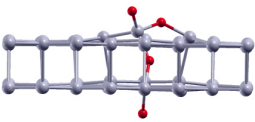
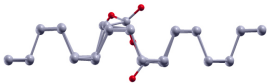
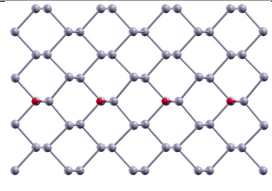
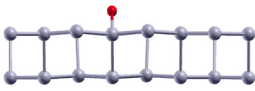
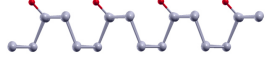
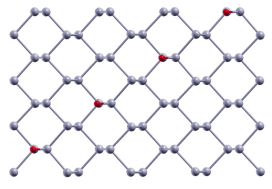
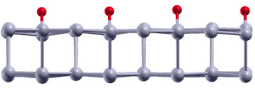
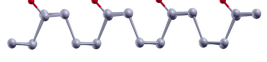
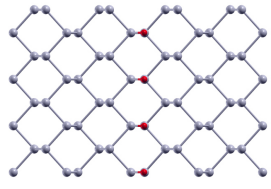
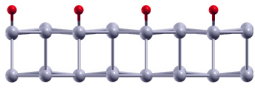
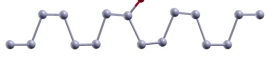
n	Vista aérea [001]	Vista lateral [100]	Vista lateral [010]	Energía Relativa (eV)
1				0.000
2				0.751
3				0.846
4				1.207

Tabla 7.7: Estructuras y energías relativas para adsorción de oxígeno 0.0625 ML

isómero	Energía Relativa (eV)	Factor de Boltzmann
1	0.0000	1.0000
2	0.7519	1.9224×10^{-13}
3	0.8461	4.8871×10^{-15}
4	1.2076	3.7762×10^{-21}

Tabla 7.8: Energías relativas y factor de Boltzmann para adsorción de oxígeno 0.0625 ML

De las Tablas 7.7 y 7.8 se identificó el isómero más estable estudiado para la adsorción de 0.0625 ML. El cuarto átomo de oxígeno se absorbe en el

sistema formando un enlace en un sitio *bridge* como se muestra en la figura 7.5.

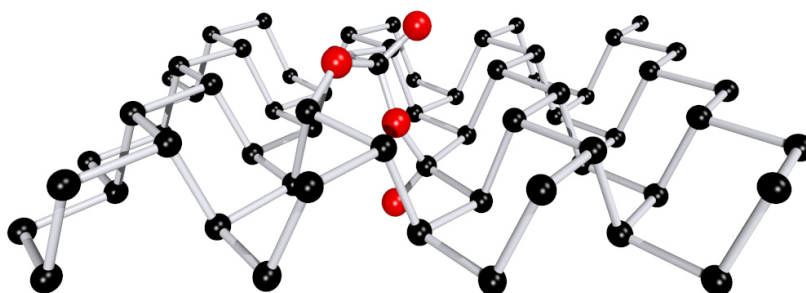


Figura 7.5: Fosforeno negro con cuatro átomos de oxígeno absorbidos.

7.3.6. Adsorción (0.078 ML)

n	Vista aérea [001]	Vista lateral [100]	Vista lateral [010]	Energía Relativa (eV)
1				0.000
2				0.126
3				0.149

Tabla 7.9: Estructuras y energías relativas para adsorción de oxígeno 0.078ML

isómero	Energía Relativa (eV)	Factor de Boltzmann
1	0.0000	1.0000
2	0.7519	1.9224×10^{-13}
3	0.8461	4.8871×10^{-15}
4	1.2076	3.7762×10^{-21}

Tabla 7.10: Energías relativas y factor de Boltzmann para adsorción de oxígeno 0.078 ML

De las Tablas 7.9 y 7.10 se identificó que el quinto y ultimo átomo agregado al sistema se absorbe en una posición tipo *bridge* como se muestra en la figura 7.6. En este punto de la simulación, se han determinado los estados metaestables intermedios para el estudio de la formación de P_2O_5 .

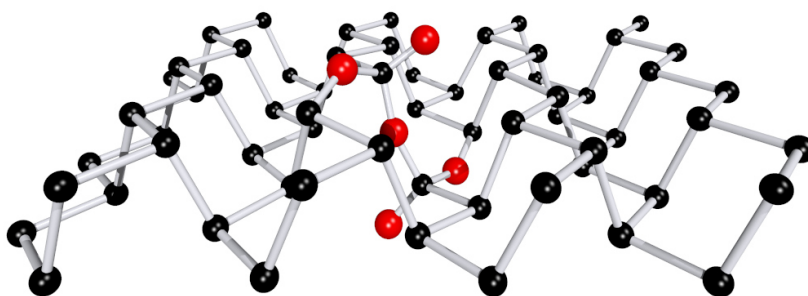


Figura 7.6: Fosforeno negro con cinco átomos de oxígeno adsorbidos.

Seleccionando la configuración del sistema energéticamente mas estable, cada vez que se agrega uno de los cinco átomos de oxígeno, se genera una oxidación muy localizada lo que permite la formación una molécula de P_2O_5 .

7.4. Análisis estructural

Se analiza la distancia interatómica para cada una de las configuraciones en el proceso de oxidación, los resultados se presentan en la figura 7.7, estas gráficas muestran en el eje y la cantidad de enlaces que tiene el sistema, mientras que el eje x denota longitud de los enlaces en angstrom (Å). En las gráficas de lado izquierdo el rango de longitud va desde 1.40 a 2.30 Å ,

en este rango podemos visualizar todos los enlaces presentes, mientras que las gráficas de lado derecho el rango de longitud es mas corto, va de 2.16 a 2.30 Å, en este rango se encuentran los enlaces de fósforo-fósforo (P-P), el motivo de esta segunda gráfica, es monitorear de manera mas cercana como se modifican los enlaces de la superficie. Dentro de la gráfica también se muestra la estructura local donde ocurre la oxidación, los colores con lo que se graficaron los datos están relacionados con la imagen de la estructura, de esta manera se puede ubicar cada enlace en el sistema.

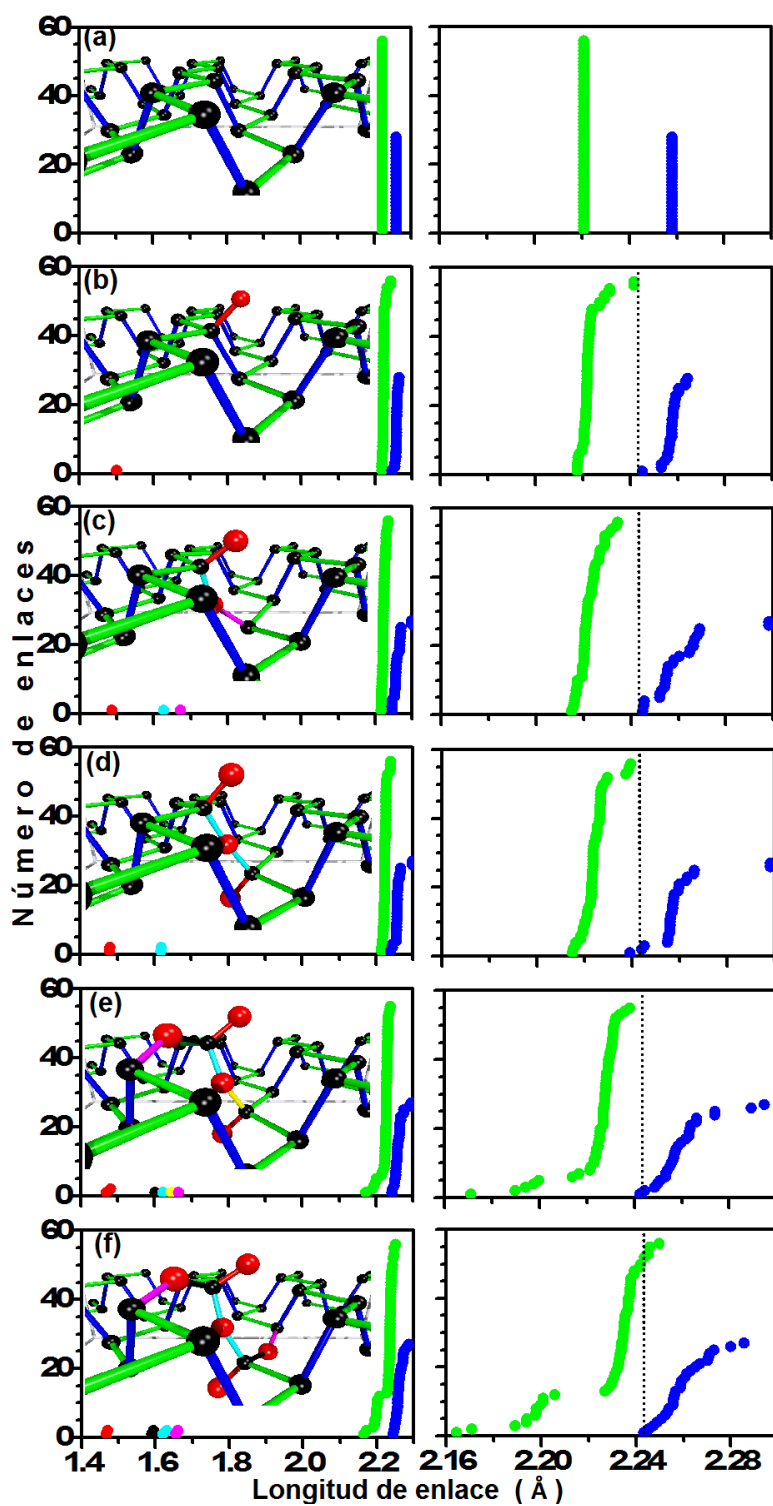


Figura 7.7: Estructura local y gráfica de frecuencias de longitudes de enlaces. El color de los histogramas corresponden a los enlaces de la estructura.

La figura 7.7 (a) corresponde a la longitud de los enlaces del fosforeno negro, la gráfica nos indica que se tienen 56 enlaces con una longitud de 2.22 Å, los cuales se muestran en color verde en la gráfica y podemos ver que estos enlaces se encuentran en un mismo plano a lo largo de la dirección zigzag. Esta supercelda tiene 28 enlaces entre los planos zigzag con una longitud de 2.25 Å los cuales se muestran en color azul.

La longitud de los enlaces para el fosforeno negro con un átomo de oxígeno absorbido se muestra en la figura 7.7 (b) en donde se muestra que la distancia de enlace fósforo-oxígeno es de 1.50 Å que corresponde a un doble enlace (P=O) y se identificó con color rojo. Los enlaces fósforo-fósforo se dispersan después de la adsorción del primer oxígeno, con ayuda de la línea punteada en color negro dentro de la gráfica de lado derecho, se puede ver como dos enlaces zigzag tienen la misma longitud que un enlace interplanar, estos enlaces que se igualan son los enlaces P-P que involucran al átomo de fósforo que está enlazado al átomo de oxígeno.

A medida que la adsorción local de oxígenos es promovida, la dispersión de los enlaces P-P aumenta, para el caso donde ya se tienen los cinco átomos de oxígeno adsorbidos la dispersión de algunos enlaces zigzag tiene mayor longitud que algunos enlaces entre planos. La distancia fósforo-oxígeno de la molécula P_2O_5 que se forma en el fosforeno negro oscila entre 1.46 y 1.66 Å.

7.5. Estabilidad

Para estudiar la estabilidad de cada una de las fases en el proceso de oxidación propuesto, E_b , mediante:

$$E_b = [E_p + n_O \left(\frac{E_{O_2}}{2}\right) - E_{PO}] / n_{tot} \quad (7.2)$$

donde E_p es la energía del fosforeno negro, n_O es la cantidad de oxígenos en el sistema, E_{O_2} es la energía de una molécula de oxígeno, E_{PO} es la energía del sistema oxidado y n_{tot} es el número total de átomos en el sistema.

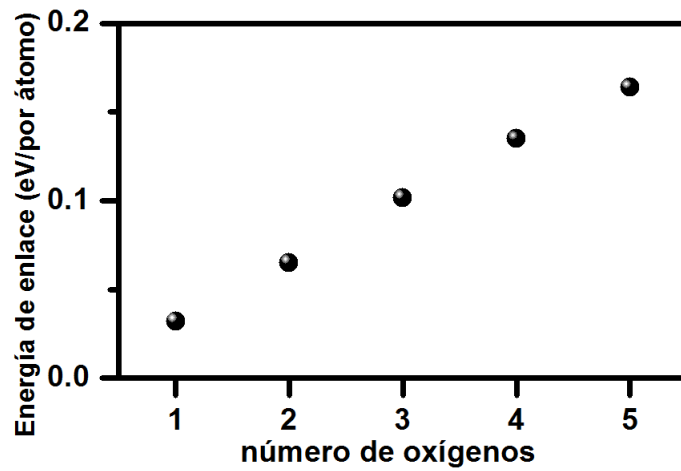


Figura 7.8: Energía de enlace por átomo para el fosforeno negro oxidado.

Un valor positivo de E_b indica que es más fácil incorporar oxígenos para consolidar la formación del pentaóxido que su desorción. Los resultados se muestran en la figura 7.8 en donde revela que todas las configuraciones estudiadas son estables, incluso conforme se agregan oxígenos la estabilidad del sistema incrementa.

7.6. Propiedades electrónicas

Durante la formación del P_2O_5 no se pierden las características semiconductoras de la superficie ya que no introducen estados en el *band gap*, como se muestra en la figura 7.9.

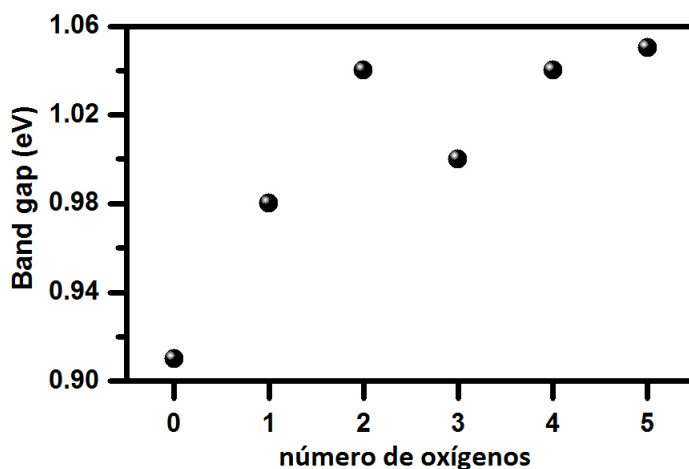


Figura 7.9: Band gaps para cada configuración del sistema en el proceso de oxidación estudiado.

7.7. Mecanismo de oxidación

Las estructuras estudiadas del fosforeno negro con diferente número de oxígenos, son las estructuras energéticamente mas estables, en esta sección se estudio la factibilidad de formarse estas estructuras.

7.7.1. Adsorción y difusión (0.015 ML)

Adsorción

La adsorción es mediada por el solvente para que ocurra el enlace químico. Se resolvió el modelo 0.015 ML con una separación de 10 Å entre el fosforeno y el oxígeno para evitar que exista interacción, llamaremos a esta configuración estado de cero energía (ZE) y éste se utiliza como referencia. La adsorción del oxígeno en la superficie (FS) es 7.04 eV mas estable que el estado ZE como se muestra en la figura 7.10, lo que quiere decir que la adsorción es favorable ya que el sistema tiene una ganancia de energía de 7.04 eV.

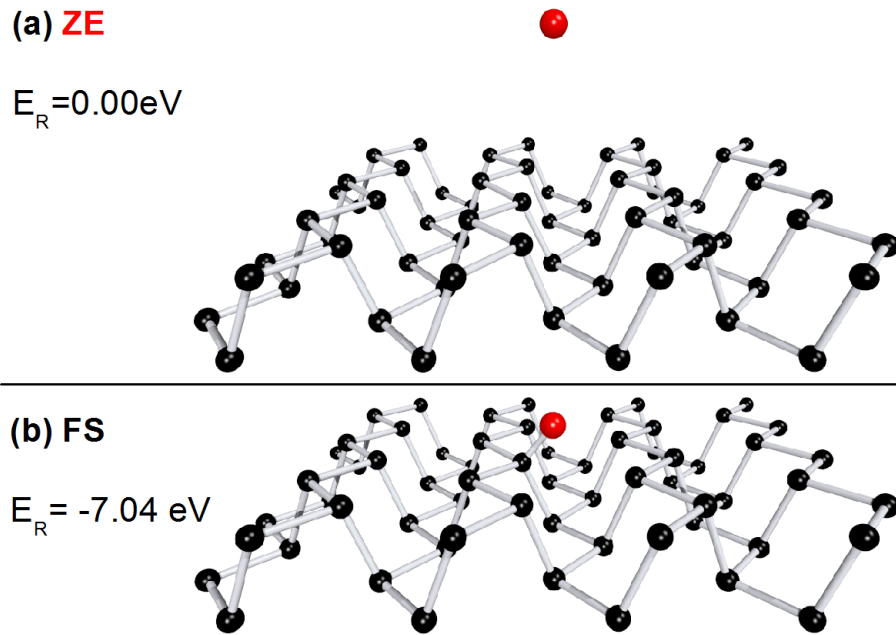


Figura 7.10: Configuraciones del fosforeno negro antes y después de adsorber un átomo oxígeno con sus respectivas energías relativas.

Difusión

Se calculó la barrera energética para la difusión del oxígeno sobre la superficie en dos direcciones diferentes.

Se obtuvo una barrera energética de 1.87 eV para que el oxígeno rompa el doble enlace que forma el átomo de fósforo, ($P = O$) y se traslade en dirección zigzag al próximo átomo de fósforo, el cual es un sitio equivalente como se muestra en la figura 7.11.

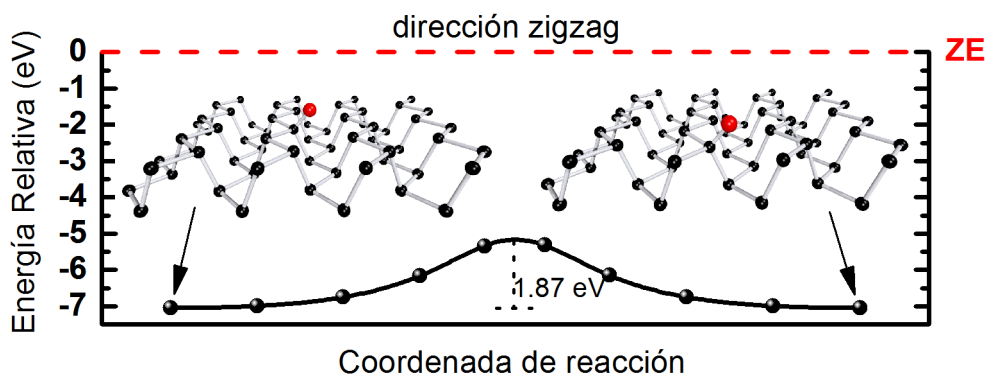
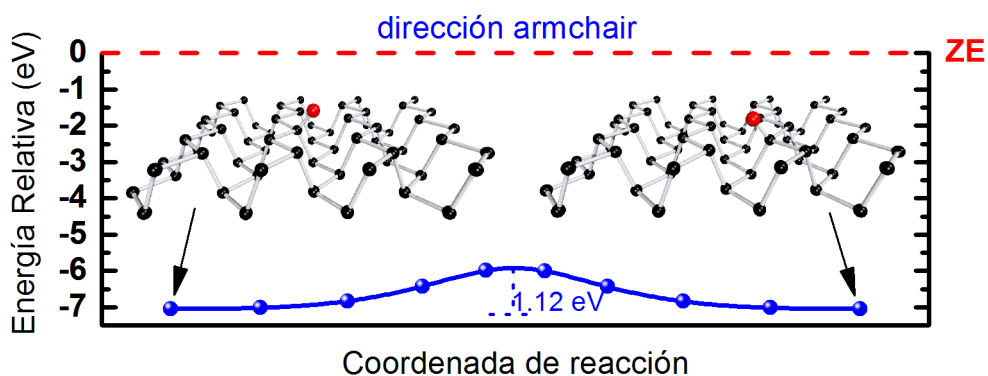


Figura 7.11: Difusión de un átomo de oxígeno en dirección zigzag.

La barrera energética para que el átomo de oxígeno se traslade al próximo átomo de fósforo en dirección *armchair* es de 1.12 eV como se muestra en la figura 7.12.

Figura 7.12: Difusión de un átomo de oxígeno en dirección *armchair*.

Estos resultados indican que una vez que el O se adsorba a la superficie y forme el doble enlace ($P=O$), la difusión de O no es promovida, al menos no de manera espontánea, para que la difusión del oxígeno ocurra este debe absorber energía externa (vibraciones, colisiones, luz, etc) del orden de 1.12 eV y 1.87 para difusión *armchair* y zigzag, respectivamente. La energía que se necesita para la desorción del O debe ser mayor a 7.04 eV.

7.7.2. Adsorción (0.03 ML)

Se calculó el modelo de un O adsorbido y otro desorbido a una distancia de 10 Å para evitar cualquier interacción entre la monocapa y el segundo oxígeno, a esta configuración se le etiquetará como ZE (figura 7.13(a)) y será la estructura de referencia para el estudio de la oxidación de 0.03 ML, mientras que la configuración mas estable del fosforeno oxigenado se etiquetará como FS (figura 7.13(d)).

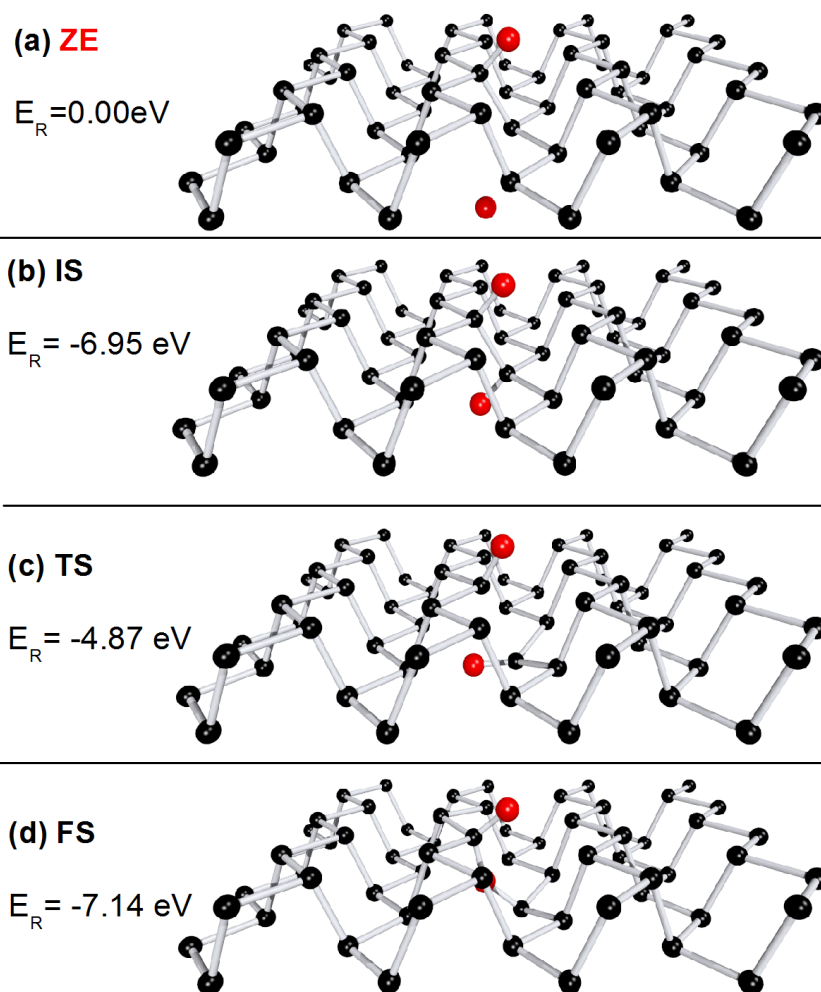


Figura 7.13: Configuraciones del estado ZE, IS, TS y FS con sus respectivas energías relativas.

El FS es 7.14 eV mas estable que el ZE, es decir que se favorece la formación de PO_2 que la desorción de O. Sin embargo, llevar al sistema de ZE a FS no es un proceso de forma directa ya que durante la reacción el sistema encuentra otro estado intermedio estable, un mínimo local en la superficie de potencial el cual llamaremos IS (figura 7.13 (b)). Debido a la electronegatividad que presenta el oxígeno, le cuesta menos trabajo enlazarse a cualquier fósforo que tenga la mayor cantidad de carga electrónica o que aun conserve sus dos electrones de valencia desapareados, por esta razón, cuando el segundo oxígeno se acerca a la superficie del fosforeno se genera el estado IS, el cual es 6.95 eV mas estable que el ZE.

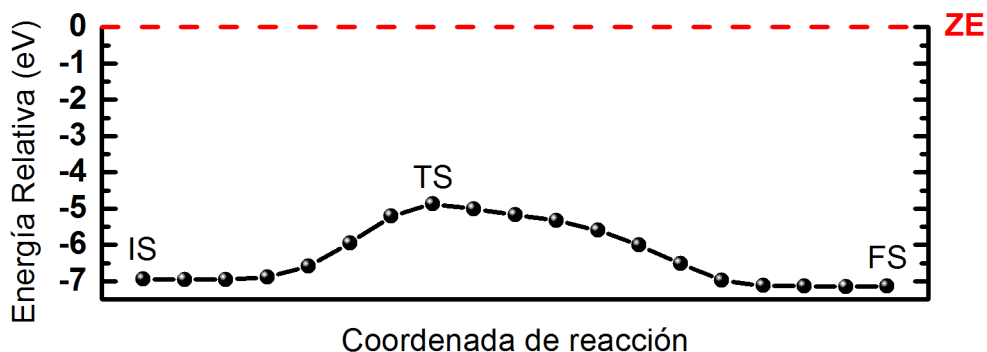


Figura 7.14: Difusión del segundo átomo de oxígeno para la formación del FS.

Se calculó la barrera energética de 2.08 eV para llevar al sistema del estado IS a la configuración energéticamente mas estable descrita por FS (figura 7.14). La configuración del sistema en el punto máximo de la barrera es el estado de transición (TS), el cual se ilustra en la figura 7.13 (c). La barrera describe la energía necesaria para romper el enlace P-P y el oxígeno se pueda incorporar a la configuración FS.

7.7.3. Adsorción (0.04ML)

Nuevamente se estableció un estado de referencia (ZE) conformado por el fosforeno con dos átomos de oxígeno adsorbidos y el tercero separado de

la superficie una distancia de 10 Å como se muestra en la figura 7.15 (a). El tercer oxígeno se puede adsorber de manera directa generando la estructura FS, con una ganancia de energía de 6.51 eV.

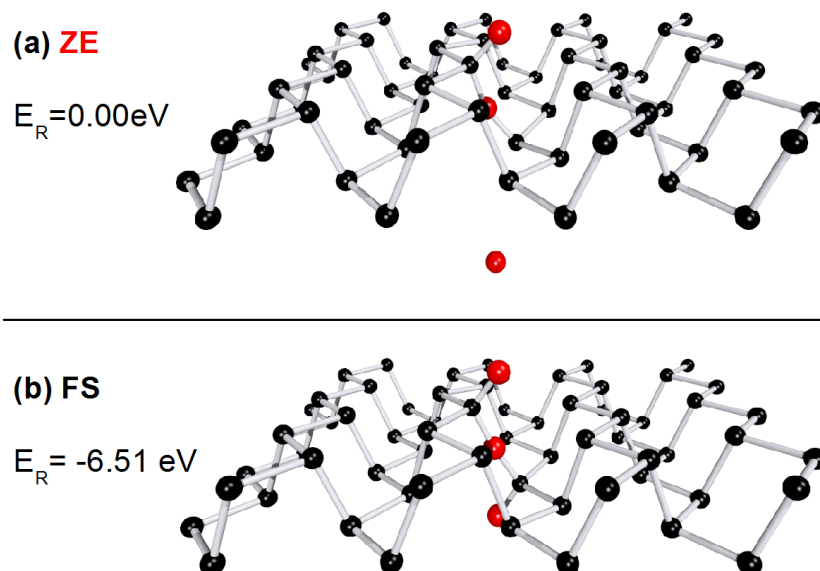


Figura 7.15: Configuraciones del estado ZE y FS con sus respectivas energías relativas.

7.7.4. Adsorción (0.0625 ML)

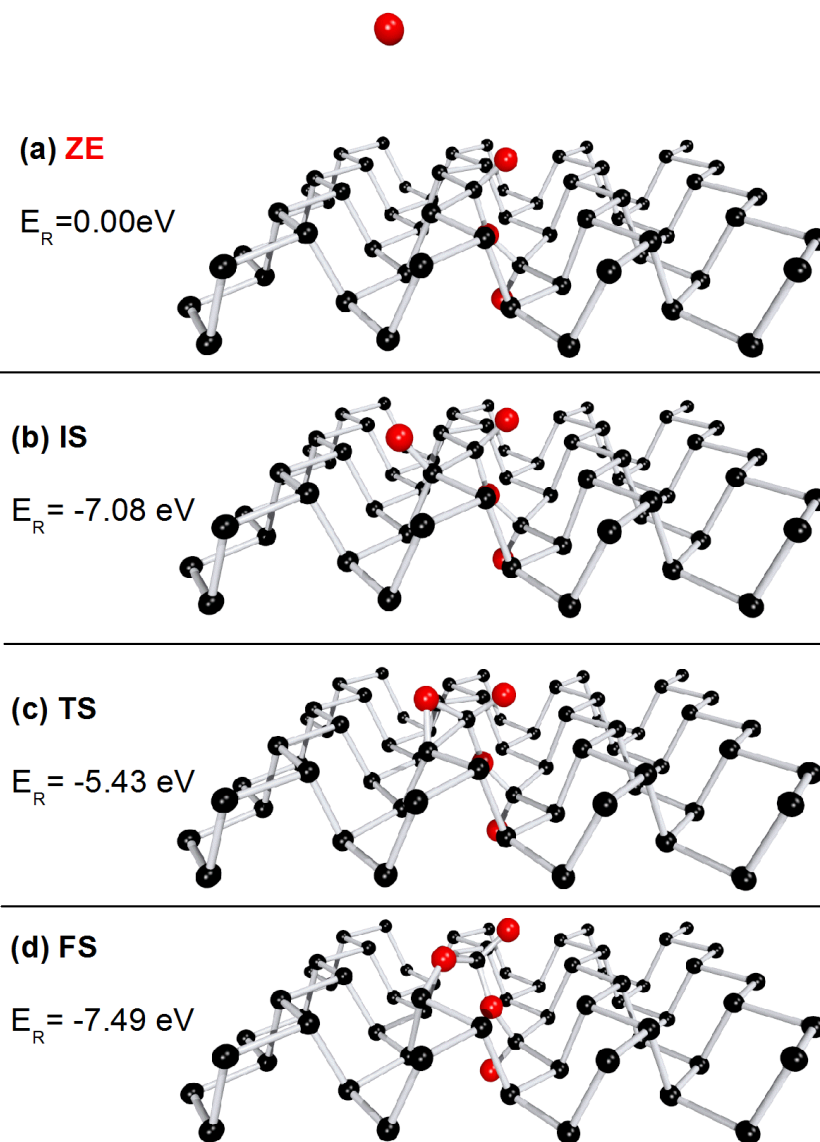


Figura 7.16: Configuraciones del estado ZE, IS, TS y FS con sus respectivas energías relativas.

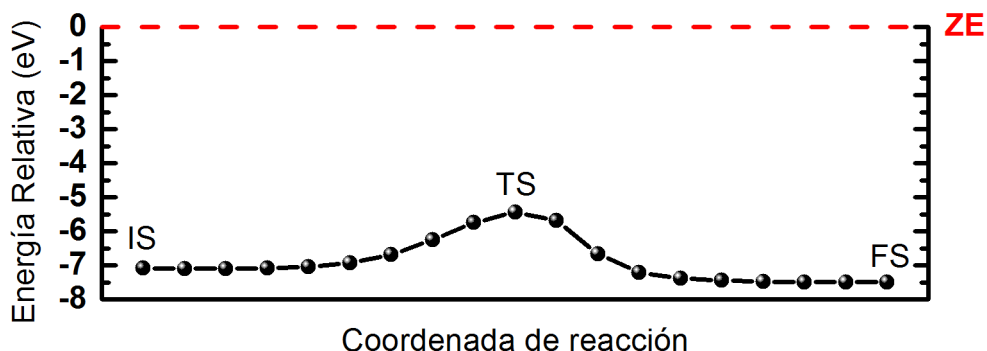


Figura 7.17: Difusión del cuarto átomo de oxígeno para la formación del FS.

De igual manera que como ocurre en el caso de la adsorción del segundo oxígeno, cuando el cuarto oxígeno se aproxima al fosforeno negro, el sistema encuentra una configuración intermedia estable, el cual se etiqueta IS. La barrera de energía que se encuentra para llevar el sistema del IS al FS es de 1.65 eV como se muestra en la figura 7.17. Esta barrera describe la energía de transición del óxido P_2O_4 donde el O difunde de una posición tipo *top* donde esta enlazado a un solo P, (figura 7.16 (b)) a formar un enlace tipo *bridge* (P-O-P).

7.7.5. Adsorción (0.078 ML)

Finalmente, la constitución del óxido P_2O_5 tampoco es espontánea y en el proceso también se encuentran estados intermedios (figura 7.18).

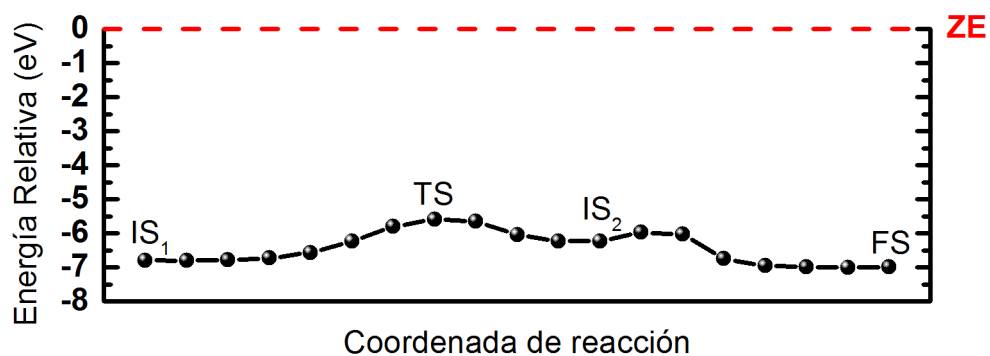


Figura 7.18: Difusión del quinto átomo de oxígeno para la formación del FS.

La configuración de todos los estados se muestran en la figura 7.19. La energía necesaria para llevar al sistema del IS_1 al TS es de 1.20 eV. Una vez que se vence esta barrera el sistema encuentra otro mínimo local etiquetado como IS_2 , para pasar del IS_2 al FS se requiere una energía de 0.26 eV.

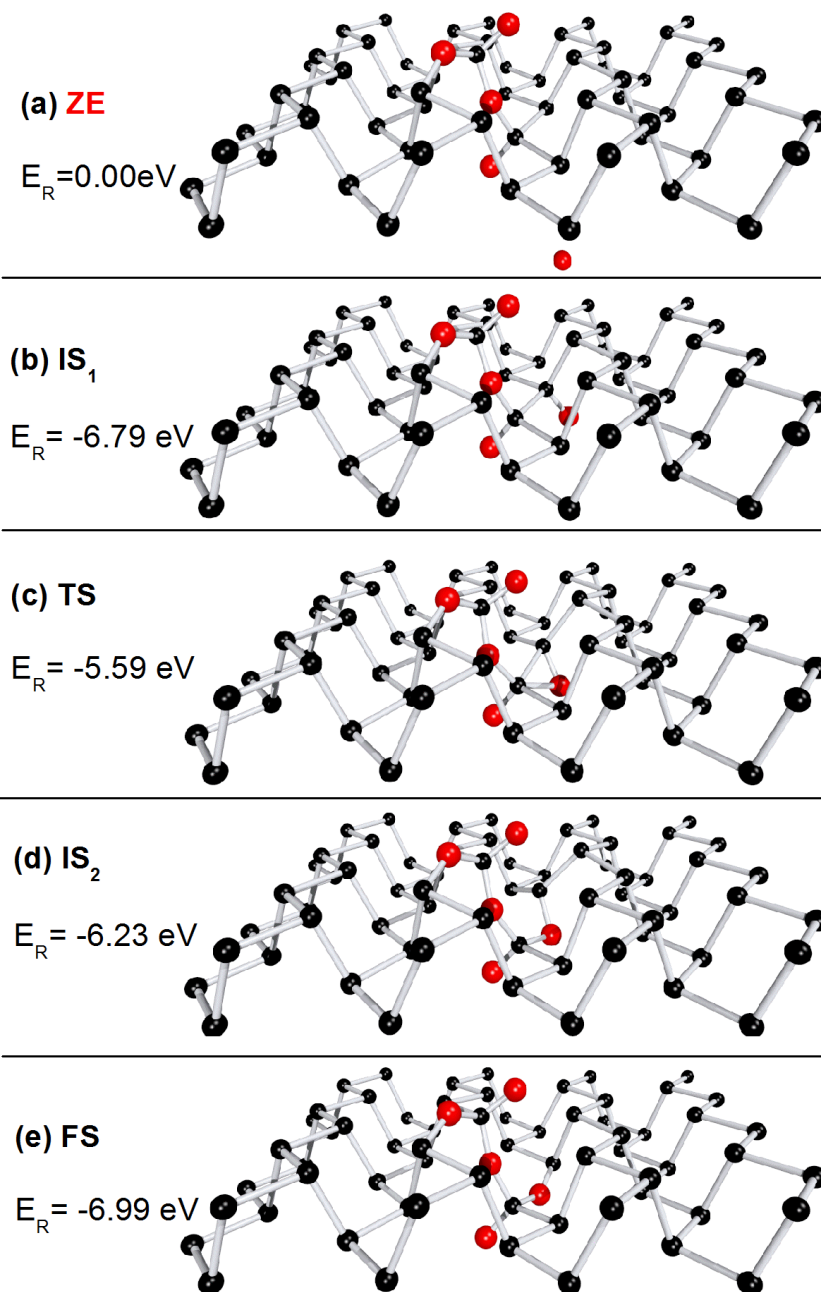


Figura 7.19: Configuraciones del estado ZE, IS₁, TS, IS₂ y FS con sus respectivas energías relativas.

7.8. Conclusiones

Se estudió el proceso de oxidación del fosforeno negro en el régimen de 0.015-0.078 ML. Estos cálculos indica que la oxidación localizada es mas favorable, promoviendo la formación de óxidos P_2O_5 que saturan la oxidación local. Los estados por los que pasa el sistema, en el proceso de oxidación que se propone, son estados estables y electrónicamente neutros, con un *band gap* ideal para ser aplicados en el campo de los semiconductores, sin embargo, al generar los estados por lo que debe transcurrir la reacción que estamos proponiendo se deben vencer una serie de barreras energéticas debido a que en el proceso se encuentran estados intermedios, que aunque son energéticamente menos favorables, al oxígeno le cuesta menos trabajo llegar a ellos, ya que el oxígeno tiene mas facilidad de adsorber electrones lejos de la zona donde se esta formando el óxido, donde el los P aun tienen su carga electrónica disponible, esto no significa que la formación del P_2O_5 no sea posible, sino que es mediada por deformaciones estructurales en la superficie para que una sola molécula de P_2O_5 se genere a bajas concentraciones de oxígeno.

Capítulo 8

Reducción de dimetil sulfóxido mediado por fosforeno azul

8.0.1. Fosforeno azul

A diferencia del fosforeno negro, se ha reportado teóricamente que la oxidación 1 ML de la superficie de fosforeno azul es dinámica y termodinámicamente estable. La funcionalización del fosforeno azul es una herramienta importante para poder manipular sus propiedades físicas y químicas, además se ha identificado al fosforeno azul como un buen candidato para la detección de gases tóxicos.

8.0.2. Dimetil Sulfuro

El océano es la mayor fuente emisora de compuestos de azufre, alrededor del 90% de las emisiones son en forma de dimetil sulfuro (DMS). Cuando las moléculas de DMS llegan a la atmósfera, juegan un papel importante en la condensación de nubes, y por lo tanto participan en la regulación del calentamiento global. Durante la condensación de nubes, el DMS se oxida formando dimetil sulfóxido (DMSO).

8.0.3. Dimetil Sulfóxido

La fórmula química del DMSO es CH_3SOCH_3 , molécula de carácter polar, tiene dos metilos CH_3 enlazados de manera simétrica al sulfóxido, que es un doble enlace azufre-oxígeno $S = O$. El DMSO tiene diversas aplicaciones en la industria y la farmacología, también es utilizado como un agente oxidante a temperatura ambiente. La toxicidad del DMSO y su habilidad para transportar sustancias a través de membranas son algunas de las razones por las cuales es considerada una molécula peligrosa. Es importante poder detectar DMSO y de ser posible, descomponerla a una molécula menos tóxica, una posibilidad es reducirla a DMS.[45]-[50]

8.1. Objetivo

Estudiar estructural y electronicamente el fosforeno azul al utilizarse como detector de DMSO y la posterior oxidación de la superficie y reducción de la molécula.

8.2. Hipótesis

Debido a la reactividad de la superficie del fosforeno azul es un fuerte candidato como detector de moléculas. Del capítulo IV aprendimos que la reactividad del fosforeno azul es causada por los *dangling bonds* que se extienden en su superficie y del capítulo VII, que debido a estos enlaces no saturados la formación de óxidos simples PO estabilizan esta reactividad. A partir de estas evidencias proponemos la reducción del DMSO mediada por la saturación de los enlaces no saturados de la monocapa.

8.3. Procedimiento

Se modela una hoja de fosforeno azul y una molécula de DMSO por separado, después se resolvió la superficie limpia y el DMSO en una misma caja de simulación, variando la posición y rotación del DMSO con respecto

a la superficie, para estudiar como interaccionan entre ellos, posteriormente se propone una ruta de reacción del mecanismo de reducción de la molécula y con cálculos de NEB se estudia la viabilidad de la reacción propuesta. Finalmente se monitorean los cambios en las propiedades del sistema.

8.4. Análisis estructural

8.4.1. Fosforeno azul

Los parámetros de red que se calcularon para el fosforeno azul fueron de 3.27 Å, la longitud de enlace de fósforo-fósforo 2.26 Å y la altura de la corrugación (buckling) 1.23 Å datos que concuerdan con lo reportado.

8.4.2. Dimetyl sulfóxido

La longitud de enlace azufre-oxígeno que se obtuvo al relajar la molécula de DMSO es de 1.52 Å lo cual concuerda con un doble enlace (S=O), la longitud de enlace carbono-azufre (C-S) es de 1.86 Å, y el ángulo formado por los átomos carbono-azufre-carbono (C-S-C) es de 95.31. La longitud de los enlaces carbono-hidrógeno (C-H) es de 1.09 Å datos que concuerdan con la teoría.

8.4.3. Estado de cero energía (ZE)

Se modelo una supercelda de 5 x 5 de fosforeno azul, esta periodicidad es suficientemente grande para que al momento de agregar una molécula de DMSO ésta no interaccione con sus réplicas a lo largo del plano formado por el fosforeno. Para el estado inicial se consideró al fosforeno azul y el DMSO separados entre ellos por 10 Å, para evitar interacción con su replica a lo largo del eje z, la longitud de caja de simulación perpendicular al fosforeno fue de 25 Å. A este estado se le llamará estado de cero energía (ZE) y será el estado de referencia (ver figura 8.1).

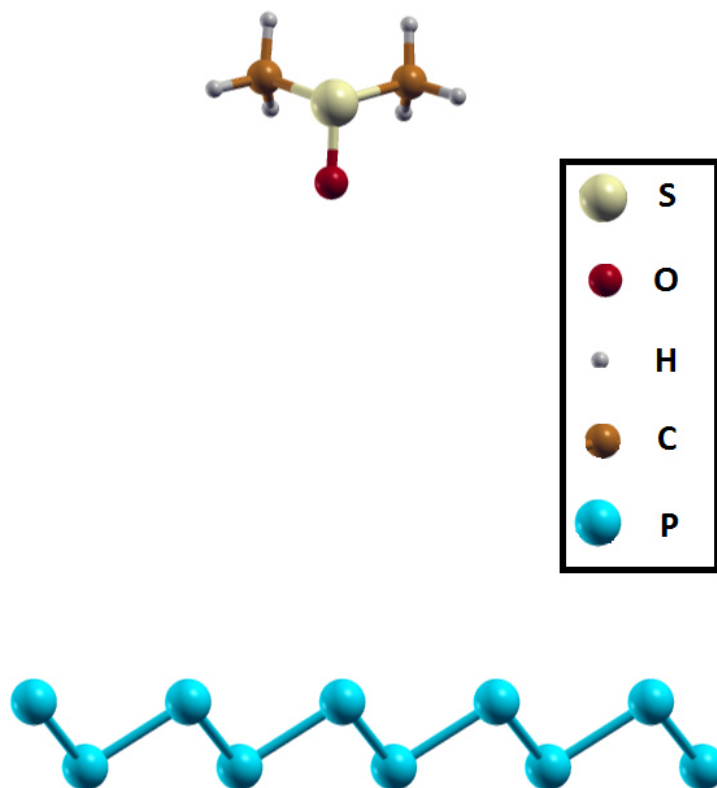


Figura 8.1: Estado inicial.

8.4.4. Estado intermedio (IS)

Se resolvió el modelo sin ninguna restricción, conformado por el DMSO próximo al fosforeno azul para asegurar la interacción entre ellos, se consideraron varias configuraciones iniciales donde la molécula DMSO se colocó en diferentes posiciones y con diferentes rotaciones sobre la superficie, en 14 de las configuraciones que se relajaron el DMSO convergieron en estados de fisiorción a una distancia entre 2.26 y 3.24 Å sobre el sustrato, con una ganancia de energía entre 0.14 y 0.36 eV en comparación con el estado ZE, los resultados se muestran en color rojo en la figura 8.2.

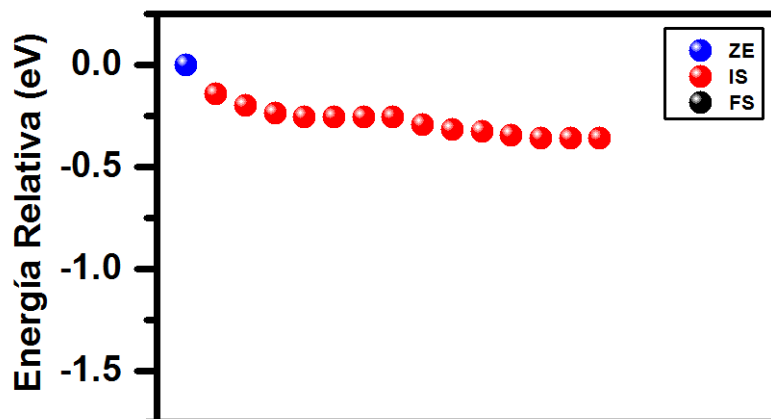


Figura 8.2: Energías relativas para ZE y IS.

En la figura 8.3 se muestran algunos de las configuraciones del sistema relajado con el DMSO en fisorción además de sus respectivas energías relativas.

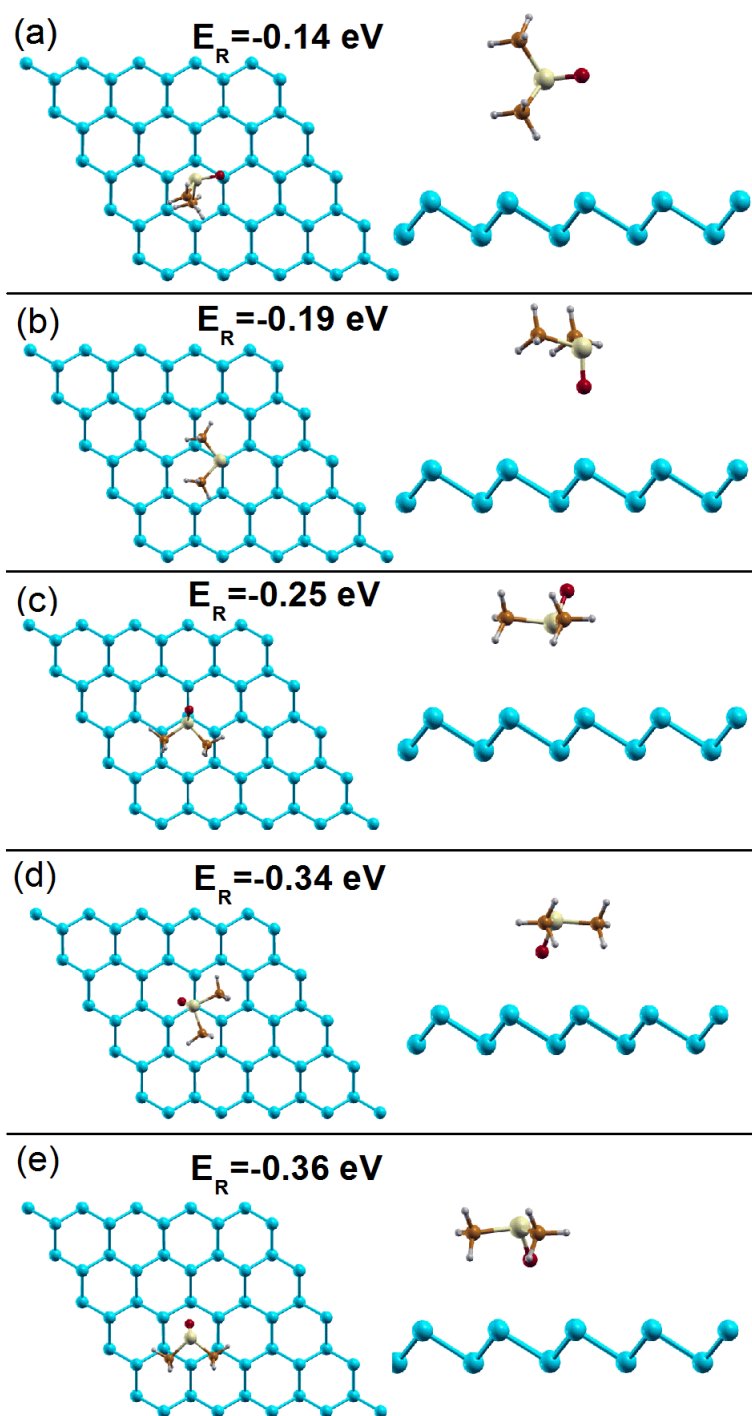


Figura 8.3: Energías relativas para diferentes IS.

La configuración del sistema con la mayor ganancia de energía se toma como el estado intermedio (IS) de la reacción (figura 8.3 (e)). El DMSO se mantiene sin cambios en las distancias entre los átomos que conforman a la molécula, en una posición tipo hole a 3.02 \AA sobre el fosforeno azul con el átomo de oxígeno apuntando hacia el fosforeno, con una energía relativa de -0.36 eV , como se muestra en la figura 8.4.

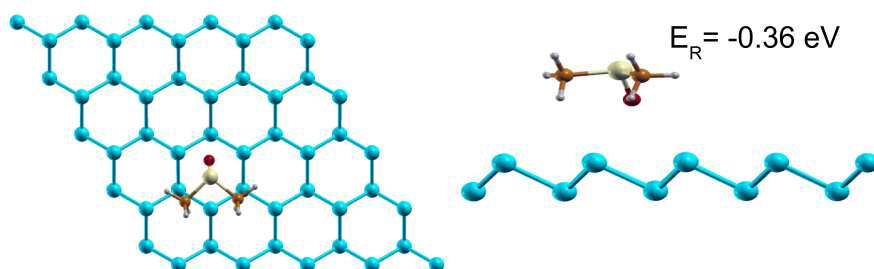
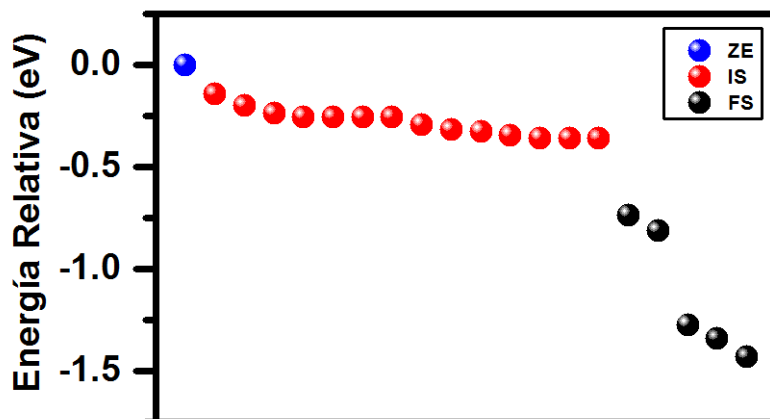


Figura 8.4: Estado intermedio (IS) y su energía relativa (E_R).

8.4.5. Estado final (FS)

Cuando el DMSO se coloca inicialmente en una posición *top* o *bridge* con el oxígeno del DMSO muy próximo a un átomo de fósforo el DMSO se reduce a DMS y la molécula reducida queda en un estado de fisisorción mientras que el oxígeno se enlaza al fosforeno azul, la ganancia de energía del sistema es entre 0.73 y 1.43 eV en comparación con el ZE como se muestra en color negro en la figura 8.5.



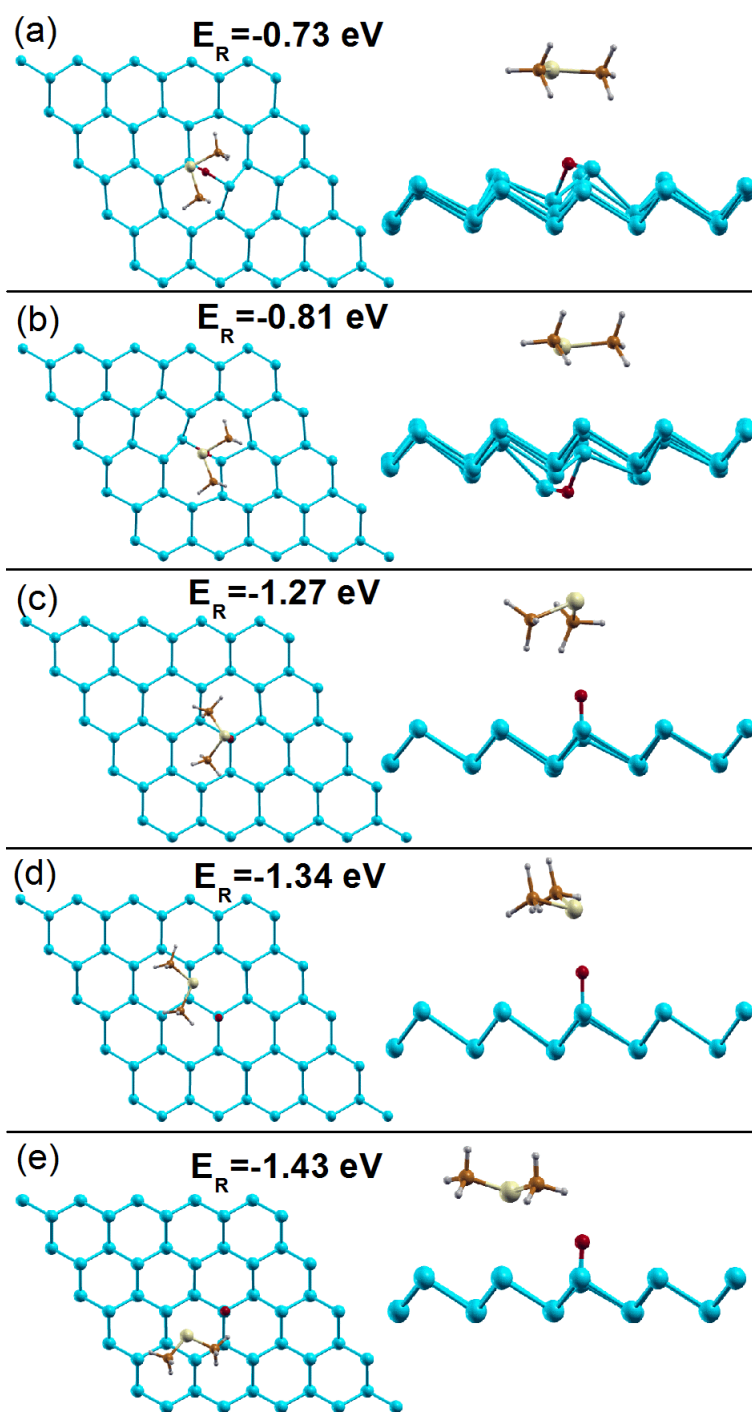


Figura 8.6: Energías relativas para diferentes FS.

Cuando el oxígeno se adsorbe en una posición tipo *top* formando un enlace doble (P=O) el sistema tiene una mayor ganancia de energía, entre 1.27 y 1.43 eV, esto se debe a que la posición tipo *top*, es la posición energéticamente mas estable para la adsorción de un átomo de oxígeno en el fosforeno azul. El DMS se puede fisiorber en diferentes posiciones a lo largo del fosforeno. En la figura 8.6 (c-e) se muestran estas configuraciones con sus energías relativas,.

La configuración del sistema conformado por el DMS y el fosforeno azul oxidado con la mayor ganancia de energía fue el sistema que se consideró como el estado final (FS) de la reacción que se estudio. El FS se muestra en la figura 8.7.

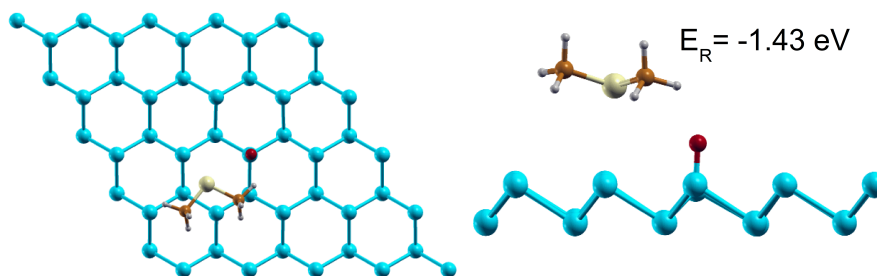


Figura 8.7: Estado final (FS) y su energía relativa (E_R).

8.5. Trayectoria de mínima energía

Una vez que se conoce el estado inicial, donde el fosforeno azul y el DMSO no interaccionan entre ellos (ZE), el estado intermedio donde el DMSO está fisiorbido (IS) y el estado final donde el DMS está fisiorbido con el fosforeno azul oxidado (FS), se buscó la trayectoria de mínima energía que da lugar a la reacción de reducción del DMSO que pase por los estados ZE, IS y FS. Esto se realizó haciendo uso del método de CI-NEB el cual se describió en el capítulo III.

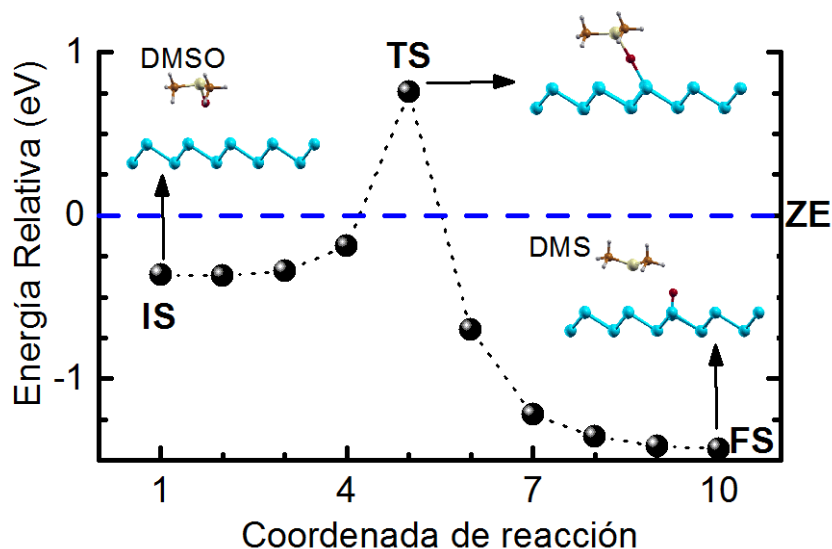


Figura 8.8: Trayectoria de mínima energía.

Como ya se mencionó antes, la referencia utilizada es la configuración ZE la cual se fija en 0 eV y se muestra con una línea punteada color azul en la figura 8.8, cualquier configuración por debajo del cero, quiere decir que es energéticamente mas estable que el ZE. Los estados IS y FS, los cuales ya se describieron en secciones anteriores, con energías relativas -0.36 y -1.43 eV se muestran en la gráfica de la figura 8.8 como el punto inicial y final de la reacción respectivamente.

Se utilizaron 10 imágenes en el cálculo de CI-NEB para encontrar la trayectoria de mínima energía para llevar al sistema del IS al FS.

8.5.1. Estado de transición

La imagen número 5 en el cálculo de CI-NEB, es llamado el estado de transición (TS) el cual se muestra en la figura 8.9 y es el punto máximo en la gráfica (8.8).

Cuando el valor de la energía en el TS es menor que el ZE entonces es favorable llevar al sistema del estado IS al FS pasando por TS. Si la energía del TS es mayor al ZE entonces hay mayor probabilidad de llevar al sistema

del estado IS al ZE. Cuando una reacción se encuentra en TS, la reacción puede proceder hacia el producto o hacia los reactivos de la reacción, los cuales son mínimos locales en la superficie de potencial, la reacción procederá hacia el estado con la menor energía. La energía de activación (ΔE_{TS-IS}) nos indica si se tiene una reacción espontánea, esto ocurre cuando la barrera energética es casi nula o cero, de otra manera nos indica la cantidad de energía necesaria que hay que administrar al sistema para que ocurra la reacción.

La energía del TS es de 0.75 eV mayor al ZE, lo que nos indica que hay mayor probabilidad de alejar el DMSO del fosforeno azul, que reducir el DMS y oxidar el fosforeno.

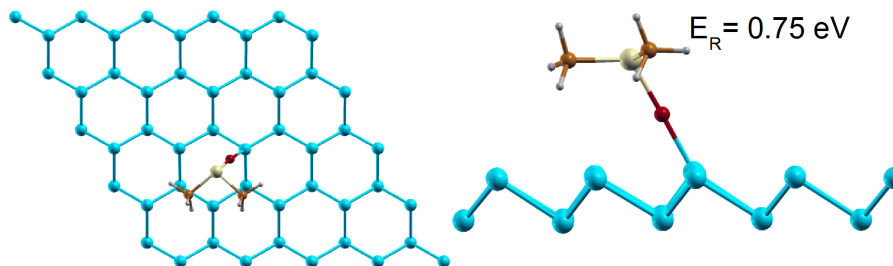


Figura 8.9: Dos vistas diferentes para el estado de transición y su energía relativa.

En el TS la distancia entre los átomos de azufre y oxígeno es de 1.88 Å, mayor que la longitud de un enlace simple S-O, lo que quiere decir que en el TS la molécula se ha reducido a DMS. La distancia fósforo-oxígeno es de 1.97 Å mayor a un enlace simple P-O, lo que quiere decir que en el TS el átomo de oxígeno no está enlazado ni al DMS ni al fosforeno, por esta razón en el TS es la configuración energéticamente menos estable.

8.5.2. Reducción del DMSO a DMS

El DMSO prefiere estar en un estado de fisisorción como ya se describió en la sección anterior, cuando obligamos al sistema a que exista una mayor proximidad entre DMSO y el fosforeno, hay una repulsión entre ellos. La barrera energética para llevar al sistema del estado IS al TS es de 1.11 eV,

esta es la energía necesaria para acercar el DMSO al fosforeno hasta que el doble enlace S=O se rompe. Cada vez que el DMSO se acerca mas al fosforeno el sistema pierde energía, esto se ve reflejado en el aumento de la energía relativa entre los puntos IS y TS de la figura 8.8. Si se logra llevar al sistema al TS, entonces la reacción procederá hacia el producto, ya que el FS es energéticamente mas estable que el IS.

En la figura 8.10 se muestran las fuerzas en cada átomo del sistema para diferentes estados de la reacción. Las fuerzas se multiplican por un factor de 200 por cuestión de visualización. Para el estado IS,TS y FS las fuerzas son nulas como se puede ver en figura 8.10 (a, c y e) respectivamente, esto se debe a que estas tres configuraciones son máximos o mínimos locales en la superficie de potencial de la reacción que estamos estudiando, las 7 imágenes restantes de la reacción no están en los mínimos locales por lo tanto podemos visualizar las fuerzas en estas configuraciones. Nos enfocamos en un estado antes y después del TS, los cuales llamaremos TS-1 y TS+1 respectivamente y se muestran en la figura 8.10 (b y d), en estas figuras podemos confirmar la repulsión entre la molécula y el sustrato.

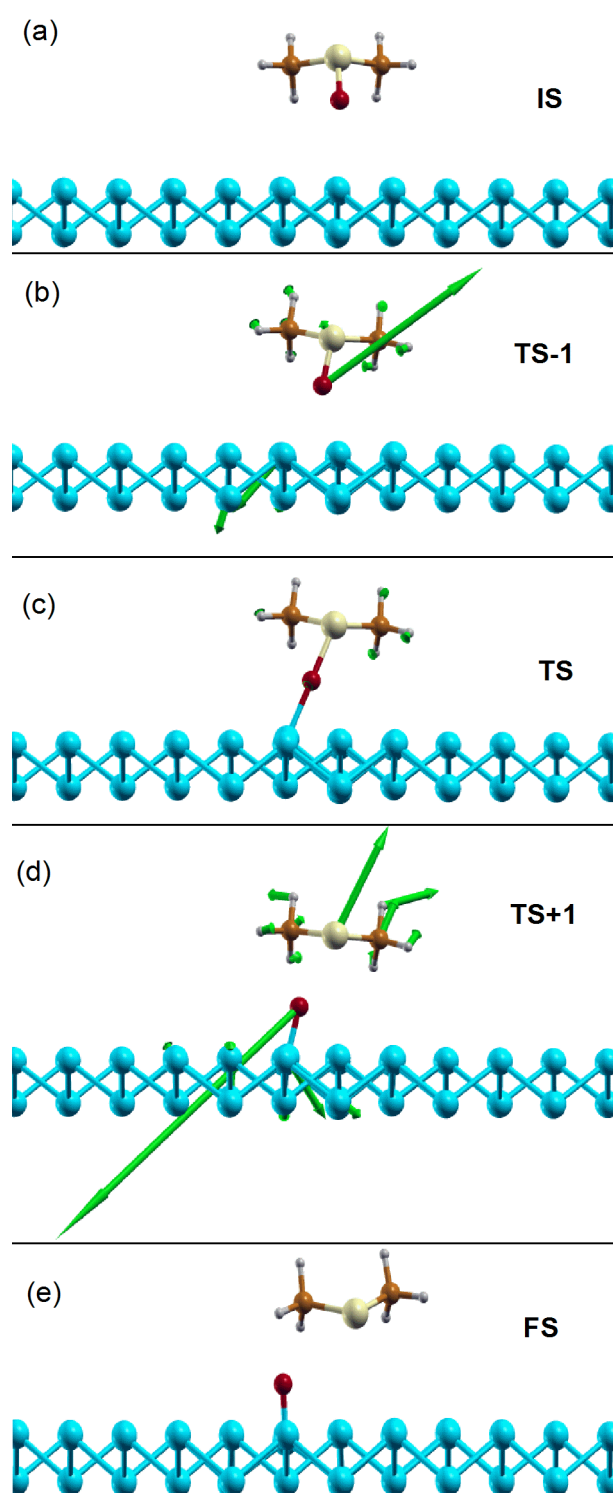


Figura 8.10: Fuerzas en ZE, TS-1, TS, TS+1, FS.

8.6. Densidad de estados

Se proyecta la densidad de estados (DOS) para ZE, IS, TS, y FS, de esta manera monitorear los cambios de las propiedades electrónicas del sistema durante la reacción.

En la figura 8.11 (a) se muestra la densidad de estados para el ZE, con una línea continua de color negro, rojo y azul se proyecta la densidad de estados total del sistema, del DMSO y del fosforeno azul respectivamente, con una línea punteada color negro se señala el nivel mas alto ocupado del fosforeno azul, el cual se fija en cero eV mientras que con una línea punteada azul se muestra en nivel de Fermi del substrato. El *band gap* del fosforeno es de 1.75 eV, por otra parte, el DMSO muestra picos muy localizados a lo largo de la gráfica, esto se debe a que es una molécula aislada. DMSO tiene estados localizados alrededor de 0.25 eV por arriba del estado mas alto ocupado por el fosforeno azul. La contribución a la densidad de estados electrónicos del DMSO, es mayormente orbitales p. Los orbitales alrededor del nivel de Fermi son orbitales p del oxígeno.

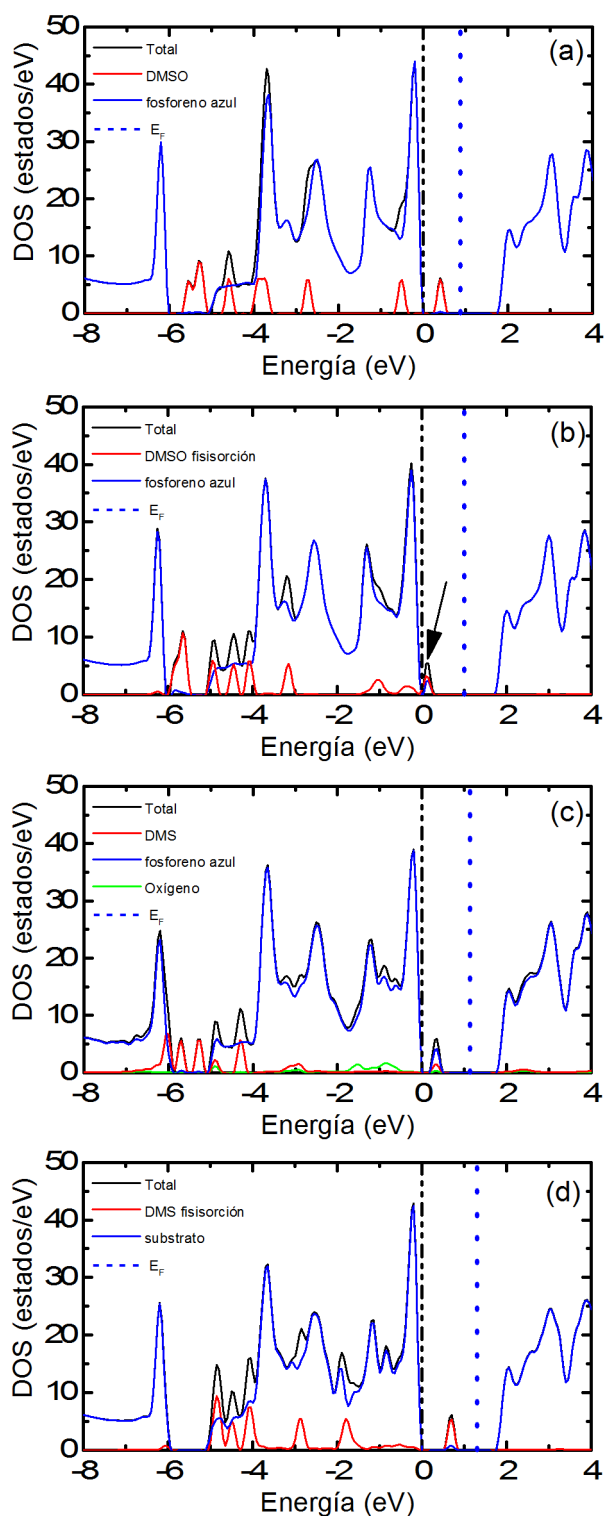


Figura 8.11: DOS para ZE, IS, TS, FS.

La figura 8.11 (b) muestra el DOS para el IS. Los estados electrónicos del DMSO se desplazan hacia valores mas negativos, mientras que la superficie muestra estados nuevos los cuales coinciden con los del DMSO, confirmando la interacción electrónica entre el DMSO y el fosforeno azul, estos estados se señalan con una flecha negra.

La densidad de estados para el TS se muestra en la figura 8.11 (c), para este caso se gráfica la densidad de estados del oxígeno en color verde, ya que como se mencionó anteriormente, en el TS el oxígeno no forma un enlace químico con la molécula ni con el sustrato. Al rededor de 0.35 eV coinciden picos del fosforeno, DMS y del oxígeno debido a la interacción entre ellos. La densidad de estados del oxígeno esta formado únicamente por orbitales p y los mas altos ocupados se encuentran alrededor de -0.50 eV, mientras que los estados mas altos ocupados del DMS se localizan alrededor del -3.00 eV, una de las razones por las que el oxígeno prefiere enlazarse al fosforeno en lugar del DMS después del TS es la cercanía entre los estados mas altos ocupados entre el oxígeno y el fosforeno azul.

La densidad de estados para el FS se muestra en la figura 8.11 (d), para este estado se graficó en color azul el fosforeno azul oxidado y en color rojo la densidad de estados de la molécula reducida en fisiadsorción. En el sustrato se introducen estados de baja intensidad en la zona del *bad gap*, esto se debe a la interacción entre el sustrato y el DMS por lo tanto el nivel de Fermi del sustrato se aproxima a los estados de conducción, por otra parte la contribución a la densidad de estados del DMS esta constituida por orbitales p del átomo de azufre.

8.7. Mapas de densidad de carga

Se gráfico la densidad de carga sobre un plano que pasa por el átomo de oxígeno para los estados ZE, IS, TS y FS los cuales se muestran en la figura 8.12. Se observa que en todos los estados, la carga se concentra alrededor del átomo de oxígeno. Para el IS (figura 8.12 (b)) el incremento de la carga alrededor del oxígeno es evidente. Para el TS (figura 8.12 (c)) la topología de la carga alrededor del oxígeno cambia de una forma ovalada a una forma

esférica, característico de una distribución de carga con momentum angular cero, debido a que ya no existe un enlace químico con la molécula.

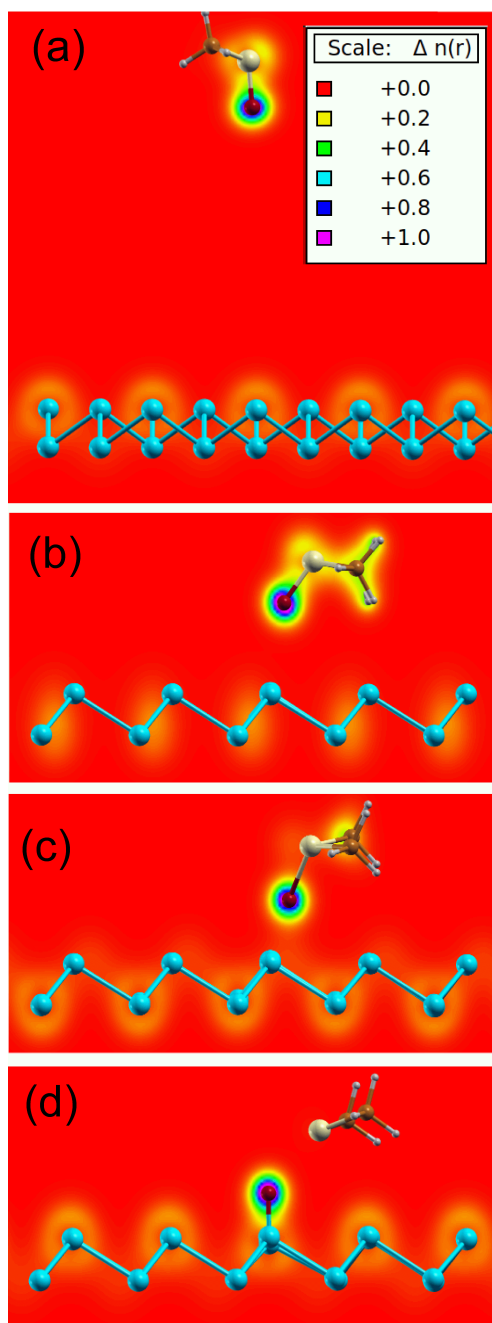


Figura 8.12: Densidad de carga para ZE, IS, TS, FS.

8.8. Distribución de espín

Como se muestra en la sección anterior, existe una distribución de carga electrónica uniforme al rededor de la molécula en los estados ZE, IS y FS de la reacción propuesta, pero durante el estado de transición existe un rompimiento del doble enlace $S = O$ lo que lleva al sistema a una redistribución de la carga, tal proceso puede llevar a una deslocalización del espín, el cual puede estar contribuyendo al valor de la barrera energética de la reacción que se está estudiando.

En la figura 8.13 se muestran las superficies de distribución de espín del nivel más alto ocupado (HOMO) y el nivel más bajo desocupado (LUMO). Mientras mayor sean las superficies de distribución de espín para el HOMO y LUMO, mayor es la probabilidad de un ataque núcleo- y electrofílico respectivamente.

La mayor distribución de la superficie de espín para el estado IS se localiza alrededor de los átomos de O y S (figura 8.13 (a)). El O presenta dos lóbulos con espín arriba y dos con espín abajo debido a los cuatro electrones desapareados, mientras que para el S, presenta un lóbulo de espín arriba y espín abajo debido al par de electrones desapareados, el lóbulo entre los dos grupos metilos se atribuye a un enlace pi. La superficie del fosforeno azul también muestra una contribución de espín cerca de donde se fisisorbe el DMSO, por tal motivo al aproximarse más la molécula al fosforeno se genera una repulsión.

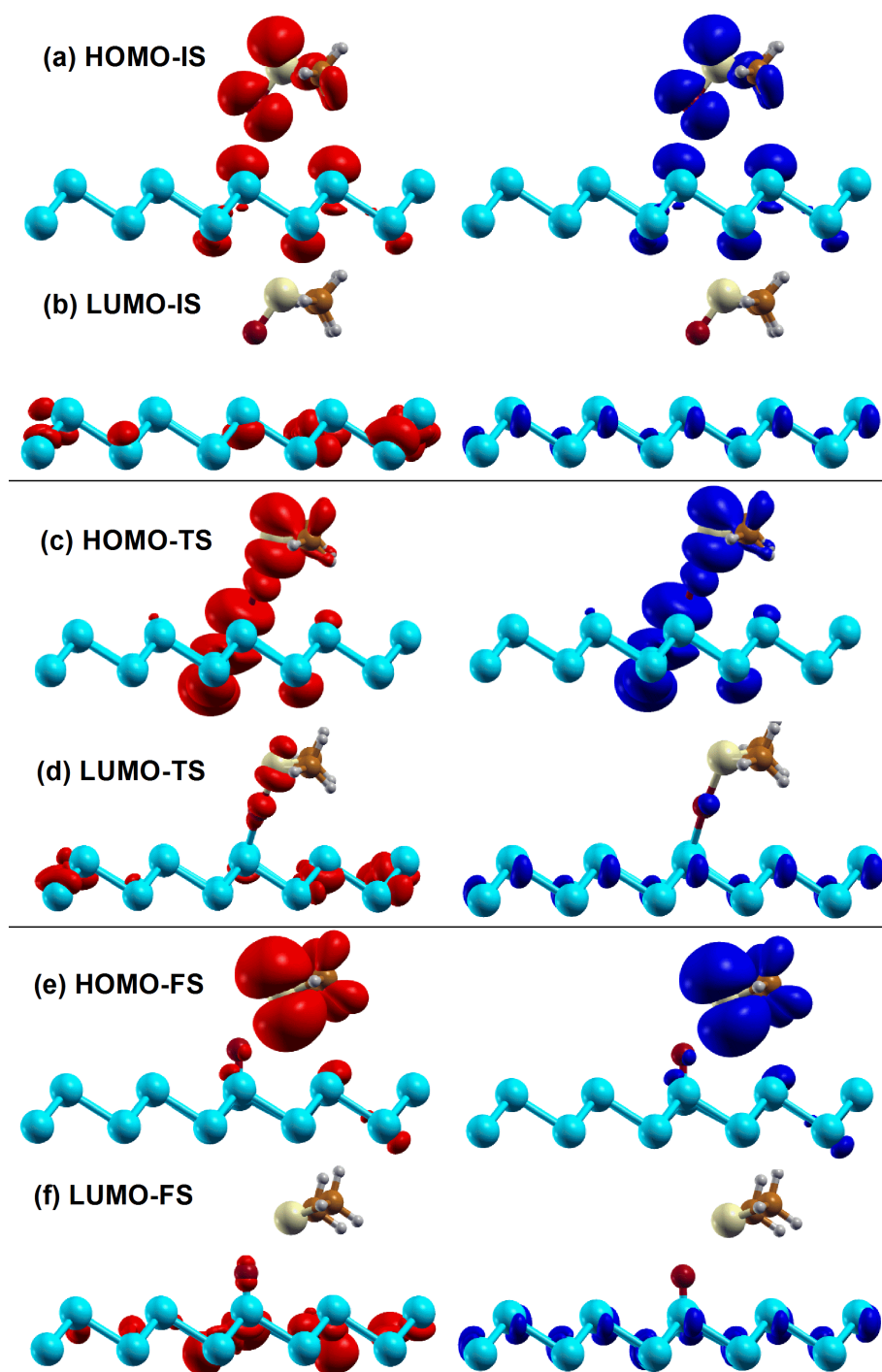


Figura 8.13: Superficies de distribución de espín del HOMO y LUMO para los estados IS, TS, y FS, espín arriba y espín abajo se muestran con lóbulos rojos y azules respectivamente con isovalores de 0.001.

En el TS, debido al rompimiento del enlace $S = O$ se redistribuye la carga perdiendo la simetría en la distribución de espín, lo que nos indica una menor multiplicidad de espín y por lo tanto una estructura con menos estabilidad. Las superficies del LUMO para el espín arriba y abajo son diferentes en el TS (figura 8.13 (d)), lo que indica una pequeña preferencia en la promoción de los electrones con espín arriba, pero que las superficies del LUMO en el TS sean muy pequeñas disminuye la probabilidad de un ataque electrofílico.

En las superficies del HOMO para el FS, se recupera la simetría, confirmando que existe una mayor densidad de carga alrededor del átomo de S en el DMS.

8.9. Conclusiones

Se encontró que el DMSO se fisisorbe en el fosforeno azul ganando una energía entre 0.14 y 0.36 eV, lo cual nos permite utilizar el fosforeno azul como detector de DMSO. Reducir el DMSO a DMS tiene mayor costo energético que liberar el DMSO, aunque el sistema conformado por la molécula reducida es energéticamente más estable hay mayor probabilidad de liberar el DMSO del fosforeno que reducir la molécula a DMS y oxidar el fosforeno debido a la repulsión que se genera al aproximarse el DMSO al fosforeno.

Bibliografía

Bibliografía

- [1] Khon, W. y L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlations effects. *Phys. Rev. A.* 1965, 140, 1133-1138p.
- [2] Bridgman, P. W. TWO NEW MODIFICATIONS OF PHOSPHORUS. *Journal of the American Chemical Society.* 1914. 36(7), 1344-1363.
- [3] K. S. Novoselov, A. K. Gleim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang and S. V. Dubonos, et al ., *Science*, 2004, 306, 666-669;
- [4] A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nat. Mater.*, 2007, 6, 183-191.
- [5] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov and A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.* 2009, 81, 109-162.
- [6] W. Hu, N. Xia, X. Wu, Z. Li, J. Yang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014, 16, 6957-6962.
- [7] T. Hussain, T. Kaewmaraya, S. Chakraborty, R. Ahuja, *J. Phys. Chem. C.* 2016, 120, 25256-25262.
- [8] X. Xu, J. Zhuang, Y. Du, H. Feng, N. Zhang, C. Liu, T. Lei, J. Wang, M. Spencer, T. Morishita, X. Wang, S. X. Dou. *Sci. Rep.* 2014, 4, 7543_1-7543_6.
- [9] Y. Du, J. Zhuang, J. Wang, Z. Li, H. Liu, J. Zhao, X. Su, H. Feng, L. Chen, K. Wu, X. Wang, S. X. Dou, Quasi-freestanding epitaxial silicene on Ag(111) by oxygen intercalation, *Materials Engineering*, 2016.

- [10] H. Liu, A. T. Neal, Z. Zhu, D. Tomanek and P. D. Ye, ACS Nano, 2014, 8, 4033–4041.
- [11] Saptarshi Das, Wei Zhang, Marcel Demarteau, Axel Hoffmann, Madan Dubey, and Andreas Roelofs, Nano Lett. 2014, 14, 5733-5739.
- [12] Zhen Zhu and David Tománek. Semiconducting layered blue phosphorus: A computational study. Phys. Rev. Lett. (2014).
- [13] M. Sun, W. Tang, Q. Ren, S.-K. Wang, J. Yu, and Y. Du., Applied Surface Science, 2015, 356, 110-114.
- [14] Y. Ding, and Y. Wang, J. Phys. Chem. C., 2015, 119, 10610-10622.
- [15] J. L. Zhang, S. Zhao, C. Han, Z. Wang, S. Zhong, S. Sun, R. Guo, X. Zhou, C. D. Gu, K. D. Yuan, Z. Li and W. Chen, Nano Lett., 2016, 16(8), 4903-4908.
- [16] J. Zeng, P. Cui, and Z. Zhang, Physical Review Letters, 2017, 118(4), 046101_1-046101_5.
- [17] N. Han, N. Gao, and J. Zhao, J. Phys. Chem. C., 2017, 121(33), 17893-17899.
- [18] Liu N1, Zhou S. Nanotechnology. 2017,28(17),175708.
- [19] Tao Hu, Arqum Hashmi and Jisang Hong, Nanotechnology, 26,2015,415702.
- [20] P. Giannozzi, et al., J. Phys. Condens. Matter., QUANTUM ESPRESSO a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, 2009, 21, 395502.
- [21] H. J. Monkhorst, and J. D. Pack, Phys. Rev. B., Special points for Brillouin-zone integrations, 1976, 13, 5188-5192
- [22] Methfessel, M. P. A. T., and Paxton, A. T. High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals. Physical Review B, 1989. 40(6), 3616.

- [23] Marzari, N., Vanderbilt, D., De Vita, A., and Payne, M. C. Thermal contraction and disordering of the Al (110) surface. *Physical review letters*, 1999, 82(16), 3296.
- [24] Luqing Wang, Alex Kutana, Xiaolong Zou and Boris I. Yakobson, *Nanoscale*, 2015, 7, 9746.
- [25] Henkelman, G., Jónsson, H. Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points. *The Journal of chemical physics*, 2000, 113(22), 9978-9985.
- [26] Henkelman, G., Uberuaga, B. P., Jónsson, H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. *The Journal of chemical physics*, 2000, 113(22), 9901-9904.
- [27] Yi Ding, and Yanli Wang, *J. Phys. Chem. C* 2015, 119, 10610-10622
- [28] Wei, Q., Peng, X. *Appl. Phys. Lett.* 2014, 104, 251915.
- [29] Ankit Jain, and Alan J. H. McGaughey, 5(2014), 8501.
- [30] Tao Hu et al 2015 *Nanotechnology* 26 415702
- [31] Tao Hu, Arqum Hasmi, and Jisang Hong, Geometry, electronic structure and optical properties of phosphorus nanotubes, *Nanotechnology*, 2015, 26(41), 415702.
- [32] Feng Hao, Xiangbiao Liao, Hang Xiao, and Xi Chen, Thermal conductivity of armchair black phosphorus nanotubes: a molecular dynamics study, *Nanotechnology*, 2016, 27, 155703.
- [33] R. Ansari, A. Shahnazari, and S. Rouhi, A density-functional-theory finite element model to study the mechanical properties of zigzag phosphorene nanotubes, *Physica E*, 2017, 88, 272-278.
- [34] Island, J. O. J.O Island, G.A. Steele, H.S.J. van der Zant, and A. Castellanos-Gomez, *2D Mater.* 2, 011002 2015. *2D Mater.*, 2, 011002.

- [35] M. T. Edmonds, A. Tadich, A. Carvalho, A. Ziletti, K. M. O'Donnell, S. P. Koenig, D. F. Coker, B. Ozyilmaz, A. H. Castro Neto, and M. S. Fuhrer. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7, 14557.
- [36] G. Wang, W. J. Slough, R. Pandey, S. P. Karna, *2D Mater.*, 2016, 3, 025011.
- [37] D. W. Boukhvalov, A. N. Rudenko, D. A. Prishchenko, V. G. Mazurenko and M. I. Katsnelson, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, 17, 15209.
- [38] A. Ziletti, A. Carvalho, D. K. Campbell, D. F. Coker, and A. H. Castro Neto, *Phys. Rev. Lett.*, 2015, 114, 046801.
- [39] G. Wang, R. Pandey, and S. P. Karna, *Appl. Phys. Lett.*, 2015, 106, 173104.
- [40] K. L. Utt, P. Rivero, M. Mehboudi, E. O. Harriss, M. F. Borunda, A. A. P. San Juan, and S. Barraza-Lopez, *ACS Cent. Sci.*, 2015, 1, 320.
- [41] T. Yang, B. Dong, J. Wang, Z. Zhang, J. Guan, K. Kuntz, S. C. Warren, and D. Tománek, *Phys. Rev. Lett. B*, 2015, 92, 125412.
- [42] L. B. Drissi, S. Sadki, and K. Sadki, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2016, 28, 145501.
- [43] A. Ziletti, A. Carvalho, P. E. Trevisanutto, D. K. Campbell, D. F. Coker, and A. H. Castro Neto, *Phys. Rev. Lett. B*, 2015, 91, 085407.
- [44] J. Dai and X. C. Zeng, *RSC Adv.*, 2014, 4, 48017.
- [45] W. W. Epstein, and F. W. Sweat, *Dimethyl Sulfoxide Oxidations*, *Chem. Rev.*, 1967, 67(3), 247.
- [46] E.M. Matira, T.-C. Chen, M.-C. Lu, M.L.P. Dalida, *Degradation of dimethyl sulfoxide through fluidized-bed Fenton process*, *J. Hazard. Mater.*, 2015, 300, 218.

- [47] N.C. Santos, J. Figueira-Coelho, J. Martins-Silva, C. Saldanha, Multidisciplinary utilization of dimethyl sulfoxide: pharmacological, cellular, and molecular aspects, *Biochem Pharmacol*, 2003, 65(7), 1035.
- [48] J. Galvao, B. Davis, M. Tilley, E. Normando, M.R. Duchon, M.F. Cordeiro, Unexpected low-dose toxicity of the universal solvent DMSO, *FASEB Journal*, 2017, 28, 1317.
- [49] A. Buckley, Potential hazard involved in using dimethyl sulfoxide, *J. Chem. Educ*, 1964, 42(12), 674.
- [50] R. K. Zimmer-Faust, M. P. de Souza and D. C. Yoch, Bacterial chemotaxis and its potential role in marine dimethylsulfide production and biogeochemical sulfur cycling, *Limnol. Oceanogr.*, 1996, 41(6), 1330.