

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS  
FÍSICO MATEMÁTICAS



ESTUDIO DE LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO  
EN MATERIALES GRAFÍTICOS CON MODIFICACIONES  
FÍSICAS Y QUÍMICAS EN LA RED

por

M.I.F.I. Luis Ángel Alvarado Leal

En opción al grado de Doctorado en Ingeniería Física

Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, 4 de diciembre de 2024

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS  
FÍSICO MATEMÁTICAS



ESTUDIO DE LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO  
EN MATERIALES GRAFÍTICOS CON MODIFICACIONES  
FÍSICAS Y QUÍMICAS EN LA RED

por

M.I.F.I. Luis Ángel Alvarado Leal

En opción al grado de Doctorado en Ingeniería Física

Dirigido por:

Dr. Héctor Noé Fernández Escamilla

Dr. Noboru Takeuchi

Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, 4 de diciembre de 2024

**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 **ESTUDIO DE LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXIGENO EN MATERIALES GRAFÍTICOS CON MODIFICACIONES FÍSICAS Y QUÍMICAS EN LA RED**, realizada por el alumno **LUIS ÁNGEL ALVARADO LEAL**, con número de matrícula 1443163, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Doctorado en Ingeniería Física.

---

**Dr. Héctor Noé Fernández  
Escamilla  
Presidente**

---

**Dr. Noboru Takeuchi Tan  
  
Secretario**

---

**Dr. José Manuel Romo  
Herrera  
Primer Vocal**

---

**Dr. Mitchel Abraham  
Ruiz Robles  
Segundo Vocal**

---

**Dr. José de Jesús Quijano  
Briones  
Tercer Vocal**

Vo. Bo.

---

**Dr. Álvaro Eduardo  
Cordero Franco  
Subdirector de Posgrado**

**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 **ESTUDIO DE LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXIGENO EN MATERIALES GRAFÍTICOS CON MODIFICACIONES FÍSICAS Y QUÍMICAS EN LA RED**, realizada por el alumno **LUIS ÁNGEL ALVARADO LEAL**, con número de matrícula 1443163, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Doctorado en Ingeniería Física.

---

**Dr. Héctor Noé Fernández  
Escamilla  
Director**

---

**Dr. Noboru Takeuchi Tan  
Co-Director**

---

**Dr. José Manuel Romo  
Herrera  
Primer Vocal**

---

**Dr. Mitchel Abraham  
Ruiz Robles  
Segundo Vocal**

---

**Dr. José de Jesús Quijano  
Briones  
Tercer Vocal**

Vo. Bo.

---

**Dr. Álvaro Eduardo  
Cordero Franco  
Subdirector de Posgrado**

*A Luis Gerardo,  
Rosario,  
Luis Donald,  
y Karla.*

# Agradecimientos

---

# Índice

<b>1. Introducción.</b>	<b>9</b>
1.1. Reacción de Reducción de Oxígeno. . . . .	9
1.1.1. Dualidad de la Reacción. . . . .	9
1.1.2. Mecanismos de Reacción. . . . .	10
1.1.3. Electroquímica de la ORR. . . . .	11
1.2. Celdas de Combustible. . . . .	13
1.2.1. Catalizadores Alternativos. . . . .	15
1.2.2. Propiedades de los Materiales Basados en Carbono para la ORR. . . . .	16
1.3. ORR en Grafeno. . . . .	16
1.4. Modificaciones Físicas del Grafeno. . . . .	18
1.4.1. Vacancias . . . . .	18
1.4.2. Defectos y Bordes . . . . .	18
1.5. Modificaciones Químicas del Grafeno. . . . .	19
1.5.1. Dopaje. . . . .	19
1.5.2. Átomos. . . . .	20
1.5.3. Catalizadores de un solo átomo. . . . .	21
1.5.4. Beneficios de los SACs para la ORR. . . . .	22
1.5.5. Características Únicas de los SACs. . . . .	22
1.6. Visión General y Alcance. . . . .	23
<b>2. Marco Teórico.</b>	<b>24</b>
2.1. Ecuación de Schrödinger. . . . .	24
2.2. El problema de muchos cuerpos. . . . .	25
2.3. Aproximación Born-Oppenheimer. . . . .	25
2.4. Principio de Exclusión de Pauli. . . . .	27
2.5. Hartree. . . . .	27
2.6. Determinante de Slater. . . . .	28
2.7. Principio Variacional. . . . .	29
2.8. Aproximación de Hartree-Fock. . . . .	30
2.9. Densidad Electrónica. . . . .	32
2.10. Teoría del Funcional de la densidad. . . . .	32
2.11. Ecuaciones de Khon-Sham. . . . .	34
2.12. Energía de Correlación e Intercambio. . . . .	36
2.13. Aproximación de la Densidad Local. . . . .	37
2.14. Aproximación del gradiente generalizado. . . . .	37
2.15. Funciones base. . . . .	38
2.16. Base de ondas planas. . . . .	39
2.17. Espacio Recíproco. . . . .	39
2.18. La Densidad Electrónica en el Espacio Recíproco . . . . .	39
2.19. Pseudopotenciales. . . . .	40
2.20. Construcción de Pseudopotenciales. . . . .	41
2.21. Tipos de Pseudopotenciales. . . . .	41
2.22. Pseudopotenciales PAW (Projector Augmented-Wave). . . . .	42
2.23. Pseudopotenciales Conservadores de la Norma (Norm-Conserving). . . . .	42

2.24. Pseudopotenciales Ultrasuaves (Ultra-soft Pseudopotentials).	42
2.25. Paquetes de modelado DFT.	42
2.26. Truncamiento de la función de onda.	43
2.27. Ciclo de Auto-consistencia.	43
2.28. Teorema de Hellmann-Feynman	44
2.29. Método de la supercelda.	45
2.30. Interacciones No Covalentes.	46
2.31. Metodología de Norskov.	46
<b>3. Hipótesis.</b>	<b>49</b>
3.1. Objetivo General	49
3.2. Objetivos Específicos	49
<b>4. Efecto del Tamaño de la Vacancia en la Reacción de Reducción de Oxígeno.</b>	<b>50</b>
4.1. Resumen.	50
4.2. Antecedentes.	50
4.3. Planteamiento del Problema.	50
4.4. Hipótesis.	50
4.5. Parámetros Computacionales.	51
4.6. Resultados Y Discusión.	51
4.6.1. Modelos de monocapas con vacancias.	51
4.6.2. Modelos con anillos pentagonales.	53
4.6.3. Mecanismo de reaccion de la ORR en Gr-V <sub>1</sub> .	56
4.6.4. Mecanismo de reaccion de la ORR en Gr-V <sub>2</sub> .	57
4.6.5. Mecanismo de reaccion de la ORR en Gr-V <sub>6</sub> .	58
4.6.6. Monocapas dopadas con N.	60
4.7. Conclusión.	62
<b>5. Estudio de la Reacción de Reducción de Oxígeno sobre TM-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub>.</b>	<b>64</b>
5.1. Resumen.	64
5.2. Antecedentes.	64
5.3. Planteamiento del Problema.	64
5.4. Hipótesis.	64
5.5. Parámetros Computacionales.	65
5.6. Resultados y Discusión.	65
5.6.1. Sistemas TM-N <sub>4</sub> V <sub>2</sub> .	65
5.6.2. Mecanismo de Reacción.	68
5.6.3. Análisis de Energías Libres.	71
5.7. Conclusión.	76
<b>6. Estudio de la Reacción de Reducción de Oxígeno sobre TM-N<sub>3</sub>V<sub>1</sub>.</b>	<b>77</b>
6.1. Resumen.	77
6.2. Antecedentes.	77
6.3. Planteamiento del Problema.	77
6.4. Hipótesis.	77
6.5. Parámetros Computacionales.	78
6.6. Resultados y Discusión.	78



6.6.1.	Sistemas $\text{TM-N}_3\text{V}_1$ .	78
6.6.2.	Mecanismo de Reacción.	80
6.6.3.	Análisis de Energías Libres.	81
6.6.4.	Selectividad de la ORR Mediada por el Entorno Físico-Químico.	83
6.7.	Conclusión.	87
<b>7.</b>	<b>Estudio de el crecimiento de Clústers en <math>\text{Fe-N}_4\text{V}_2</math> y <math>\text{Cu-N}_4\text{V}_2</math>.</b>	<b>88</b>
7.1.	Resumen.	88
7.2.	Antecedentes.	88
7.3.	Planteamiento del Problema.	88
7.4.	Hipótesis.	88
7.5.	Parámetros Computacionales.	89
7.6.	Resultados y Discusión.	89
7.6.1.	Modelos $\text{TM}_0\text{-N}_x\text{V}_2$	89
7.6.2.	Formación de Clústers.	91
7.6.3.	Distribución de Carga en $\text{TM}_n\text{-N}_x\text{V}_2$ .	94
7.6.4.	Propiedades Magnéticas en $\text{TM}_n\text{-N}_x\text{V}_2$ .	96
7.6.5.	Propiedades Electrónicas en $\text{TM}_n\text{-N}_x\text{V}_2$ .	98
7.6.6.	Análisis de Energías de Agregación y Crecimiento.	100
7.7.	Conclusión.	102
<b>8.</b>	<b>Efecto de Partículas Plasmonicas en la Selectividad de la ORR.</b>	<b>104</b>
8.1.	Resumen.	104
8.2.	Antecedentes.	104
8.3.	Planteamiento del Problema.	104
8.4.	Hipótesis.	104
8.5.	Parámetros Computacionales.	105
8.6.	Resultados y Discusión.	105
8.6.1.	Ruta de Reacción.	105
8.6.2.	Ruta de Reacción Neutra.	105
8.6.3.	Ruta de Reacción Excitada.	106
8.6.4.	Distribución de Carga.	108
8.6.5.	Mapas de Potencial Electroestático.	110
8.7.	Conclusión.	112
<b>9.</b>	<b>Fuerza de Reacción y Flujo Electrónico de la ORR en <math>\text{TM-N}_4\text{V}_2</math>.</b>	<b>114</b>
9.1.	Resumen.	114
9.2.	Antecedentes.	114
9.3.	Planteamiento del Problema.	114
9.4.	Hipótesis.	115
9.5.	Parámetros Computacionales.	115
9.6.	Formalismo de la Fuerza de Reacción y el Flujo Electrónico de Reacción.	115
9.7.	Adsorción de $\text{O}_2$ .	117
9.8.	Análisis de la Fuerza de Reacción.	118
9.9.	Flujo Electrónico de Reacción.	122
9.10.	Influencia del Momento Magnético en la Adsorción de $\text{O}_2$ .	123
9.11.	Conclusión.	125

10. Conclusión General.	127
11. Producción Científica.	129
Bibliografía	130

## 1. Introducción.

### 1.1. Reacción de Reducción de Oxígeno.

La reacción de reducción de oxígeno (ORR, por sus siglas en inglés) es un proceso central en el funcionamiento de diversos dispositivos enfocados tanto en la conversión como en el almacenamiento de energía, y ocupa un lugar especial en el campo de la electrocatálisis [1]. En la ORR, el oxígeno molecular es reducido electroquímicamente por cuatro protones y cuatro electrones para formar agua, lo cual va acompañado de la generación de un potencial eléctrico. Esta reacción es fundamental para el desarrollo y la eficiencia de tecnologías limpias y sostenibles, como las celdas de combustible y las baterías de aire-metal, mostradas en la Figura 1, que prometen revolucionar la forma en que producimos y utilizamos la energía [2, 3]. Por lo tanto, entender y mejorar los procesos y materiales involucrados en la ORR es crucial para avanzar en el campo de la energía renovable.

Además, la eficiencia de estos dispositivos de conversión de energía depende en gran medida de la eficiencia con la que se lleve a cabo la ORR. Comprender los mecanismos subyacentes de esta reacción es esencial para mejorar el rendimiento y la sostenibilidad de las tecnologías energéticas [4, 5]. Este trabajo se enfoca en desentrañar los detalles del mecanismo de la ORR y en desarrollar estrategias para optimizar su eficiencia, con el objetivo de avanzar en el diseño de sistemas energéticos más eficientes y sostenibles.

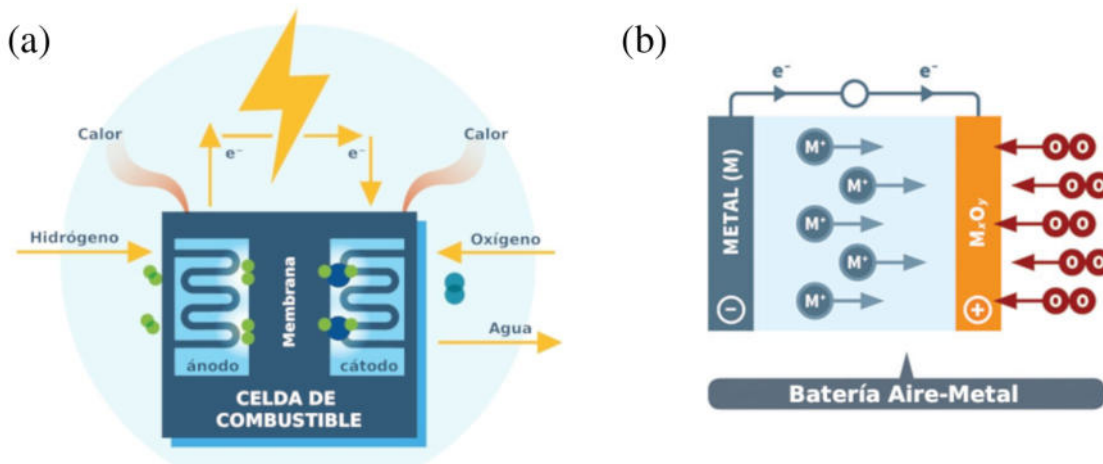


Figura 1: (a) Celda de combustible y (b) Batería Aire-Metal.

#### 1.1.1. Dualidad de la Reacción.

La reacción de reducción de oxígeno ofrece dos rutas de reacción distintas, una de las cuales es la ruta de dos electrones ( $2e^-$ ), que genera peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) como intermediario. Aunque la producción de  $H_2O_2$  puede disminuir la eficiencia eléctrica en las celdas de combustible, presenta ventajas en otros campos. En las industrias papelera y textil, así como en la medicina y la remediación ambiental, la producción descentralizada de  $H_2O_2$  mediante la ORR permite su utilización como un oxidante verde y portador de energía, con aplicaciones que abarcan desde el blanqueo de papel y textiles hasta la desinfección y la limpieza ambiental [6-8].

Por otro lado, la ruta de cuatro electrones ( $4e^-$ ) en la reacción de reducción de oxígeno (ORR) permite la reducción directa del oxígeno molecular a agua ( $H_2O$ ) en un solo paso [9, 10]. Esta ruta es fundamental para aplicaciones relacionadas con la generación de electricidad en celdas de combustible, donde la eficiencia y la estabilidad de la ORR son esenciales para maximizar la producción de energía eléctrica [11, 12]. Sin embargo, es crucial desarrollar catalizadores alternativos al platino, que es el catalizador convencional utilizado en la ORR. La búsqueda de catalizadores eficientes y económicos es clave para mejorar la eficiencia y reducir los costos asociados con la ORR en diversas aplicaciones industriales y tecnológicas [13, 14]. Ambas rutas se ilustran en la Figura 2.

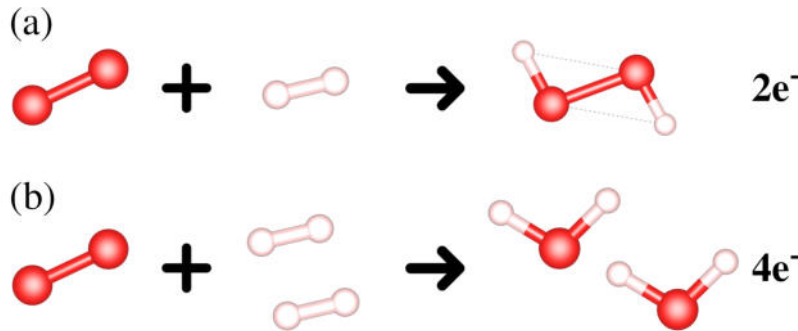


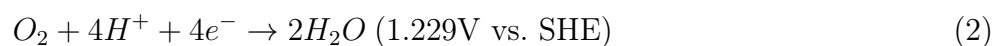
Figura 2: (a) Ruta de los  $2e^-$  y (b) ruta de los  $4e^-$ .

### 1.1.2. Mecanismos de Reacción.

En un electrolito acuoso, el proceso de reacción de reducción de oxígeno en el cátodo de las celdas de combustible o las baterías aire-metal incluye varios pasos [15, 16]:

- La difusión y adsorción de moléculas de  $O_2$  en la superficie de los electrocatalizadores
- La transferencia de electrones desde el ánodo a las moléculas de  $O_2$  adsorbidas
- El debilitamiento y la ruptura de los enlaces  $O=O$
- La eliminación de los iones  $OH^-$  producidos en la solución.

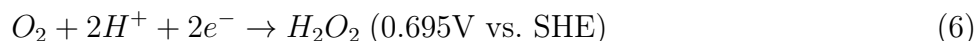
La ORR puede proceder a través de una vía de cuatro electrones altamente eficiente en un paso o de una vía de dos electrones más lenta en dos pasos para completar la reducción de las moléculas de  $O_2$  a iones  $OH^-$  [17, 18]. Para una vía de cuatro electrones directa, las reacciones en electrolito alcalino o ácido están descritas por las ecuaciones 1 y 2:



La abreviatura SHE proviene del término en inglés *Standard Hydrogen Electrode*. Este electrodo es fundamental en la electroquímica y se utiliza como punto de referencia para medir el potencial estándar de reducción ( $E^\circ$ ) de otras semirreacciones electroquímicas. Se considera el estándar de referencia para medir el potencial de los electrodos en soluciones acuosas a una presión de 1 ATM y una concentración de iones de hidrógeno de 1 Mol/L. Es un componente esencial en la determinación de la fuerza impulsora de una reacción redox y proporciona una base para comparar los potenciales de otros electrodos en condiciones estándar [19]. Para el proceso indirecto de dos electrones en dos pasos, luego de la primera reducción de oxígeno de dos electrones en solución alcalina (Ecuación 3), ocurre o bien una reducción adicional de dos electrones del peróxido de hidrógeno (Ecuación 4) o la disproporción química del peróxido de hidrógeno (Ecuación 5):



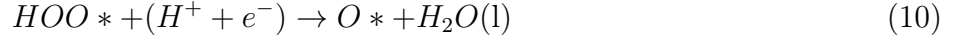
En solución ácida, la ruta de dos pasos y dos electrones incluye los siguientes pasos (Ecuaciones 6 y 7):



### 1.1.3. Electroquímica de la ORR.

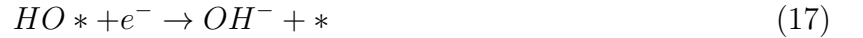
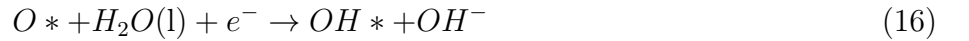
En el ámbito de la electroquímica, ha surgido la necesidad de establecer un principio de diseño universal para los electrocatalizadores. Este principio debería ofrecer tanto orientación experimental como explicaciones sobre los mecanismos implicados. Un hito importante en esta búsqueda se produjo en 2004, cuando Nørskov y su equipo investigaron la energía libre de reacción ( $\Delta G$ ) de diversos intermediarios de reacción durante los procesos electroquímicos de la reacción de reducción de oxígeno (ORR) [20]. Lo hicieron utilizando cálculos de estructura electrónica basados en la teoría del funcional de la densidad en combinación con el modelo del electrodo de hidrógeno estándar que se menciono en la sección 1.1.2. Esta investigación marcó el inicio del uso extensivo de la energía libre de reacción como descriptor para evaluar la actividad catalítica o la selectividad de los electrocatalizadores emergentes.

El marco electroquímico desarrollado por Nørskov y colaboradores propone dos posibles mecanismos para la ORR: un mecanismo asociativo que implica una especie  $HOO^*$  (donde \* indica que la especie está quimisorbida en la superficie del catalizador) y un mecanismo de disociación directa del oxígeno molecular  $O_2$  en un electrolito ácido o alcalino. En un entorno ácido, el mecanismo asociativo sigue los siguientes pasos elementales:



donde \* representa un sitio activo en la superficie del electrocatalizador, (l) y (g) se refieren a las fases líquida y gaseosa, respectivamente, y  $O^*$ ,  $OH^*$  y  $HOO^*$  son los intermediarios adsorbidos.

En un electrolito alcalino,  $H_2O$  en lugar de  $H_3O^+$  puede actuar como el donador de protones, y los pasos correspondientes en la ORR proceden de la siguiente manera:



El mecanismo a través de la disociación directa de  $O_2$  en átomos de oxígeno comienza con el siguiente paso elemental:



seguido por los pasos (11) y (12) en un entorno ácido o (16) y (17) en una solución alcalina.

El análisis del sobrepotencial en la reacción de reducción de oxígeno implica examinar la energía libre de reacción de los distintos pasos elementales, bajo la premisa de que no existen barreras adicionales, como la adsorción o disociación de  $O_2$ , ni reacciones de transferencia de protones o electrones que afecten significativamente. Esto se basa en el supuesto de que la transferencia de un protón solvatado a un  $OH^-$  adsorbido no presenta una barrera importante, lo que indica que la transferencia de protones ocurre con una disminución de energía. Además, la mayoría de los modelos reportados omiten el efecto del campo eléctrico, lo que implica que la energía libre calculada de los intermediarios no muestra diferencias en un entorno ácido o alcalino a un potencial fijo en la escala de RHE (Electrodo Reversible de Hidrógeno, por sus siglas en inglés). Por otro lado, la energía libre de adsorción ( $\Delta G_{ads}$ ) de las moléculas de reactantes y productos adsorbidos en la superficie del catalizador se determina mediante la siguiente ecuación.

$$\Delta G_{ads} = \Delta E_{ads} + \Delta E_{ZPE} - T\Delta S \quad (19)$$

La energía de adsorción ( $\Delta E_{ads}$ ) corresponde a la energía de unión de la adsorción, mientras que la energía de punto cero ( $E_{ZPE}$ ) representa la energía mínima de cada adsorbato o moléculas libres,

calculada a partir de la frecuencia vibracional de cada especie adsorbida. La temperatura (T) y el cambio en la entropía ( $\Delta S$ ) también intervienen en el cálculo. Los valores de entropía de las moléculas gaseosas pueden obtenerse de las tablas estándar o mediante cálculos de primeros principios, mientras que las entropías del adsorbato y del sitio de adsorción son despreciables.

Un catalizador óptimo debe ser capaz de facilitar la reducción del oxígeno por encima del potencial de equilibrio, asegurando que todos los pasos de transferencia de carga tengan una energía libre de reacción similar en un potencial cero [21].

Esto se traduce en que la energía libre de reacción sea nula en el potencial de equilibrio, que es de 1.23 V. Entonces, la energía libre de reacción de las Ecuaciones 14 a 17 para la ORR se puede determinar a partir de las siguientes ecuaciones:

$$\Delta G_1 = \Delta G_{\text{OOH}} - 4 \times 1.23(\text{eV}) \quad (20)$$

$$\Delta G_2 = \Delta G_{\text{O}^*} - \Delta G_{\text{OOH}^*} \quad (21)$$

$$\Delta G_3 = \Delta G_{\text{OH}^*} - \Delta G_{\text{O}^*} \quad (22)$$

$$\Delta G_4 = -\Delta G_{\text{OH}^*} \quad (23)$$

El paso que determina la velocidad (RDS, por sus siglas en inglés) es la reacción elemental con la energía libre de reacción más baja, descrita por la Ecuación 24), y el sobrepotencial corresponde al potencial obtenido según la Ecuación 25.

$$G^{\text{ORR}} = \min\{\Delta G_1, \Delta G_2, \Delta G_3, \Delta G_4\} \quad (24)$$

$$\eta^{\text{ORR}} = \frac{|G^{\text{ORR}}|}{e - 1.23\text{V}} \quad (25)$$

Según informes previos, el paso que determina la velocidad suele ser la adsorción de  $\text{O}_2$  como  $\text{OOH}^*$  o la desorción de  $\text{OH}^*$  como agua.

## 1.2. Celdas de Combustible.

Las celdas de combustible de membrana de intercambio de protones (PEM) son dispositivos electroquímicos que convierten la energía almacenada en una reacción química directamente en energía eléctrica. Estos sistemas pueden generar electricidad al combinar hidrógeno y oxígeno sin necesidad de combustión, a través de un proceso electroquímico. A diferencia de las baterías convencionales, las celdas PEM no se descargan con el uso y no requieren ser recargadas, siempre que se les proporcione un suministro constante de combustible [22, 23].

Sin embargo, su vida útil puede verse afectada por la corrosión y la degradación de los materiales y componentes que las componen. El funcionamiento de estas celdas se basa en una celda electroquímica que incluye dos electrodos (ánodo y cátodo), separados por una membrana de intercambio de protones. El proceso básico sigue estos pasos:

1. El oxígeno del aire se mueve sobre un electrodo, mientras que el hidrógeno gaseoso fluye sobre el otro.

2. En el ánodo, el hidrógeno se ioniza, se oxida y pierde un electrón.
3. El hidrógeno oxidado (convertido en protón) y el electrón se separan y viajan por diferentes caminos hacia el cátodo.
4. El protón pasa a través de la membrana de intercambio de protones, mientras que el electrón fluye a través de un conductor externo.
5. Finalmente, ambos se encuentran en el cátodo, donde el oxígeno se reduce al ganar electrones y se forma agua junto con el hidrógeno oxidado.

Así, este proceso produce agua, corriente eléctrica y calor útil en forma de energía térmica [24]. Sin embargo, uno de los desafíos fundamentales en la operación de las PEM es la reacción de reducción de oxígeno que tiene lugar en el cátodo. Como se explica en la Figura 3, esta reacción implica la reducción electroquímica de las moléculas de oxígeno mediante la transferencia de electrones. En este proceso, la ruptura del enlace O=O, que posee una alta energía de enlace de 498 kJ/mol, presenta una dificultad significativa y requiere la asistencia de electrocatalizadores para superar la barrera energética [25].

Lo anterior provoca que la ORR en el cátodo sea considerablemente más lenta que la oxidación del hidrógeno en el ánodo, lo que se traduce en una necesidad de utilizar diez veces más catalizador en el cátodo que en el ánodo [3].

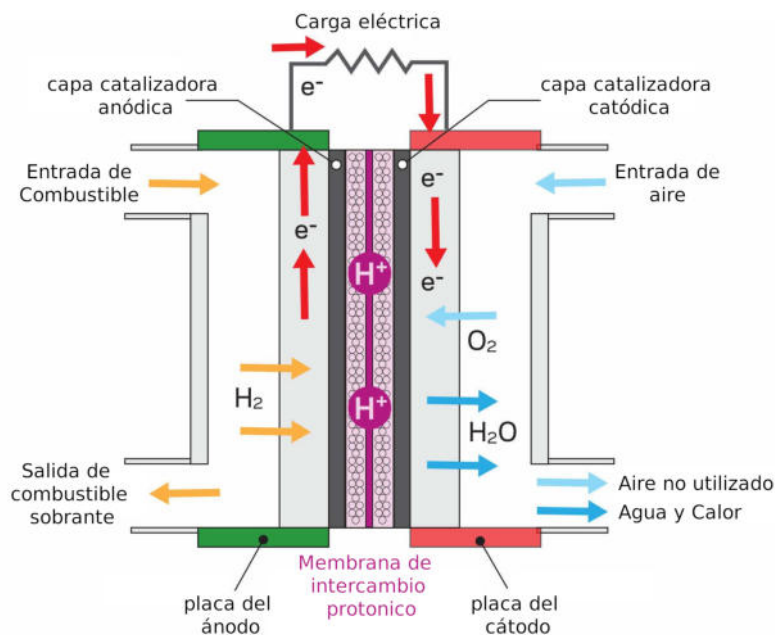


Figura 3: Diagrama que muestra el funcionamiento de una celda de combustible de intercambio de protones. La imagen representa las reacciones electroquímicas en las cuales el hidrógeno se disocia en protones ( $H^+$ ) y electrones ( $e^-$ ) en el ánodo. Los protones atraviesan la membrana hacia el cátodo, donde reaccionan con  $O_2$  y los electrones para producir  $H_2O$ , liberando así energía que puede ser aprovechada. Este proceso produce electricidad, que es adecuada para una variedad de aplicaciones tanto móviles como fijas.



Actualmente, los electrocatalizadores comerciales más comúnmente utilizados para la ORR están basados en platino (Pt), representando un porcentaje significativo del costo total de los dispositivos PEM debido a su elevado costo y limitada disponibilidad [13, 14]. Además de su costo, estos electrocatalizadores basados en Pt presentan problemas de estabilidad y son susceptibles al cruce de combustible, lo que limita su aplicabilidad en gran escala. Por lo tanto, se hace imperativo desarrollar alternativas de electrocatalizadores más económicas, activas y estables que puedan reemplazar eficazmente a los basados en Pt [24].

### 1.2.1. Catalizadores Alternativos.

Los materiales basados en carbono han surgido como una innovación significativa en el campo de la catálisis, presentada por primera vez por el grupo de investigación dirigido por Dai en 2009 [17]. Este avance ha generado expectativas de poder reemplazar al platino como catalizador principal en el proceso de reducción de oxígeno en las celdas de combustible. La singularidad de estos materiales se encuentra en sus propiedades intrínsecas, tales como su amplia área superficial, excelente conductividad eléctrica, morfología adaptable, métodos de preparación accesibles y viabilidad económica (ver Figura 4) [26].

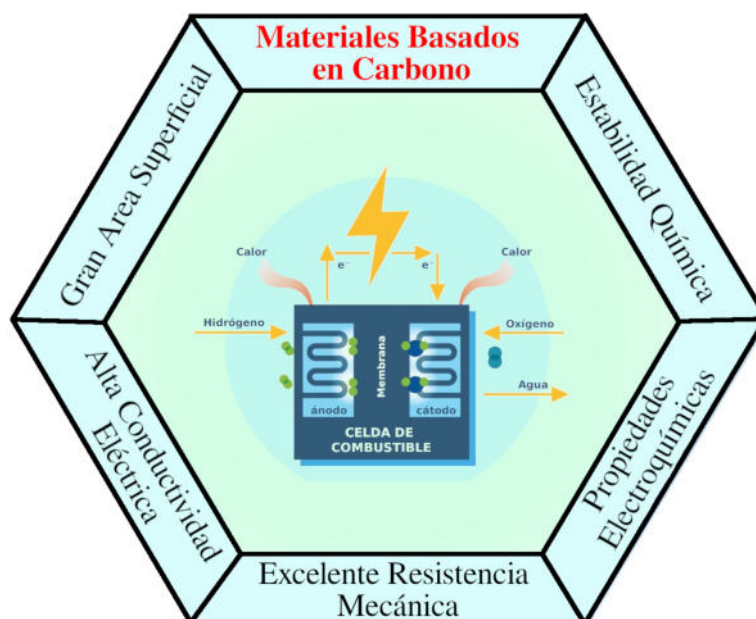


Figura 4: Ventajas de los materiales basados en carbono: alta área superficial, excelente conductividad eléctrica, estabilidad química, morfología ajustable, bajo costo, y excelentes propiedades electroquímicas y mecánicas.

Investigaciones exhaustivas han revelado que los nano-bosques de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno sobresalen en el desempeño catalítico en comparación con los electrodos de Pt/C disponibles comercialmente, especialmente en términos de eficiencia catalítica y durabilidad a largo plazo en celdas de combustible alcalinas [17]. Posteriormente, se han desarrollado ampliamente materiales de grafeno dopados con nitrógeno, capaces de catalizar eficientemente la ORR a través de un mecanismo de cuatro electrones en celdas de combustible alcalinas [27-29].

Estos materiales de carbono modificados presentan una actividad catalítica mejorada, mayor estabilidad y una mayor tolerancia al efecto de cruce de metanol en comparación con los catalizadores de Pt/C tradicionales, lo que los posiciona como opciones atractivas para aplicaciones futuras en tecnologías de celdas de combustible [27, 30].

### 1.2.2. Propiedades de los Materiales Basados en Carbono para la ORR.

Los materiales basados en carbono exhiben una serie de propiedades intrínsecas que los hacen atractivos para aplicaciones electroquímicas. A continuación, se destacan algunas de estas propiedades clave:

1. Gran Área Superficial: Nanotubos de carbono, grafeno y carbones activados poseen una gran área superficial debido a su estructura porosa y nanométrica. Esto proporciona una mayor exposición de sitios activos para la reacción electroquímica, mejorando la eficiencia catalítica de la ORR.
2. Excelente Conductividad Eléctrica: La alta conductividad eléctrica permite una transferencia eficiente de electrones durante la ORR, facilitando la rápida diseminación de cargas eléctricas y contribuyendo a una mayor eficiencia en la conversión de energía química en eléctrica.
3. Estabilidad Química: Estos materiales son resistentes a la corrosión y la degradación en condiciones electroquímicas, lo que contribuye a una mayor durabilidad y vida útil de los electrodos catalíticos en las celdas de combustible.
4. Morfología Ajustable: La morfología puede ser controlada mediante diferentes métodos de síntesis, permitiendo optimizar la estructura para mejorar la actividad catalítica y la estabilidad en la ORR.
5. Bajo Costo y Disponibilidad Abundante: A diferencia del platino, son relativamente económicos y están disponibles en abundancia en la naturaleza, lo que los hace más accesibles y viables para aplicaciones a gran escala en celdas de combustible comerciales.

En conjunto, estas propiedades hacen que los materiales basados en carbono sean candidatos prometedores para catalizar la ORR en celdas de combustible, ofreciendo una alternativa sostenible y rentable al platino. Sin embargo, es necesario seguir investigando y optimizando estos materiales para mejorar aún más su desempeño y aplicabilidad en aplicaciones prácticas [31-33].

### 1.3. ORR en Grafeno.

El grafeno, un alótropo del carbono, fue aislado en 2004 por Geim y su equipo en la Universidad de Manchester utilizando el método de exfoliación mecánica, conocido como “Scotch-tape” [34]. Este descubrimiento desafió la creencia de que los cristales bidimensionales eran térmicamente inestables. El grafeno consiste en una capa plana de átomos de carbono dispuestos en una red hexagonal, y es la base estructural de materiales como los fullerenos, nanotubos de carbono y grafito [35].

Las propiedades únicas del grafeno han capturado la atención de la comunidad científica, especialmente en aplicaciones de conversión y almacenamiento de energía [36]. El grafeno presenta una conductividad eléctrica excepcional y una alta área superficial específica, características cruciales para su rendimiento en la ORR. Esta conductividad se debe a propiedades electrónicas únicas, incluyendo fermiones de Dirac sin masa, efecto de campo eléctrico ambipolar y una movilidad de portadores extremadamente alta [37]. En el grafeno, los electrones se comportan como fermiones de Dirac sin masa debido a la estructura de su banda electrónica, donde no existe una brecha energética entre la banda de valencia y la banda de conducción, resultando en una relación de dispersión lineal que implica que la energía de los electrones es proporcional a su momento, como partículas relativistas sin masa. Además, el grafeno puede transportar tanto electrones como huecos dependiendo de la polaridad del voltaje aplicado, un comportamiento ambipolar debido a su estructura de banda simétrica alrededor de los puntos de Dirac, lo que permite un control preciso sobre sus propiedades de transporte. Los electrones en el grafeno pierden su masa efectiva debido a esta relación de dispersión lineal, resultando en cuasi-partículas que se mueven con una velocidad de Fermi alta ( $v_F \approx 10^6$  m/s), proporcionando una movilidad de portadores significativamente mayor que en la mayoría de los semiconductores.

Sin embargo, a pesar de estas propiedades excepcionales, el grafeno prístino enfrenta limitaciones significativas que restringen su aplicación directa como catalizador para la ORR. Uno de los principales desafíos es la fuerte tendencia del grafeno a agruparse y apilarse debido a las interacciones de van der Waals y el apilamiento  $\pi$ - $\pi$  entre las capas de grafeno. Este reagrupamiento reduce drásticamente la superficie específica disponible (SSA), que es crucial para la actividad catalítica, y también obstaculiza el transporte rápido de electrones. Además, el número limitado de sitios activos disponibles en los bordes del grafeno prístino reduce aún más su eficacia como catalizador [38-40].

Para superar estas limitaciones inherentes, la investigación se ha desplazado hacia la exploración y desarrollo de grafeno modificado físicamente y químicamente [41]. El grafeno modificado químicamente y las modificaciones físicas del grafeno pueden proporcionar soluciones efectivas para mejorar su actividad catalítica en la ORR. Las modificaciones químicas, como el dopaje con heteroátomos y la funcionalización con diferentes grupos químicos, pueden alterar la estructura electrónica del grafeno y crear nuevos sitios activos. Estas modificaciones químicas se pueden lograr mediante interacciones no covalentes (por ejemplo, interacciones electrostáticas,  $\pi$ - $\pi$  y enlaces de hidrógeno) o mediante enlaces covalentes que cambian la estructura del grafeno a nivel atómico [42, 43].

Las modificaciones físicas, como la introducción de vacancias y defectos estructurales, también pueden aumentar el número de sitios activos y mejorar la reactividad del grafeno. La creación de vacancias controladas y otros defectos en la red del grafeno puede proporcionar sitios adicionales para la adsorción de oxígeno y facilitar la reducción de oxígeno [44, 45].

Por lo tanto, aunque el grafeno prístino presenta propiedades físicas y electrónicas prometedoras, sus limitaciones estructurales y funcionales requieren la exploración de modificaciones tanto físicas como químicas para maximizar su potencial como catalizador en la ORR. La investigación en esta área se centra en desarrollar métodos eficientes para modificar el grafeno y en comprender cómo estas modificaciones pueden mejorar su rendimiento catalítico.

## 1.4. Modificaciones Físicas del Grafeno.

Las propiedades estructurales, químicas y eléctricas del grafeno pueden ser ajustadas mediante diversos factores como el tamaño, los defectos y el dopaje. Entre estos factores, los defectos cristalinos son las estructuras intrínsecas más comunes presentes en los materiales de grafeno [45]. Estudios experimentales han demostrado la aparición de defectos nativos o introducidos físicamente en el grafeno. La microscopía electrónica de transmisión (TEM) y la microscopía de efecto túnel (STM) han sido utilizadas para observar directamente estos defectos, incluyendo defectos puntuales (por ejemplo, defectos de Stone-Wales, vacancias simples y múltiples) y defectos unidimensionales o fronteras de grano [46-49]. Estos defectos puntuales o lineales pueden cambiar la estructura electrónica local o inyectar carga en el sistema de electrones de los materiales de carbono con enlaces  $sp^2$ .

Los defectos en el grafeno, ya sean nativos o inducidos, desempeñan un papel fundamental en la modificación de sus propiedades electrónicas y catalíticas. Por ejemplo, investigaciones teóricas han demostrado que la introducción de defectos puede mejorar significativamente el dopaje del grafeno con N [50].

### 1.4.1. Vacancias

Las vacancias son uno de los defectos puntuales más estudiados en el grafeno. Se forman cuando uno o más átomos de carbono son eliminados de la red hexagonal, creando sitios vacantes. Estas vacancias pueden alterar significativamente la estructura electrónica local del grafeno y crear nuevos sitios activos para la ORR. Estudios utilizando TEM y STM han observado la presencia de vacancias simples y múltiples en el grafeno. Los cálculos han demostrado que estas vacancias pueden facilitar la transferencia de electrones en la ORR, mejorando así la eficiencia del proceso catalítico [45].

### 1.4.2. Defectos y Bordos

Los defectos en los bordes y los límites de grano son otro tipo de defectos que pueden encontrarse en el grafeno, como se muestra en la Figura 5. Estos defectos unidimensionales pueden surgir durante el crecimiento o la manipulación del grafeno y pueden alterar la distribución de carga y la densidad de estados electrónicos en la región defectuosa. Los bordes del grafeno, en particular, pueden ser altamente reactivos y proporcionar sitios activos adicionales para la ORR. La introducción de estos defectos puede aumentar la actividad catalítica del grafeno al facilitar la adsorción y reducción de oxígeno en estos sitios activos adicionales [51, 52]. Por lo tanto, las modificaciones físicas del grafeno mediante la introducción de vacancias y defectos estructurales son estrategias efectivas para mejorar su actividad catalítica en la ORR. La alteración de la estructura del grafeno a nivel atómico puede influir en su comportamiento electrónico y en la disponibilidad de sitios activos, potenciando así su desempeño en la transferencia de electrones. La comprensión detallada de cómo estos defectos afectan las propiedades catalíticas del grafeno es esencial para el desarrollo de catalizadores de grafeno altamente eficientes para aplicaciones en celdas de combustible y otros dispositivos de conversión de energía.

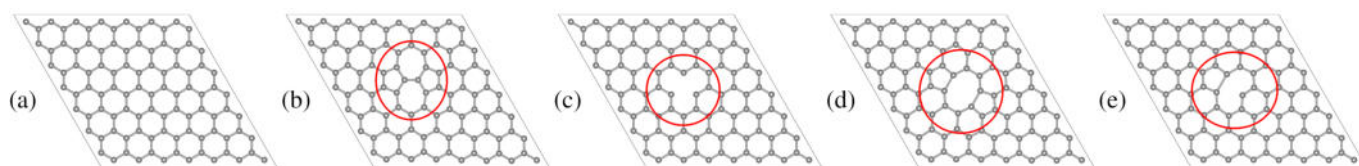


Figura 5: Tipos de vacancias y defectos en la monocapa de grafeno. (a) Monocapa sin defectos. (b) Defecto tipo Stone-Wales. (c) y (d) Monocapa con una y dos vacancias de carbono, respectivamente, donde la formación de vacancias puede resultar en la presencia de anillos pentagonales, como se muestra en (e). La línea roja encierra el defecto o vacancia.

## 1.5. Modificaciones Químicas del Grafeno.

El grafeno sin modificaciones muestra una baja capacidad electrocatalítica en la reacción de reducción de oxígeno, lo que lo hace inapropiado para su aplicación directa como catalizador en el cátodo de las celdas de combustible. Este comportamiento está relacionado con su banda prohibida nula, lo que limita su rendimiento catalítico. No obstante, al incorporar heteroátomos en su estructura, es posible alterar sus propiedades electrónicas y electroquímicas, lo que cambia la distribución de electrones en la superficie del grafeno. Este proceso de dopaje mejora no solo las características eléctricas del grafeno, sino que también aumenta la cantidad de sitios activos disponibles para la ORR.

### 1.5.1. Dopaje.

Los heteroátomos más comunes para el dopaje del grafeno incluyen nitrógeno, fósforo, oxígeno y azufre. El grafeno dopado con nitrógeno ha sido el más estudiado. Tanto los resultados teóricos como experimentales muestran que los heteroátomos dopados en el orbital  $sp^2$  del grafeno pueden cambiar eficazmente la disposición electrónica, generar sitios activos y mejorar la actividad catalítica [53]. El grupo de Antonietti desarrolló materiales de carbono mesoporoso dopados con nitrógeno con una alta área superficial de  $1500 \text{ m}^2/\text{g}$  mediante la carbonización de nucleobases disueltas en un líquido iónico totalmente orgánico [54].

Además, se ha investigado el dopaje binario o ternario de diferentes heteroátomos en materiales de carbono, como el grafeno co-dopado con B y N, grafeno dopado con N y S, grafeno dopado con N y P, y carbono dopado con N, B y P. El grupo de Strasser ha reportado una estrategia general para sintetizar una serie de materiales de carbono dopados con heteroátomos, como híbridos de carbono dopados con N, N-S, N-P y N-B [55, 56].

El mejor rendimiento catalítico de los materiales de carbono dopados con N o B se atribuye a la redistribución de la densidad de carga de los átomos de C adyacentes, debido a las grandes diferencias de electronegatividad entre los átomos de N/B y los átomos de carbono. Esta redistribución cambia el modo de quimisorción de las moléculas de  $\text{O}_2$  y facilita la atracción de electrones desde el ánodo. En el caso del dopaje con S, aunque la electronegatividad del S es comparable a la del C, la densidad de spin electrónico de los átomos de carbono, especialmente en los sitios de borde, es el factor dominante que mejora la actividad catalítica del grafeno dopado con S [24]. Sin embargo, a pesar del progreso significativo, la identificación de los sitios catalíticos exactos cuando el nitrógeno se incorpora en los materiales de carbono grafitico sigue siendo un tema de controversia.

El nitrógeno puede incorporarse en los materiales de carbono gráfico a través de diferentes entornos de enlace, donde las tres especies de N más comunes corresponden a N piridínico, N pirrólico y N gráfico [57], como puede verse en la Figura 6. Varios autores han informado que una alta cantidad de N piridínico incrementa la ORR mediante el proceso de 4 electrones, mientras que otros estudios sugieren que el N gráfico es responsable de la actividad de la ORR. También se ha reportado que un aumento del N gráfico sobre el N piridínico lleva la selectividad hacia el proceso de 2 electrones [58, 59].

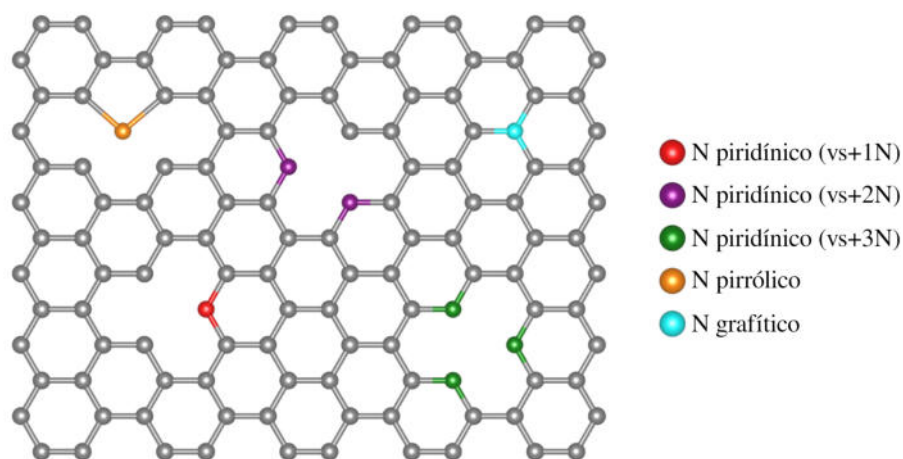


Figura 6: Ambientes químicos más comunes en los cuales el N puede incorporarse a la red gráfica del grafeno, destacando N piridínico, pirrólico y gráfico. En el caso de N piridínico vs hace referencia a vacancia simple.

### 1.5.2. Átomos.

Los átomos adicionales, conocidos como átomos, pueden adsorberse en la superficie del grafeno, alterando sus propiedades electrónicas y químicas. Esta estrategia es crucial para mejorar la actividad catalítica del grafeno al modificar su estructura electrónica [60]. El grafeno puede actuar como soporte para diversas especies catalíticas, como nanoclusters/metálicos, átomos individuales (metálicos y no metálicos), y clusters incrustados o soportados por grafeno funcionalizado, como óxido de grafeno u óxido de grafeno reducido. Esta versatilidad permite una amplia gama de aplicaciones catalíticas donde el grafeno ancla estas especies catalíticas de manera efectiva.

Los átomos metálicos, conocidos por catalizar el crecimiento de nanotubos de carbono, llevaron al estudio de interacciones metal-carbono, que se extendieron naturalmente al grafeno tras los descubrimientos en nanotubos de carbono y fullerenos [61]. Hoy en día se reconoce que la adsorción de átomos metálicos en grafeno prístino puede ajustar su estructura electrónica. Se ha demostrado que átomos de metales de transición adsorbidos pueden conferir propiedades magnéticas al grafeno, particularmente relevante para dispositivos electrónicos y espintrónicos basados en grafeno [62, 63].

La naturaleza del enlace entre átomos y grafeno puede ser iónica o covalente, dependiendo del tipo de átomo. Para átomos de los grupos 1, 2 y 13 de la Tabla Periódica, predomina el enlace iónico,

con transferencia significativa de carga, manteniendo mayormente inalterados los estados electrónicos del grafeno. Estos átomos son efectivos para el dopaje electrónico del grafeno. En contraste, el enlace con átomos de metales de transición, nobles y del grupo 14 es covalente, con hibridación fuerte de sus estados electrónicos al adsorberse, permitiendo ajustes precisos de las propiedades electrónicas y creando sitios activos adicionales para reacciones catalíticas [64, 65].

### 1.5.3. Catalizadores de un solo átomo.

Los catalizadores de un solo átomo (SACs, por sus siglas en inglés) han emergido como un tema novedoso en la ciencia y tecnología de la catálisis. En 2009, Zhang, Li, Liu y colegas prepararon y caracterizaron un catalizador práctico con átomos individuales de platino dispersos en óxidos de hierro, denominado Pt1/FeOx, que mostró una alta actividad para la oxidación de CO y la oxidación preferencial de CO (PROX). Este trabajo pionero representó una nueva clase de sistema catalítico heterogéneo con centros activos de átomos individuales bien definidos, conocidos como catalizadores de un solo átomo [66, 67].

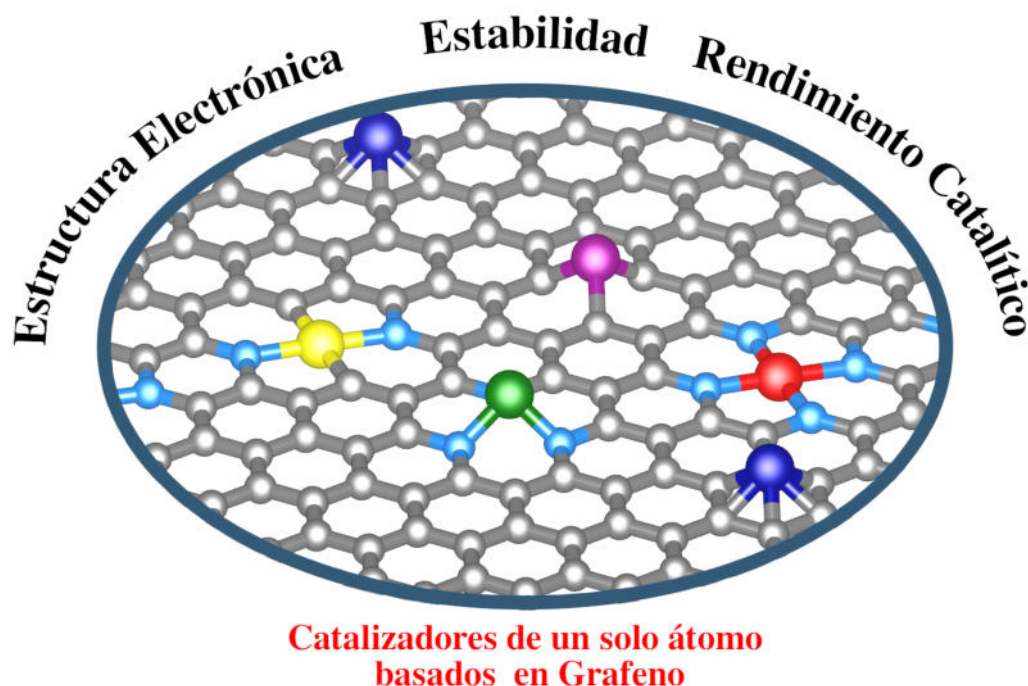


Figura 7: Representación esquemática de los diferentes tipos de catalizadores de un solo átomo (SACs) así como sus propiedades importantes.

Desde la publicación de este trabajo en 2011, el campo de la catálisis de un solo átomo ha avanzado rápidamente, atrayendo la atención de investigadores en catálisis homogénea y biológica debido a que los sitios activos de átomos individuales proporcionan un puente natural entre estos tipos de catálisis. Los SACs maximizan la utilización de átomos metálicos y ofrecen una selectividad superior, además de estabilidad teóricamente racionalizada [68].

Una característica clave de los SACs es su capacidad de confinar átomos individuales dentro de materiales bidimensionales (2D), como el grafeno, mediante enlaces covalentes fuertes, como se muestra en la Figura 7. Este confinamiento induce nuevas propiedades electrónicas debido a la interacción electrónica entre los átomos individuales y la estructura 2D del soporte. La configuración electrónica resultante domina el rendimiento catalítico, permitiendo una mayor saturación coordinativa y un mejor rendimiento catalítico en comparación con los soportes tridimensionales. La estructura abierta en ambas caras del plano 2D facilita un proceso de transferencia de masa más rápido y asegura una exposición completa de los átomos individuales a los reactivos, maximizando las tasas de reacción catalítica [69-71].

#### 1.5.4. Beneficios de los SACs para la ORR.

Los SACs son particularmente útiles para la reacción de reducción de oxígeno debido a varias razones:

- **Alta Selectividad y Actividad Catalítica:** Los SACs presentan sitios activos bien definidos y aislados, lo que permite una alta selectividad y actividad catalítica para la ORR. La naturaleza atomística de los sitios activos facilita una interacción precisa con las moléculas de oxígeno, promoviendo la eficiencia de la reacción.
- **Maximización del Uso de Átomos Metálicos:** Al utilizar átomos individuales como centros activos, los SACs aseguran el máximo aprovechamiento de los metales preciosos, lo cual es crucial para aplicaciones económicamente viables en la ORR.
- **Interacciones Electrónicas Fuertes:** La fuerte interacción electrónica entre los átomos individuales y el soporte de grafeno confinado crea nuevos estados electrónicos que mejoran la actividad catalítica. Estos nuevos estados electrónicos pueden facilitar la transferencia de electrones necesaria para la ORR, mejorando así la eficiencia de la reacción.

#### 1.5.5. Características Únicas de los SACs.

1. **Saturación Coordinativa Alta:** Los átomos individuales confinados en estructuras 2D tienden a estar más coordinativamente insaturados, lo que significa que tienen más sitios activos expuestos y disponibles para la reacción catalítica, aumentando así el rendimiento catalítico.
2. **Proceso de Transferencia de Masa Mejorado:** La estructura abierta de los materiales 2D permite un proceso de transferencia de masa más rápido, asegurando que los reactivos puedan interactuar eficientemente con los sitios activos, lo que maximiza las tasas de reacción.
3. **Capacidad de Ajuste Electrónico Preciso:** La capacidad de ajustar electrónicamente los estados locales de los átomos individuales confinados en materiales 2D mediante técnicas avanzadas de caracterización permite una comprensión detallada de las dinámicas de la reacción. Esto facilita la optimización del diseño de catalizadores para aplicaciones específicas.
4. **Versatilidad en la Síntesis y Aplicación:** Los SACs pueden ser sintetizados utilizando una variedad de soportes, incluyendo óxidos metálicos, óxidos no metálicos, metales puros, materiales de



carbono, marcos metal-orgánicos, zeolitas y heteropoliácidos, proporcionando una amplia gama de posibilidades para diversas aplicaciones catalíticas.

Por lo tanto, los SACs soportados en materiales 2D no solo son relevantes en estudios teóricos y experimentales de catálisis, sino que también presentan un potencial considerable para aplicaciones prácticas en la industria y la tecnología de catálisis, especialmente en procesos relacionados con la ORR.

## 1.6. Visión General y Alcance.

El objetivo de esta investigación es profundizar en la comprensión de las propiedades catalíticas del grafeno mediante un análisis detallado de sus modificaciones estructurales y electrónicas. Empleando cálculos basados en la teoría del funcional de la densidad, se estudiarán los efectos de diversas modificaciones físicas y químicas en el grafeno. La meta es mejorar tanto la selectividad como el rendimiento catalítico del material, con un enfoque específico en la reacción de reducción de oxígeno.

Desarrollar materiales que sean selectivos tanto para la ruta de los 4 electrones como para la ruta de los 2 electrones sigue siendo un reto significativo. Además, el mecanismo de reacción de la ORR aún no está completamente claro, lo que resalta la necesidad de proponer catalizadores alternativos basados en carbono que puedan ofrecer una mayor eficiencia y selectividad.

En esta investigación, se explorarán las vacancias en una monocapa de grafeno limpio, así como el dopaje con nitrógeno en estas vacancias. Además, se investigará el mecanismo de reacción y la selectividad de la ORR en sitios de catalizadores de un solo átomo, considerando diferentes ambientes químicos y utilizando varios metales de transición. Se aplicará la metodología de Nørskov para obtener una comprensión detallada de la termodinámica a lo largo de la reacción.

Asimismo, se analizará el crecimiento de pequeños clusters en una monocapa de grafeno dopada con nitrógeno para estudiar el impacto del nitrógeno en el crecimiento del cluster. Por último, se evaluará el efecto de electrones adicionales en la selectividad de la reacción sobre una monocapa de grafeno con nitrógeno piridínico.

Este estudio proporcionará una base sólida para el diseño de nuevos materiales catalíticos basados en grafeno, con aplicaciones potenciales en diversos procesos químicos e industriales, así como en dispositivos enfocados en la generación de energía.

## 2. Marco Teórico.

Los electrones y núcleos son partículas que gobiernan las propiedades de la materia, incluyendo átomos, moléculas y materiales. Los electrones no solo mantienen unidos los núcleos en diversos estados, sino que también determinan características como la conductividad eléctrica, propiedades ópticas y magnéticas [72]. La teoría que aborda la interacción de múltiples electrones y núcleos en la materia es un desafío central en la física teórica. La computación ha sido esencial para descubrir nuevos materiales y reacciones químicas, y la ecuación de Schrödinger sirve como punto de partida para describir sistemas atómicos en su estado de mínima energía. En este capítulo, se resumen las teorías y métodos clave utilizados para comprender sistemas atómicos y sus propiedades. Asimismo, la teoría descrita en este capítulo utiliza unidades atómicas.

### 2.1. Ecuación de Schrödinger.

La ecuación de Schrödinger no relativista, independiente en el tiempo, se emplea para determinar el estado de un sistema. En el contexto de cálculos de primeros principios, es adecuado descartar efectos relativistas y considerar únicamente la energía del estado fundamental de los electrones. Esto implica que la energía potencial del sistema permanece constante en el tiempo [73]. La ecuación correspondiente se expresa de la siguiente manera:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (26)$$

Donde:

- $\hat{H}$ , es el operador Hamiltoniano para el sistema compuesto por M núcleos y N electrones.
- $\Psi$ , es la función de onda del sistema, dependiendo de las coordenadas  $x_1, x_2, \dots, x_N$ , donde  $x_i$  se relaciona tanto con la posición de los electrones y los núcleos ( $\vec{r}$ ) como con el espín ( $\alpha$ ) de las partículas.
- $E$ , representa la energía total del sistema.

Al desarrollar este operador Hamiltoniano teniendo en cuenta las contribuciones tanto cinéticas como potenciales a la energía, se deriva la siguiente expresión

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{R_{iA}} \\ & + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \end{aligned} \quad (27)$$

Donde el primer término representa la interacción cinética de los electrones, el segundo término representa la interacción cinética de los núcleos, el tercer término representa la interacción núcleo-electrón, el cuarto término representa la interacción electrón-electrón y el quinto término representa la interacción núcleo-núcleo. En esta expresión,  $\nabla_i^2$  (laplaciano) implica la diferenciación de la posición del i-ésimo electrón y el A-ésimo núcleo con respecto a sus coordenadas de posición. Además:

- $M_A$  representa la masa del núcleo A.

- $Z_A$  y  $Z_B$  denotan el número atómico de los núcleos A y B, respectivamente.
- $r_{ij}$  es la distancia entre el i-ésimo y el j-ésimo electrón.
- $R_{iA}$  es la distancia entre el i-ésimo electrón y el A-ésimo núcleo.
- $R_{AB}$  es la distancia entre los núcleos A y B.

## 2.2. El problema de muchos cuerpos.

En principio, para conocer las propiedades de un sistema, debemos resolver la ecuación de onda que rige su dinámica, que en el caso de sistemas no relativistas se reduce a la ecuación de Schrödinger. Sin embargo, en la práctica, esta tarea se convierte en un desafío formidable. Para ilustrar esto, consideremos que un mol de un sólido contiene aproximadamente  $10^{23}$  electrones, y la función de onda de muchos electrones involucra  $3N$  grados de libertad, lo que resulta en una complejidad computacional inmanejable. Además, la interacción Coulombiana entre los electrones conduce a la correlación de sus movimientos, lo que complica aún más la función de onda de muchos cuerpos. Esta interacción es demasiado fuerte para ser tratada como una perturbación, lo que nos deja en la necesidad de buscar aproximaciones que simplifiquen la ecuación de Schrödinger para permitir soluciones analíticas, manteniendo al mismo tiempo la mayor cantidad posible de significado físico e interpretación.

## 2.3. Aproximación Born-Oppenheimer.

La primera aproximación utilizada es la conocida como la \*\*aproximación de Born-Oppenheimer\*\*, que se fundamenta en la gran diferencia de masas entre los núcleos y los electrones, siendo la masa de los núcleos aproximadamente 1846 veces mayor que la de los electrones ( $1846m_e \approx m_M$ ). Debido a esta notable diferencia de masas, los electrones reaccionan mucho más rápidamente a las variaciones en su entorno que los núcleos. Por lo tanto, se puede asumir que los núcleos permanecen prácticamente inmóviles en comparación con la velocidad con que responden los electrones. Dentro de este marco, la energía cinética de los núcleos se considera insignificante, y el potencial de interacción entre núcleos se asume constante. Como resultado, el Hamiltoniano se puede reformular de la siguiente manera:

$$\hat{H}_{\text{ele}} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \quad (28)$$

Este Hamiltoniano rige la dinámica de N electrones en un potencial generado por M núcleos. La solución de la ecuación de Schrödinger, considerando este Hamiltoniano, proporciona la función de onda electrónica ( $\Psi_{\text{ele}}$ ) junto con su correspondiente energía electrónica ( $E_{\text{ele}}$ ).

$$\hat{H}_{\text{ele}}\Psi_{\text{ele}} = E_{\text{ele}}\Psi_{\text{ele}} \quad (29)$$

Desglosando el Hamiltoniano electrónico, la ecuación se convierte en:

$$(\hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee})\Psi_{\text{ele}} = E_{\text{ele}}\Psi_{\text{ele}} \quad (30)$$

La función de onda electrónica ( $\Psi_{\text{ele}}$ ) ahora describe el comportamiento de los electrones, dependiendo directamente de sus coordenadas y de manera indirecta de las coordenadas de los núcleos. Así, la  $\Psi_{\text{ele}}$  que se obtiene es específica para una configuración particular de iones:

$$\Psi_{\text{ele}} = \Psi_{\text{ele}}(\{r_i; R_A\}) \quad (31)$$

La energía electrónica  $E_{\text{ele}}$  también depende de las coordenadas nucleares:

$$E_{\text{ele}} = E_{\text{ele}}(\{R_A\}) \quad (32)$$

Para obtener la energía total del sistema ( $E_{\text{tot}}$ ), se debe considerar la constante de repulsión entre los núcleos ( $E_{\text{nuc}}$ ). Por lo tanto, la energía total se expresa como:

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{ele}} + E_{\text{nuc}} \quad (33)$$

donde, la expresión para la constante de repulsión entre los núcleos se define de la siguiente manera:

$$E_{\text{nuc}} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \left( \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \right) \quad (34)$$

Con esta descripción, estamos listos para abordar el problema electrónico. Sin embargo, para minimizar la energía en un sistema específico, necesitamos entender cómo cambia la energía con respecto al movimiento de los núcleos. Esto nos permitirá encontrar la configuración de mínima energía. Al analizar la dinámica de los núcleos y considerar que los electrones responden al movimiento de los núcleos, debemos ajustar el Hamiltoniano utilizando valores esperados. Esto se traduce en la siguiente formulación:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{nuc}} = & -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \\ & + \left\langle -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{R_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right\rangle \end{aligned} \quad (35)$$

Sustituyendo los valores esperados electrónicos por  $E_{\text{ele}}(R_A)$ , se obtiene:

$$\hat{H}_{\text{nuc}} = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + E_{\text{ele}}(R_A) \quad (36)$$

De esta manera, al abordar el problema electrónico en un ciclo autoconsistente, podemos generar una superficie de energía potencial en la cual los núcleos pueden moverse. Al aplicar el Hamiltoniano en la ecuación (36) a la ecuación de Schrödinger, las soluciones resultantes describen la rotación, traslación y vibración de los átomos.

La ecuación correspondiente al Hamiltoniano de los núcleos se expresa como:

$$\hat{H}_{\text{nuc}} \Psi_{\text{nuc}} = E_{\text{nuc}} \Psi_{\text{nuc}} \quad (37)$$

Donde  $\Psi_{\text{nuc}} = \Psi_{\text{nuc}}(R_A)$ .

Finalmente, la función de onda total del sistema se compone de la siguiente manera:

$$\Psi(r_i, R_A) = \Psi_{\text{ele}}(r_i, R_A) \Psi_{\text{nuc}}(R_A) \quad (38)$$

En este punto, se establece la base para aproximar una función de onda para el sistema real.

## 2.4. Principio de Exclusión de Pauli.

Como se ha señalado previamente, es esencial destacar que la función de onda del sistema real debe incorporar coordenadas relacionadas tanto con el espín como con la posición ( $\vec{x}_i = \vec{x}(\vec{r}, \alpha)$ ). A pesar de que esta función carece de una interpretación física directa debido a que no es una observable en sí misma, su módulo cuadrado se encuentra directamente vinculado con la densidad de probabilidad que representa la distribución de ocupación electrónica dentro de un volumen específico. La cantidad física subyacente en esta relación es la densidad electrónica ( $\rho$ ), que juega un papel fundamental en la caracterización y comprensión de los sistemas físicos en cuestión.

$$|\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \quad (39)$$

Al considerar a los electrones como partículas indistinguibles, es necesario que se cumpla la siguiente condición:

$$|\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_i, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_N)|^2 = |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_j, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_N)|^2 \quad (40)$$

Esta propiedad se cumple cuando la función de onda es antisimétrica con respecto al intercambio de dos partículas. Es decir, la función de onda cumple con la propiedad de antisimetría en el caso de los electrones:

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_i, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_N) = -\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_j, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_N) \quad (41)$$

Esta antisimetría garantiza que la función de onda cumpla con la estadística de Fermi-Dirac para electrones, que prohíbe la ocupación simultánea de dos electrones en el mismo estado cuántico.

## 2.5. Hartree.

La descripción de la función de onda total de un sistema puede simplificarse al considerarla como un producto de las funciones electrónicas individuales, conocidas como orbitales de espín, en el caso de un sistema no interactuante. En este contexto, el Hamiltoniano total del sistema se formula como la suma de los operadores individuales:

$$\hat{H}_T = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i \quad (42)$$

Cuando aplicamos el Hamiltoniano de la ecuación 42 a la ecuación de Schrödinger, surge una observación esencial: las funciones de onda asociadas a los Hamiltonianos individuales ( $\hat{h}_i$ ) forman una colección fundamental de funciones. Esto implica que la función de onda total del sistema se presenta como un producto de las funciones unielectrónicas ( $\Phi(\vec{x}_i)$ ):

$$\Psi_{PH}(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = \Phi(\vec{x}_1)\Phi(\vec{x}_2) \dots \Phi(\vec{x}_N) \quad (43)$$

Esta ecuación (43) se conoce como Producto de Hartree. El concepto de densidad de probabilidad asociada a un Producto Hartree se manifiesta como el producto de las probabilidades individuales:

$$|\Psi_{PH}(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = |\Phi(\vec{x}_1)|^2 |\Phi(\vec{x}_2)|^2 \dots |\Phi(\vec{x}_N)|^2 \quad (44)$$

Esto nos conduce a un importante resultado: la probabilidad de encontrar un electrón en una posición determinada no está influenciada por la presencia de otros electrones en el sistema. No obstante, debemos tener en cuenta que este modelo no cumple con el principio de indistinguibilidad al asignar orbitales específicos a cada electrón y, por tanto, omite el principio de antisimetría que rige el comportamiento de los electrones en sistemas cuánticos.

## 2.6. Determinante de Slater.

La obtención de una función de onda adecuadamente antisimetrizada implica un proceso metódico de combinación lineal de productos de Hartree. El principio de antisimetría, como se describe en la ecuación 41, se consolida al considerar un sistema compuesto por  $N$  electrones y al emplear  $N$  funciones unieletrónicas como funciones base. La creación de esta función antisimetrizada se simplifica al construir un determinante a partir de una matriz en la que las filas representan los orbitales de espín, mientras que las columnas corresponden al número de electrones presentes. En el caso de un sistema de dos electrones, este determinante se presenta de la siguiente manera:

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \det \begin{bmatrix} \phi_1(\vec{x}_1) & \phi_1(\vec{x}_2) \\ \phi_2(\vec{x}_1) & \phi_2(\vec{x}_2) \end{bmatrix} \quad (45)$$

Este determinante se conoce como el “Determinante de Slater” y se define como:

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(\vec{x}_1)\phi_2(\vec{x}_2) - \phi_1(\vec{x}_2)\phi_2(\vec{x}_1)] \quad (46)$$

Donde  $\frac{1}{\sqrt{2}}$  actúa como un factor de normalización. En el caso de un sistema de  $N$  electrones, es importante destacar que se pueden realizar  $N!$  permutaciones de las funciones base. Por lo tanto, el Determinante de Slater se puede expresar de manera más concisa de la siguiente manera:

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum (-1)^{p_i} P(\phi_1(\vec{x}_1)\phi_2(\vec{x}_2) \dots \phi_N(\vec{x}_N)) \quad (47)$$

En esta expresión,  $P$  representa el operador de permutación entre los índices de los orbitales, y  $p_i$  denota el número de transposiciones necesarias para restaurar el orden natural de la permutación.

Generalizando la expresión 45 para un sistema de  $n$  cuerpos, la matriz que representa el determinante de 46 adopta la siguiente forma:

$$\Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det \begin{bmatrix} \phi_1(\vec{x}_1) & \dots & \phi_1(\vec{x}_n) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_n(\vec{x}_1) & \dots & \phi_n(\vec{x}_n) \end{bmatrix} \quad (48)$$

Es crucial resaltar que cualquier intercambio de filas en 48, que equivale a un intercambio de electrones, resultaría en un determinante nulo. Por lo tanto, la antisimetrización de la función de onda garantiza de manera sólida el cumplimiento del principio de exclusión de Pauli, un pilar fundamental en la mecánica cuántica.

## 2.7. Principio Variacional.

El entendimiento del potencial engendrado por los núcleos estáticos del sistema y la manera de representar la función de onda del sistema de  $N$  electrones nos permite concebir el Hamiltoniano que proporcionará solución al problema de los eigenvalores.

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (49)$$

Dado que el operador  $\hat{H}$  es Hermitiano, sus eigenvalores son reales y sus correspondientes eigenfunciones son ortonormales:

$$\langle\psi_\alpha|\psi_\beta\rangle = \delta_{\alpha\beta} \quad (50)$$

Por lo tanto, el valor esperado de la energía, basado en la ecuación de eigenvalores (49), se expresa como:

$$E[\psi] = \frac{\langle\psi|\hat{\mathcal{H}}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \quad (51)$$

Es relevante notar que el eigenvalor  $E[\psi]$  es una función de  $\psi$ . Cada eigenfunción que cumple con la ecuación de eigenvalores corresponde a un valor de energía, el cual puede ser mayor o igual al estado fundamental del sistema,  $E_0$ . Para minimizar el funcional de energía, es imperativo encontrar la función de onda asociada al estado fundamental dentro de la familia de soluciones:

$$E_0 = \min_{\psi} E[\psi] \quad (52)$$

Las soluciones dentro de esta familia constituyen una base completa, lo que significa que cualquier función que satisfaga la ecuación (49) puede ser representada como una combinación lineal de estas soluciones:

$$\psi = \sum_k C_k |\psi_k\rangle \quad (53)$$

Donde  $C_k$  denota los coeficientes de expansión. Dado que el valor esperado  $\langle\psi|\hat{\mathcal{H}}|\psi\rangle$  depende de estos parámetros, y que la base de funciones unielectrónicas es inmutable, la energía se calcula de la siguiente manera:

$$E = \frac{\langle\psi|\hat{\mathcal{H}}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \quad (54)$$

$$E = \frac{\sum_k |C_k|^2 E_k}{\sum_k |C_k|^2} \quad (55)$$

En consecuencia, la función de onda que mejor se aproxime al estado fundamental ofrecerá la mejor estimación de la energía  $E_0$ . Los  $k$  eigenvalores correspondientes a las energías  $E_k$  están ordenados de tal manera que  $E_0 \leq E_1 \leq \dots \leq E_k$ .

$$\delta E[\psi] = 0 \quad (56)$$

Por lo tanto, cuando se satisface la ecuación (56), también se satisface la ecuación de Schrödinger y viceversa. Para asegurar la normalización de la función de prueba en el problema de minimización,

se emplea el método de multiplicadores de Lagrange. La restricción se manifiesta en la condición de normalización  $\langle\psi|\psi\rangle = 1$ , mientras que la optimización se aplica al valor esperado proporcionado por  $\psi(\vec{r}, \alpha)$ , es decir,  $\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle$ . Finalmente, el multiplicador de Lagrange  $E$  describe la energía del sistema multielectrónico. Al sustituirlo en la ecuación (56) mediante el funcional  $E[\psi]$ , obtenemos:

$$\delta[\langle\psi|\hat{\mathcal{H}}|\psi\rangle - E\langle\psi|\psi\rangle] = 0 \quad (57)$$

Una vez que conocemos la función de onda asociada al estado fundamental, podemos describir todas sus propiedades. El proceso de optimización demuestra que la energía es un funcional de la función de onda, que a su vez depende del número de electrones y del potencial generado por los núcleos estáticos:

$$E[\psi] \Rightarrow \psi[n, (V_{\text{ext}})] \quad (58)$$

## 2.8. Aproximación de Hartree-Fock.

En secciones anteriores, se ha establecido la necesidad de adherirse al principio de antisimetría en la construcción de la función de onda. Inicialmente, se considera al sistema electrónico como no interactuante; sin embargo, se plantea la posibilidad de incorporar el efecto de la repulsión electrónica promediada mediante la introducción de un potencial ficticio diseñado para capturar su presencia. Este enfoque es fundamental en la formulación de la aproximación de Hartree-Fock, que se basa en la utilización de una función de onda antisimetrizada.

La derivación de las ecuaciones de Hartree-Fock (HF) se lleva a cabo mediante la aplicación del principio variacional. La función de onda del estado base ( $E_0[\phi_0]$ ) se construye como un determinante de Slater formado a partir de orbitales de espín unielectrónico ( $\phi_i(\vec{x}_i)$ ):

$$|\psi_0\rangle = |\phi_1(\vec{x}_1)\phi_2(\vec{x}_2) \dots \phi_N(\vec{x}_N)\rangle \quad (59)$$

El conjunto de orbitales de espín de menor energía minimiza la función de onda bajo la restricción de ortonormalidad, mediante multiplicadores de Lagrange:

$$\frac{\delta}{\delta\phi_\alpha^*(\vec{x}_\alpha)} = \left[ \langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle - \sum_{i=1}^N \epsilon_i \int d\vec{x}_\beta \phi_i^*(\vec{x}_\beta)\phi_i(\vec{x}_\beta) \right] = 0 \quad (60)$$

De esta manera, el método variacional facilita la minimización de la energía respecto a la elección de los orbitales de espín. A cada orbital de espín se le asocia una ecuación de tipo Schrödinger que resulta en un conjunto de orbitales de espín ortonormales  $\phi_i$  con sus respectivas energías  $E_i$ .

La función de onda antisimetrizada de Hartree-Fock (HF) para los orbitales de espín se expresa como:

$$\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum (-1)^{pi} P \phi_1(\vec{x}_1)\phi_2(\vec{x}_2) \dots \phi_n(\vec{x}_n) \quad (61)$$

Donde  $p$  es la paridad de la permutación  $P$  y  $N!$  representa el factorial de  $n$ . Para la descripción de sistemas de muchos cuerpos, se utiliza el Hamiltoniano electrónico de muchos cuerpos  $\hat{H}_{\text{MC}}$  que se define como:



$$\hat{H}_{\text{MC}} = \underbrace{\sum_i^N \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{\text{ne}}(\vec{x}_i) \right)}_{\text{unielectrónico}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{\text{ee}}(\vec{x}_i, \vec{x}_j)}_{\text{multielectrónico}} \quad (62)$$

El valor esperado de la energía es:

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \frac{1}{N!} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} (-1)^{\alpha_i} (-1)^{\beta_i} \alpha \beta \int d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_N \phi_{\alpha_1}^*(\vec{x}_1), \dots, \phi_{\alpha_N}^*(\vec{x}_N) \left[ \sum_{i=1}^N \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{\text{ne}}(\vec{x}_i) \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{\text{ee}}(\vec{x}_i, \vec{x}_j) \right] \phi_{\beta_1}(\vec{x}_1) \dots \phi_{\beta_N}(\vec{x}_N) \quad (63)$$

Los índices  $\alpha$  y  $\beta$  corresponden a los operadores de permutación entre orbitales, y  $\alpha_i$  y  $\beta_i$  indican el número de transposiciones necesarias para restaurar el orden original de la permutación. Después de desarrollar el Hamiltoniano previamente mencionado ( $\hat{H}_{\text{MC}}$ ), se obtienen los términos unielectrónicos, junto con la aparición de dos términos adicionales:

$$\begin{aligned} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle &= \sum_i^n \int d\vec{x}_{\alpha} \phi_i^*(\vec{x}_{\alpha}) \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{\text{ne}}(\vec{x}_{\alpha}) \right] \phi_i(\vec{x}_{\alpha}) \\ &+ \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \left[ \int d\vec{x}_{\alpha} d\vec{x}_{\beta} V_{\text{ee}}(\vec{x}_{\alpha}, \vec{x}_{\beta}) \phi_i^*(\vec{x}_{\alpha}) \phi_j^*(\vec{x}_{\beta}) \phi_i(\vec{x}_{\alpha}) \phi_j(\vec{x}_{\beta}) \right]}_{J_{i,j}=\text{Coulomb}} \\ &- \underbrace{\int d\vec{x}_{\alpha} d\vec{x}_{\beta} V_{\text{ee}}(\vec{x}_{\alpha}, \vec{x}_{\beta}) \phi_i^*(\vec{x}_{\alpha}) \phi_j^*(\vec{x}_{\beta}) \phi_i(\vec{x}_{\beta}) \phi_j(\vec{x}_{\alpha})}_{K_{i,j}=\text{Intercambio}} \end{aligned} \quad (64)$$

Utilizando multiplicadores de Lagrange, se obtienen los valores  $E_i$  que minimizan la energía de los orbitales de espín, los cuales, a su vez, forman la base para la construcción de la función de onda de Hartree-Fock (HF) del estado fundamental. La optimización se lleva a cabo con respecto a la función arbitraria  $\phi_{\alpha}^*(\vec{x}_{\alpha})$ , que representa una estimación inicial de la función de onda.

La optimización se expresa mediante la ecuación:

$$\frac{\delta}{\delta \phi_{\alpha}^*(\vec{x}_{\alpha})} = \left[ \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle - \sum_{i=1}^n \epsilon_i \int d\vec{x}_{\beta} \phi_i^*(\vec{x}_{\beta}) \phi_i(\vec{x}_{\beta}) \right] = 0 \quad (65)$$

Para derivar la ecuación de Hartree-Fock (HF), se emplea la expresión (64) dentro de la ecuación (65), lo que resulta en:

$$\left[ \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{\text{ne}}(\vec{x}_{\alpha}) \right) + \underbrace{\sum_{j \neq \alpha} \int d\vec{x}_{\beta} V_{\text{ee}}(\vec{x}_{\alpha}, \vec{x}_{\beta}) \phi_j^*(\vec{x}_{\beta}) \phi_j(\vec{x}_{\beta})}_{J_{j,\alpha}} \right] \phi_{\alpha}(\vec{x}_{\alpha})$$

$$-\underbrace{\sum_{j \neq \alpha} \int d\vec{x}_\beta V_{ee}(\vec{x}_\alpha, \vec{x}_\beta) \phi_j^*(\vec{x}_\beta) \phi_j(\vec{x}_\alpha) \phi_\alpha(\vec{x}_\beta)}_{K_{j,\alpha}} = \epsilon_\alpha \phi_\alpha(\vec{x}_\alpha) \quad (66)$$

De esta manera, para cada uno de los orbitales de espín, se realiza un cálculo de la interacción promedio entre cada electrón y los demás electrones en el sistema. Los términos adicionales que surgieron naturalmente en la expresión (64) al emplear un determinante de Slater representan la interacción de Coulomb entre el orbital de espín  $\phi_\alpha(\vec{x}_\alpha)$  y los demás electrones, junto con una corrección debida al potencial de intercambio de Hartree-Fock ( $V_{HF}$ ).

## 2.9. Densidad Electrónica.

En el ámbito de la construcción de funciones de onda para sistemas reales, se plantea un desafío significativo debido a la necesidad de considerar múltiples grados de libertad correspondientes a cada electrón en el sistema. Esto implica la consideración de variables tales como la posición ( $\vec{r}$ ) y el espín ( $\alpha$ ) de cada electrón, lo que aumenta considerablemente la complejidad del problema. No obstante, es importante destacar que toda la información contenida en una función de onda de este tipo puede ser plenamente representada mediante la densidad electrónica.

La densidad electrónica, representada como  $n_0(\vec{r}, \alpha)$ , es una función escalar que depende exclusivamente de tres coordenadas espaciales ( $\vec{r}$ ) y del espín ( $\alpha$ ) de los electrones en el sistema. Esta función contiene información esencial sobre las posiciones de los núcleos atómicos ( $\vec{R}$ ), sus cargas atómicas correspondientes ( $Z$ ) y el número total de electrones ( $N$ ) en el sistema. En otras palabras, la densidad electrónica proporciona una descripción efectiva de la estructura electrónica y atómica del sistema, a pesar de la complejidad asociada con la formulación de la función de onda correspondiente.

La densidad electrónica se expresa matemáticamente de la siguiente manera:

$$n_0(\vec{r}, \alpha) = |\Psi(\vec{r}_1, \alpha_1, \vec{r}_2, \alpha_2, \dots, \vec{r}_N, \alpha_N)|^2 \quad (67)$$

Donde  $\Psi$  representa la función de onda del sistema que describe la distribución de los electrones en función de sus coordenadas espaciales ( $\vec{r}_i$ ) y sus espines ( $\alpha_i$ ).

## 2.10. Teoría del Funcional de la densidad.

En la década de los años 60, se establecieron los fundamentos de la formulación moderna de la Teoría de la Densidad Electrónica (DFT por sus siglas en inglés). El primer artículo, publicado por Hohenberg y Kohn en 1964, estableció dos teoremas de existencia en los cuales la densidad electrónica se empleaba como la variable fundamental para determinar las propiedades de sistemas cuánticos de muchos cuerpos. Además, en 1965, Kohn y Sham publicaron un segundo artículo en el que presentaban una metodología para calcular la densidad del estado base.

En la formulación de la DFT, los términos en un Hamiltoniano universal de muchos cuerpos se pueden clasificar como independientes y dependientes del sistema, lo que permite expresar la energía en función de la densidad electrónica de la siguiente manera:

$$\hat{H} = \underbrace{\sum_{i=1}^N -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_{i<j}^N V_{ee}}_{F[n(\vec{r})]=universal} + \underbrace{\sum_{i=1}^N V_{ext}}_{dependiente} \quad (68)$$

Donde  $V_{ext}$  representa el potencial externo de interacción entre el electrón y el conjunto de núcleos, que es específico para el sistema de estudio y se asocia a un potencial único. Este potencial se puede expresar en función de la densidad como una suma de términos que representan la interacción de cada electrón con el potencial.

$$\langle \psi | \sum_i^N V_{ne_i}(\vec{r}_i) | \psi \rangle = \int d\vec{r} n(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) \quad (69)$$

Los términos universales también se pueden expresar en función de la densidad electrónica para obtener el siguiente funcional  $F[n(\vec{r})]$ :

$$F[n(\vec{r})] = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \langle \psi | (\hat{T}_e + \hat{V}_{ee}) | \psi \rangle \quad (70)$$

El término de interacción electrón-electrón  $\hat{V}_{ee}$  contiene dos contribuciones, donde la primera representa una interacción de campo promedio y la segunda un término no clásico.

$$V_{ee} = \underbrace{\frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}'}_{V_H} + E_{CI} \quad (71)$$

El término de campo promedio, o interacción de Hartree ( $V_H$ ), incluye un término de auto-interacción electrónica, mientras que el término no clásico denominado energía de correlación e intercambio ( $E_{CI}$ ) comprende todas las interacciones no consideradas por  $V_H$ .

El funcional completo de la energía, dado por la densidad electrónica (funcional de Hohenberg y Kohn), se expresa como:

$$E[n(\vec{r})] = F[n(\vec{r})] + \int d\vec{r} n(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) \quad (72)$$

$$E[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{CI} + \int d\vec{r} n(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) \quad (73)$$

Es importante destacar que, aunque este funcional es exacto en su formulación, la falta de conocimiento sobre la forma exacta del término que representa el intercambio y la correlación conduce a una aproximación en el cálculo de la energía del estado base.

El Hamiltoniano de este funcional puede expresarse de la siguiente manera para demostrar el primer teorema de Hohenberg y Kohn por reductio ad absurdum:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{\text{ext}} \quad (74)$$

Supongamos que dos potenciales externos diferentes,  $V_1 \neq V_2$ , se asocian a una misma densidad  $n(\vec{r})$  con funciones de onda  $\psi_1$  y  $\psi_2$ , y energías del estado base  $E_0^1$  y  $E_0^2$ , respectivamente. Se observa que la única diferencia entre sus respectivos Hamiltonianos radica en el potencial externo.

$$\begin{aligned} E_0^1 < \langle \psi_2 | \hat{H}_1 | \psi_2 \rangle &= \langle \psi_2 | \hat{H}_1 | \psi_2 \rangle + \langle \psi_2 | \hat{H}_2 - \hat{H}_1 | \psi_2 \rangle \\ &= \langle \psi_2 | \hat{H}_2 | \psi_2 \rangle + \langle \psi_2 | \hat{H}_1 - \hat{H}_2 | \psi_2 \rangle \\ &= E_0^2 + \langle \psi_2 | V_1 - V_2 | \psi_2 \rangle \\ &= E_0^2 + \int d\vec{r} n(\vec{r}) (V_1 - V_2) \end{aligned} \quad (75)$$

De manera análoga, al intercambiar los índices para  $E_0^2$  se obtiene:

$$E_0^2 < \langle \psi_1 | \hat{H}_2 | \psi_1 \rangle = E_0^1 + \int d\vec{r} n(\vec{r}) (V_2 - V_1) \quad (76)$$

Al sumar estas dos ecuaciones, se obtiene:

$$E_0^1 + E_0^2 < E_0^2 + E_0^1 \quad (77)$$

Lo que demuestra que una densidad electrónica está única y exclusivamente asociada a un potencial, el cual, a su vez, se asocia a un Hamiltoniano y, por lo tanto, a un estado de energía.

**Teorema I:** La energía del estado base de la ecuación de Schrödinger es un funcional único de la densidad electrónica.

El segundo teorema de Hohenberg y Kohn establece que al obtener un funcional en el cual todos los términos del Hamiltoniano dependen de la densidad electrónica, es posible determinar la energía del estado base mediante un cálculo variacional:

**Teorema II:** La densidad electrónica que minimiza la energía del estado base de la función de onda del sistema es la densidad del estado base que corresponde a la solución de la ecuación de Schrödinger.

$$E_0 = \text{mín } E[n(\vec{r})] \quad (78)$$

Sin embargo, es importante destacar que las pruebas de existencia de los teoremas no proporcionan orientación ni información sobre la construcción precisa de dicho funcional.

## 2.11. Ecuaciones de Kohn-Sham.

La aproximación de Kohn-Sham se basa en la idea de simplificar la descripción de sistemas multieletrónicos interactuantes al reemplazarlos por un sistema auxiliar ficticio no interactuante que comparte la misma densidad electrónica en su estado fundamental. Este enfoque se conoce como el ‘ansatz de kh’ y se apoya en dos suposiciones esenciales:

**1. Representación de la densidad:** Se asume que la densidad electrónica exacta del sistema, denotada como  $n_0(\vec{r})$ , puede ser representada por la densidad de electrones de un sistema no interactuante,  $n_0^{(\text{no interactuante})}(\vec{r})$ , lo que implica una relación de ‘representatividad’ entre ambas densidades. Matemáticamente, esto se expresa como:

$$n_0(\vec{r}) = n_0^{(\text{no interactuante})}(\vec{r})$$

**2. Hamiltoniano monoeléctrico y potencial efectivo:** Dado que esta aproximación se centra en electrones independientes, el Hamiltoniano monoeléctrico del sistema incluye términos universales y un potencial efectivo,  $V_{\text{eff}}$  o potencial de Kohn-Sham  $V_{\text{KS}}$ , que actúa sobre cada electrón. Este potencial efectivo es crucial para lograr que los orbitales de Kohn-Sham se ajusten a la densidad real del sistema interactuante.

La clave de esta aproximación radica en la obtención de las funciones de onda individuales  $\psi_i(\vec{x})$  (donde  $\vec{x} = (\vec{r}, \alpha)$  incluye coordenadas de posición y espín) para luego construir una densidad de KS  $n_{\text{KS}}(\vec{r})$  que minimice el funcional de energía total  $E[n(\vec{r})]$ .

La densidad de KS  $n_{\text{KS}}(\vec{r})$  se define como:

$$n_{\text{KS}}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{x})|^2 \quad (79)$$

Donde  $N$  es el número de electrones en el sistema.

El funcional de energía total  $E[n(\vec{r})]$  se compone de varias contribuciones, que incluyen la energía cinética, la interacción electrón-electrón, y la interacción con el potencial externo. Además, se considera la interacción entre densidades electrónicas en diferentes puntos del espacio mediante el término  $\frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|}$ . Matemáticamente, esto se expresa como:

$$\begin{aligned} E[n(\vec{r})] &= T[n(\vec{r})] + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \\ &+ E_{\text{CI}}[n(\vec{r})] + \int d\vec{r}n(\vec{r})V_{\text{ext}}(\vec{r})d\vec{r} \end{aligned} \quad (80)$$

Para optimizar este funcional de energía total, se utiliza el método de los multiplicadores de Lagrange, bajo la restricción de que el número total de electrones en el sistema se mantiene constante, es decir,  $\int n(\vec{r})d\vec{r} = N$ . Esto da lugar a las ecuaciones de Kohn-Sham, que se obtienen al hacer igual a cero la variación funcional del funcional de energía con respecto a la densidad  $n(\vec{r})$ :

$$\frac{\delta}{\delta n(\vec{r})} \left[ E[n(\vec{r})] - \mu \left( \int n(\vec{r})d\vec{r} - N \right) \right] = 0 \quad (81)$$

Donde el multiplicador de Lagrange  $\mu$  se define como:

$$\mu = \frac{\delta T[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} + V_H(\vec{r}) + \frac{\delta E_{\text{CI}}}{\delta n(\vec{r})} + V_{\text{ext}}(\vec{r}) \quad (82)$$

En el contexto del sistema auxiliar no interactuante bajo un potencial efectivo  $V_{\text{eff}}$  que emula el potencial del sistema real (potencial de KS  $V_{\text{KS}}$ ), se define el siguiente funcional de energía:

$$E[n(\vec{r})] = T'[n(\vec{r})] + \int d\vec{r} n(\vec{r}) V_{\text{eff}}(\vec{r}) \quad (83)$$

Su minimización se realiza también bajo la restricción de conservar el número de electrones:

$$\int d\vec{r} n(\vec{r}) = N \quad (84)$$

Donde el multiplicador de Lagrange  $\mu$  para el sistema no interactuante se define como:

$$\mu = \frac{\delta T'[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \quad (85)$$

Al igualar los multiplicadores en (82) y (85) para ambos sistemas, se obtiene:

$$\underbrace{\frac{\delta T[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} - \frac{\delta T'[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})}}_{V_{\text{CI}}} + \frac{\delta E_{\text{CI}}}{\delta n(\vec{r})} + V_{\text{H}}(\vec{r}) + V_{\text{ext}}(\vec{r}) = V_{\text{eff}}(\vec{r}) \quad (86)$$

Donde los primeros dos términos de la izquierda representan la diferencia en la energía cinética entre el sistema interactuante y el no interactuante, seguido del potencial de intercambio y correlación.

Estos tres términos se agrupan en un nuevo potencial llamado potencial de correlación e intercambio ( $V_{\text{CI}}$ ). Luego, se incorporan el potencial de Hartree ( $V_{\text{H}}$ ) y el potencial externo ( $V_{\text{ext}}$ ). Por lo tanto, el potencial efectivo se expresa como:

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = V_{\text{CI}}(\vec{r}) + V_{\text{H}}(\vec{r}) + V_{\text{ext}}(\vec{r}) \quad (87)$$

se define el siguiente Hamiltoniano efectivo:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r})$$

Este Hamiltoniano se utiliza para obtener las funciones de onda de cada electrón en el sistema ficticio. La ecuación de eigenvalores con el uso de este  $\hat{H}$  se conoce como la ecuación de Kohn-Sham:

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 \psi_i(\vec{r}) + V_{\text{CI}}(\vec{r}) + V_{\text{H}}(\vec{r}) + V_{\text{ext}}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (88)$$

Una vez obtenidas las funciones individuales, se construye una nueva densidad de KS utilizando la ecuación (79). Con la densidad resultante, se resuelven de manera autoconsistente las funciones de onda independientes, ya que los términos en  $V_{\text{eff}}$  dependen de la densidad. Las ecuaciones de Kohn-Sham se pueden resolver de forma exacta si se conoce la forma exacta de la energía de correlación e intercambio ( $E_{\text{CI}}$ ).

## 2.12. Energía de Correlación e Intercambio.

Desde la introducción de la teoría de Kohn-Sham, se ha invertido un considerable esfuerzo en desarrollar funcionales precisos de intercambio y correlación, abreviados como  $E_{\text{CI}}[n]$ , con el fin de resolver las ecuaciones de Kohn-Sham.

Como resultado de estos esfuerzos, en la actualidad, contamos con una variedad de funcionales aproximados a nuestra disposición. En este contexto, examinamos detenidamente el funcional más

básico, que se conoce como la Aproximación de Densidad Local a la Teoría del Funcional de Densidad (Ceperley y Alder, 1980; Perdew y Zunger, 1981). Para presentar este funcional, resulta beneficioso explorar la energía de intercambio y correlación de un sistema extremadamente simple, el gas electrónico homogéneo. Este sistema guarda estrecha relación con el conocido 'gas de electrones libres' que se aborda en los cursos introductorios de física del estado sólido (Kittel, 1976). En este último, un gas de electrones se encuentra confinado dentro de una caja, y se asume que el potencial de los núcleos es constante. Sin embargo, el modelo del gas electrónico homogéneo se complica adicionalmente al considerar la repulsión de Coulomb entre los electrones. En el caso del gas electrónico homogéneo, es factible calcular la energía de intercambio de manera precisa y determinar la energía de correlación mediante el uso de técnicas numéricas. Las secciones posteriores se dedican a explorar en detalle estos dos aspectos fundamentales.

### 2.13. Aproximación de la Densidad Local.

Dentro de la teoría de Kohn y Sham, se plantea que los sólidos pueden aproximarse como un límite de un gas de electrones homogéneo (GEH), donde los efectos de correlación e intercambio se pueden tratar localmente. La Aproximación de la Densidad Local (LDA) se basa en la idea de que la densidad electrónica del sistema es similar a la de un gas homogéneo de electrones con densidad  $\rho$ , manteniendo una densidad constante en cada punto  $\vec{r}$ . La energía de correlación e intercambio ( $E_{CI}^{GEH}$ ) se calcula como una integral sobre todo el espacio de la energía de correlación e intercambio por electrón, dada por la expresión:

$$E_{CI}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) E_{CI}^{GEH}(\rho(\vec{r})) \quad (89)$$

En el caso de LDA, las contribuciones a la correlación e intercambio pueden desacoplarse, de manera que:

$$E_{CI}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = E_C(\rho(\vec{r})) + E_X(\rho(\vec{r})) \quad (90)$$

La contribución de intercambio ( $E_X$ ) se ha determinado exactamente mediante cálculos de Monte Carlo como  $E_X(\rho(\vec{r})) = -\frac{3}{4}(\pi^3)^{1/3}$ , mientras que para la correlación ( $E_C$ ) se puede obtener una solución analítica a partir de la interpolación de dicho valor.

### 2.14. Aproximación del gradiente generalizado.

La Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA) postula que la energía de correlación e intercambio ( $E_{CI}$ ) puede expresarse como la energía planteada por LDA, complementada con una corrección dependiente del gradiente de la densidad:

$$E_{GGA}(\vec{r}) = E_{LDA}(\vec{r}) + \int d\vec{r} F_{CI}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) \quad (91)$$

Donde  $F_{CI}(\rho(\vec{r}))$  representa un factor de parametrización analítico que, según las variaciones en el gradiente, se asocia con un miembro específico de la familia de funcionales GGA. En comparación con LDA, GGA proporciona una descripción mejorada de energías totales, energías de atomización, barreras energéticas, geometrías estructurales y enlaces químicos (Perdew et al., 1996).

## 2.15. Funciones base.

En el contexto de la investigación en sólidos, es fundamental reconocer que un sólido se caracteriza como un sistema multielectrónico. Cuando se modela como un arreglo ideal con una estructura periódica infinita, es crucial considerar el potencial efectivo que cada partícula experimenta, el cual refleja la subyacente periodicidad de la red cristalina. Bajo la aproximación de electrones independientes sometidos a un potencial periódico, donde las ecuaciones de Kohn-Sham (KS) representan un caso especial, se establece que las funciones de onda unielectrónicas adquieren una forma que combina una onda plana con una función que incorpora la periodicidad de la red cristalina, como se planteó por Ashcroft y Mermin en 1976. Este enfoque resulta esencial para comprender las propiedades electrónicas de los sólidos.

La función de onda unielectrónica se representa como:

$$\psi_i(\vec{r}) = \exp^{i(\vec{k} \cdot \vec{r})} U_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (92)$$

- $\psi_i(\vec{r})$  es la función de onda unielectrónica.
- $\vec{r}$  denota la posición en el espacio.
- $\vec{k}$  representa el vector de onda.
- $U_{n\vec{k}}(\vec{r})$  es una función que describe la periodicidad de la red cristalina.

En donde, la función periódica  $U_{n\vec{k}}(\vec{r})$ , que representa el potencial de la red cristalina, exhibe invariancia traslacional y satisface la relación:

$$U_{n\vec{k}}(\vec{r}) = U_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) \quad (93)$$

Donde  $\vec{R}$  es un vector de traslación. Esta invariancia traslacional implica que el potencial puede expresarse como una suma de ondas planas, cuyos vectores de onda están asociados con los vectores de la red recíproca ( $\vec{G}$ ). Por lo tanto, el potencial se puede representar de la siguiente manera:

$$U_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{n,\vec{G}} \exp^{i(\vec{G} \cdot \vec{r})} \quad (94)$$

A partir de las ecuaciones (92) y (93), podemos obtener las funciones de base que describen las funciones de onda unielectrónicas. La función de onda unielectrónica  $\psi_i(\vec{r})$  se expresa de la siguiente manera:

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{i,\vec{G}} \exp(i(\vec{G} + \vec{k}) \cdot \vec{r}) \quad (95)$$

- $\psi_i(\vec{r})$  es la función de onda unielectrónica.
- $\vec{r}$  es la posición en el espacio.
- $\vec{G}$  son los vectores del espacio recíproco.
- $c_{i,\vec{G}}$  son coeficientes que dependen de la estructura de la red y del estado electrónico en consideración.



- $\vec{k}$  representa el vector de onda asociado al estado electrónico específico.

Esta representación en términos de ondas planas facilita el análisis de las propiedades electrónicas de los sólidos cristalinos, como en la teoría de bandas.

## 2.16. Base de ondas planas.

La expansión de las funciones base como ondas planas es, en principio, infinita, ya que cada función unielectrónica se extiende a lo largo de todo el sólido. No obstante, es práctico considerar principalmente los términos con menor energía cinética ( $E_K$ ), que está definida por la expresión:

$$E_K = \frac{\hbar^2 |\vec{G} + \vec{k}|^2}{2m} \quad (96)$$

Por lo tanto, es posible truncar la base al establecer un parámetro de energía de corte ( $E_c$ ). En consecuencia, la base inicialmente infinita se reemplaza por un conjunto finito de funciones base cuya energía cinética es inferior al valor del parámetro de energía de corte ( $E_c$ ). Este enfoque de truncar la base es una práctica común en la teoría de bandas y simplifica significativamente los cálculos al centrarse en los estados electrónicos más relevantes para describir las propiedades de los sólidos cristalinos.

## 2.17. Espacio Recíproco.

El espacio recíproco, denotado como  $\mathbf{k}$ , es el espacio de los vectores de onda. En contraste con el espacio real, donde las posiciones de las partículas son representadas por coordenadas cartesianas, el espacio recíproco se relaciona con las propiedades de las ondas y las simetrías del cristal. En sistemas periódicos, como sólidos cristalinos, el espacio recíproco es esencial para describir las propiedades electrónicas.

La relación fundamental entre el espacio real y el espacio recíproco se establece a través de la transformada de Fourier, que se expresa como:

$$\tilde{f}(\mathbf{k}) = \int f(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (97)$$

donde  $\tilde{f}(\mathbf{k})$  representa la función en el espacio recíproco,  $f(\mathbf{r})$  es la función en el espacio real, y  $\mathbf{k}$  es el vector de onda.

## 2.18. La Densidad Electrónica en el Espacio Recíproco

La densidad electrónica, representada por  $\rho(\mathbf{r})$ , es un concepto central en la DFT. Sin embargo, también podemos considerar la densidad electrónica en el espacio recíproco,  $\rho(\mathbf{k})$ , que se define como:

$$\rho(\mathbf{k}) = \int \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (98)$$

La densidad electrónica en el espacio recíproco proporciona información valiosa sobre las propiedades de los electrones en términos de sus vectores de onda y se utiliza en cálculos de DFT para abordar propiedades electrónicas de sistemas periódicos.

## 2.19. Pseudopotenciales.

En la teoría funcional de la densidad, uno de los conceptos clave es el uso de pseudopotenciales. Estos son una herramienta esencial para simplificar los cálculos electrónicos en sistemas atómicos y sólidos al reemplazar el potencial nuclear de los electrones de valencia en regiones cercanas al núcleo. El objetivo de los pseudopotenciales es reducir la complejidad computacional de los cálculos DFT, manteniendo al mismo tiempo una precisión razonable.

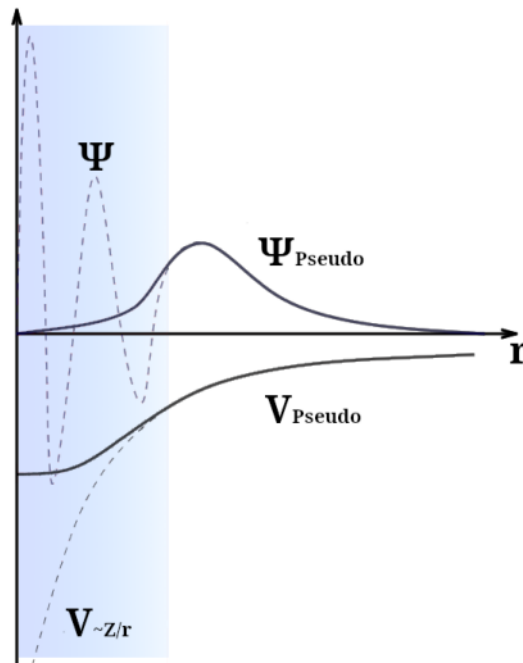


Figura 8: Se muestra de forma esquemática cómo se construyen la pseudo-función de onda atómica  $\Psi_{Pseudo}$  y el pseudo-potencial atómico  $V_{Pseudo}$ , partiendo de la función de onda de valencia  $\Psi$  y el potencial de Coulomb del núcleo  $V$ . El área correspondiente al núcleo, donde la función de onda se iguala con la pseudo-función de onda, se indica en color azul.

El potencial efectivo que siente un electrón en un átomo o sólido se compone de dos partes: el potencial nuclear, que es extremadamente fuerte cerca del núcleo, y el potencial de interacción electrón-electrón. El potencial nuclear es responsable de las fuerzas centrales que mantienen a los electrones en órbita alrededor del núcleo.

Sin embargo, en la DFT, se necesita describir los electrones de valencia y sus interacciones sin tener que considerar la complicada estructura del potencial nuclear en la región cercana al núcleo. Aquí es donde entran en juego los pseudopotenciales. Los pseudopotenciales son potenciales efectivos

que se utilizan para sustituir el potencial nuclear en regiones cercanas al núcleo (ver Figura 8). Estos potenciales se eligen de manera que simplifiquen el problema, permitiendo cálculos más eficientes sin sacrificar la precisión de los resultados. La forma general de un pseudopotencial se puede expresar como:

$$\hat{V}_{\text{pseudo}} = \hat{T} + \hat{V}_{\text{local}} + \hat{V}_{\text{no-local}} \quad (99)$$

Donde:

- $\hat{T}$  es el operador cinético que describe el comportamiento cinético de los electrones de valencia.
- $\hat{V}_{\text{local}}$  es el término local que representa la interacción efectiva entre los electrones de valencia y el núcleo.
- $\hat{V}_{\text{no-local}}$  es el término no local que tiene en cuenta las interacciones no locales de los electrones.

## 2.20. Construcción de Pseudopotenciales.

La construcción de pseudopotenciales es un proceso crítico en la DFT. Los pseudopotenciales se diseñan de manera que reproduzcan adecuadamente el comportamiento de los electrones de valencia sin tener en cuenta los electrones más internos, que están muy localizados cerca del núcleo. Esto se logra mediante técnicas de construcción y ajuste que dependen del tipo de átomo o elemento en consideración.

Un pseudopotencial típico se compone de dos partes: el operador cinético y el operador potencial. El operador cinético se encarga de describir el comportamiento cinético de los electrones de valencia, mientras que el operador potencial modela la interacción efectiva entre los electrones de valencia y el potencial nuclear efectivo.

Los pseudopotenciales pueden ser ultrasuaves, suaves o duros, dependiendo de su capacidad para describir el comportamiento de los electrones en diferentes regiones del espacio. La elección del tipo de pseudopotencial depende de la aplicación específica y la precisión requerida.

La forma general de un pseudopotencial ultrasuave se puede expresar como:

$$\hat{V}_{\text{pseudo, US}} = \sum_{\ell=0}^{\ell_{\text{max}}} \sum_{m=-\ell}^{\ell} |Y_{\ell}^m\rangle V_{\ell}(r) \langle Y_{\ell}^m| \quad (100)$$

Donde:

- $|Y_{\ell}^m\rangle$  son los armónicos esféricos.
- $V_{\ell}(r)$  es el potencial ultrasuave para el canal angular  $\ell$ .

## 2.21. Tipos de Pseudopotenciales.

Es relevante enfatizar que existe una amplia variedad de pseudopotenciales, de entre los cuales destacan algunos debido a su uso extendido y reconocimiento en la comunidad científica. Estos pseudopotenciales son esenciales para una amplia gama de aplicaciones en la investigación, particularmente en cálculos de estructura electrónica, y se han convertido en herramientas fundamentales para afrontar desafíos de gran complejidad y lograr alta precisión en el estudio de los materiales.

## 2.22. Pseudopotenciales PAW (Projector Augmented-Wave).

Los pseudopotenciales PAW son conocidos por su alta precisión y capacidad para describir con precisión las funciones de onda electrónicas en la región cercana a los núcleos atómicos. Estos pseudopotenciales se basan en el concepto de proyectores que permiten un mapeo preciso de las funciones de onda electrónicas en la región del núcleo. Esto es esencial para describir con precisión la química en sistemas que involucran electrones fuertemente ligados, como los átomos de transición. Los pseudopotenciales PAW conservan la carga electrónica total en la región cercana al núcleo, lo que garantiza que la densidad electrónica sea adecuadamente representada. Además, son versátiles y se pueden adaptar a diferentes elementos químicos, lo que los hace aplicables a una amplia variedad de sistemas. A pesar de su alta precisión, los pseudopotenciales PAW son relativamente eficientes en términos de recursos computacionales, lo que los hace prácticos para cálculos en sistemas más grandes y complejos.

## 2.23. Pseudopotenciales Conservadores de la Norma (Norm-Conserving).

Los pseudopotenciales norm-conserving son diseñados de manera que conservan la norma de la función de onda de valencia, lo que significa que la densidad electrónica total dentro de una cierta región alrededor del núcleo se mantiene constante. Estos pseudopotenciales son ampliamente utilizados en cálculos de DFT y son especialmente útiles para sistemas en los que la conservación de la norma es importante. Los pseudopotenciales norm-conserving son eficaces para una variedad de aplicaciones, y su diseño se basa en la idea de eliminar electrones internos mientras se conserva con precisión la información relevante de los electrones de valencia. Su eficiencia computacional y precisión los hacen apropiados para una amplia gama de sistemas.

## 2.24. Pseudopotenciales Ultrasuaves (Ultra-soft Pseudopotentials).

Los pseudopotenciales ultrasuaves se caracterizan por su suavidad y su capacidad para eliminar una cantidad significativa de electrones internos en el cálculo. Son particularmente adecuados para sistemas que involucran átomos pesados con núcleos cargados positivamente grandes y con electrones internos muy fuertemente ligados. A pesar de la reducción de electrones internos, los pseudopotenciales ultrasuaves son diseñados para mantener una precisión razonable. Estos pseudopotenciales son parte de una estrategia para abordar la complejidad de sistemas con electrones altamente localizados y núcleos pesados, lo que resulta en un ahorro significativo de recursos computacionales.

## 2.25. Paquetes de modelado DFT.

Este estudio se apoya en el uso de los paquetes computacionales Quantum ESPRESSO (open-Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization) [74] y VASP (The Vienna Ab initio Simulation Package) [75]. Estos programas, basados en la Teoría del Funcional de la Densidad, utilizan ondas planas como funciones base y pseudopotenciales para reemplazar las contribuciones de los electrones del núcleo. Esto posibilita la realización de simulaciones detalladas de propiedades electrónicas y estructurales de materiales a nivel atómico con alta precisión.

## 2.26. Truncamiento de la función de onda.

Anteriormente, se destacó la relevancia del radio de corte como un parámetro fundamental para asegurar la correcta descripción de los orbitales de Kohn-Sham (KS). Dentro de la expansión de términos significativos, se identificaron aquellos con menor energía cinética

$$E_K = \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{G} + \vec{k}|^2 \quad (101)$$

representados por la expresión

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{i,\vec{G}+\vec{k}} \exp^{i(\vec{G}+\vec{k})\cdot\vec{r}} \quad (102)$$

Esto sugiere que es posible truncar esta expansión a un nivel de energía específico sin perder significativamente la precisión en la descripción, conocido como energía de corte.

Para garantizar la convergencia en los cálculos, es crucial llevar a cabo análisis de convergencia que consideren las especies atómicas presentes en el sistema y el tipo de pseudopotencial utilizado. Estos cálculos permiten comprender cómo varía la energía en función del valor de truncamiento de la función de onda, asegurando una descripción precisa de los orbitales y la convergencia adecuada de los resultados obtenidos.

## 2.27. Ciclo de Auto-consistencia.

Debido a la interdependencia entre el Hamiltoniano de Kohn-Sham y la función de densidad electrónica, las ecuaciones de Kohn-Sham constituyen un conjunto de ecuaciones no lineales acopladas que se resuelven a través de un proceso iterativo de autoconsistencia [76]. El procedimiento para encontrar la solución se puede resumir de la siguiente manera:

1. Se propone una densidad inicial, que inicialmente puede ser cualquier función positiva normalizada al número total de electrones del sistema. Sin embargo, utilizar una densidad inicial adecuada puede acelerar el proceso de convergencia.
2. A partir de esta densidad inicial, se construye el Hamiltoniano de Kohn-Sham.
3. Se resuelve el problema de autovalores para obtener un conjunto de orbitales de Kohn-Sham.
4. Utilizando estos orbitales, se genera una nueva densidad electrónica, repitiendo este proceso hasta que la diferencia entre las densidades electrónicas de dos pasos consecutivos esté dentro de un intervalo de tolerancia establecido.

Este método iterativo, al emplear una densidad inicial apropiada y ajustar los orbitales de manera repetida, permite alcanzar la convergencia de manera eficiente en el procedimiento de auto-consistencia de las ecuaciones de Kohn-Sham, como se muestra en la Figura 9.

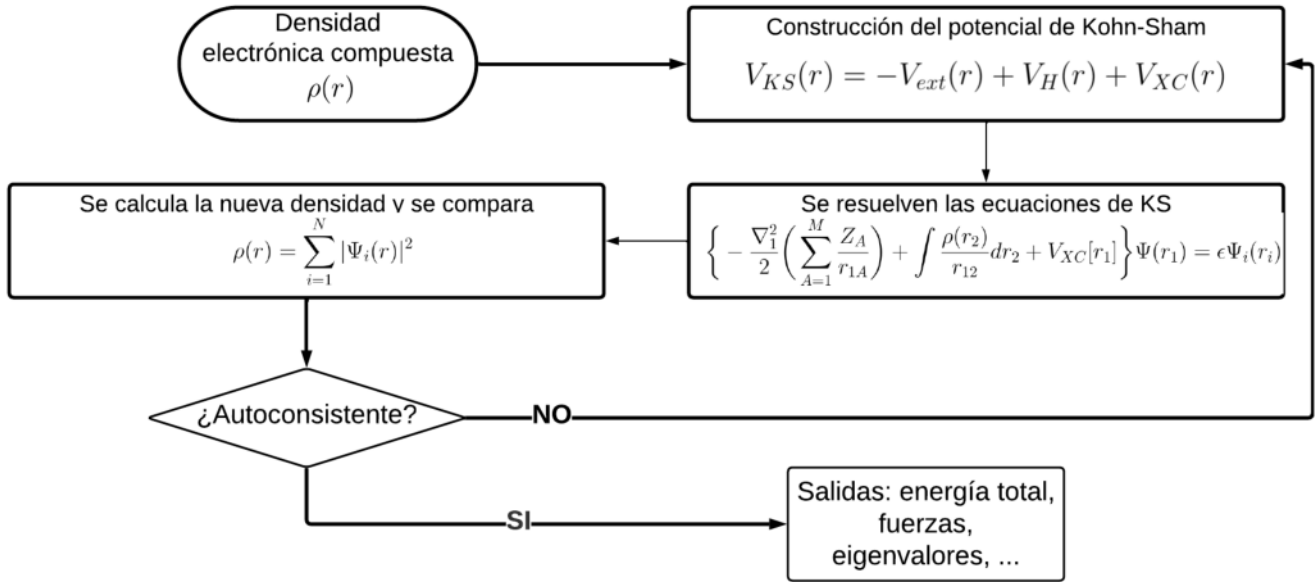


Figura 9: Diagrama del ciclo autoconsistente.

## 2.28. Teorema de Hellmann-Feynman

El teorema de Hellmann-Feynman establece una relación crucial entre la variación de la energía total de un sistema cuántico y la derivada del Hamiltoniano del sistema con respecto a un parámetro externo. En términos conceptuales, establece que la tasa de cambio de la energía total del sistema con respecto a un parámetro externo es igual al valor esperado del cambio en el Hamiltoniano debido a ese parámetro. Es esencialmente una relación fundamental en la mecánica cuántica que conecta la respuesta de la energía total de un sistema cuántico con cambios en condiciones externas.

La estrategia para abordar este problema implica resolver de manera iterativa las ecuaciones de Kohn-Sham (KS). Se comienza con una densidad inicial derivada de las posiciones atómicas del sistema, lo que genera una densidad de entrada ( $n_{KS}^{\text{entrada}}$ ).

A partir de esta densidad, se construye el potencial de Hartree y se resuelven las ecuaciones de Kohn-Sham. Luego, se obtiene una nueva densidad de salida ( $n_{KS}^{\text{salida}}$ ) como resultado de este proceso iterativo autoconsistente.

Las ecuaciones se resuelven de manera iterativa hasta alcanzar un criterio de convergencia. Cuando las variaciones entre las densidades son inferiores a este criterio, se considera que la densidad ha convergido. La expresión que guía este proceso se define como:

$$\frac{dE_\lambda}{d\lambda} = \langle \psi_\lambda | \frac{d\hat{H}_\lambda}{d\lambda} | \psi_\lambda \rangle \quad (103)$$

Esta relación se deriva al tener en cuenta la ortonormalidad de las funciones de onda, expresada como  $\langle \psi_\lambda | \psi_\lambda \rangle = 1$ , y la ecuación de los eigenvalores  $\hat{H}|\psi_\lambda\rangle = E_\lambda|\psi_\lambda\rangle$ . A partir de estas premisas, se llega a la siguiente conclusión:

$$\begin{aligned}
\frac{dE_\lambda}{d\lambda} &= \frac{d}{d\lambda} \langle \psi_\lambda | \hat{H}_\lambda | \psi_\lambda \rangle \\
&= \left\langle \frac{d\psi_\lambda}{d\lambda} | \hat{H}_\lambda | \psi_\lambda \right\rangle + \left\langle \psi_\lambda | \frac{d\hat{H}_\lambda}{d\lambda} | \psi_\lambda \right\rangle + \left\langle \psi_\lambda | \hat{H}_\lambda | \frac{d\psi_\lambda}{d\lambda} \right\rangle \\
&= E_\lambda \left\langle \frac{d\psi_\lambda}{d\lambda} | \psi_\lambda \right\rangle + \left\langle \psi_\lambda | \frac{d\hat{H}_\lambda}{d\lambda} | \psi_\lambda \right\rangle + E_\lambda \left\langle \psi_\lambda | \frac{d\psi_\lambda}{d\lambda} \right\rangle
\end{aligned} \tag{104}$$

Claro, al identificar que el primer y tercer término representan la derivada de un producto, podemos aplicar la regla del producto para simplificar la expresión:

$$\frac{dE_\lambda}{d\lambda} = E_\lambda \frac{d}{d\lambda} \langle \psi_\lambda | \psi_\lambda \rangle + \left\langle \psi_\lambda | \frac{d\hat{H}_\lambda}{d\lambda} | \psi_\lambda \right\rangle \tag{105}$$

Al hacer uso de la condición de ortonormalidad, esta expresión se simplifica y se reduce a la ecuación (103):

$$\frac{dE_\lambda}{d\lambda} = \left\langle \psi_\lambda | \frac{d\hat{H}_\lambda}{d\lambda} | \psi_\lambda \right\rangle$$

Esta fórmula establece que al tener la distribución electrónica derivada de resolver las ecuaciones de Kohn-Sham para una disposición específica de átomos, es factible calcular las fuerzas actuantes en cada componente del sistema a través de:

$$F_{\vec{r}} = \frac{\delta E}{\delta \vec{r}} \tag{106}$$

Así, cada disposición de átomos se vincula con una configuración de electrones que posee una energía específica. En los procedimientos de relajación estructural, se define un criterio de fuerzas, el cual establece que una estructura se considera relajada cuando las fuerzas que actúan sobre todos los átomos del sistema son inferiores a este criterio preestablecido.

## 2.29. Método de la supercelda.

Debido a que las condiciones periódicas se encuentran integradas en los programas de DFT, es viable aprovechar esta condición al limitar la periodicidad en dos direcciones y alterar la simetría en la dimensión restante al introducir un espacio vacío. Cuando se introduce este espacio artificial en una dirección, se origina la formación de una superficie. Al añadir espacio vacío adicional en otras direcciones, se puede construir un entorno artificial que simula un sistema aislado, tal como una molécula, un conjunto de átomos o un átomo individual. Para garantizar una representación precisa de un sistema aislado, se recomienda que el espacio vacío no sea menor a 10 Å.

### 2.30. Interacciones No Covalentes.

Las Interacciones No Covalentes (NCI), son consideradas como fuerzas químicas fundamentales que influyen en la formación de reacciones. La correcta descripción de su disposición espacial, intensidad y naturaleza (ya sea atracción o repulsión) es esencial para comprender las fuerzas involucradas en los mecanismos de reacción. Utilizando la densidad electrónica de un sistema y sus derivadas, es factible calcular y clasificar diferentes tipos de interacciones, tales como las fuerzas de van der Waals (vdW), las repulsiones estéricas y las atracciones por puentes de hidrógeno (PH). Estos cálculos y clasificaciones proporcionan una comprensión detallada de las interacciones intermoleculares presentes en un sistema, lo cual es crucial para comprender sus propiedades y comportamientos en reacciones químicas [77, 78].

El índice NCI constituye una representación en dos dimensiones del gradiente reducido  $s(\rho(\vec{r}))$ , el cual establece una relación entre la densidad electrónica y su derivada. Este índice se define mediante la siguiente expresión:

$$s(\rho(\vec{r})) = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{4/3}} \quad (107)$$

En regiones donde ocurre interacción entre átomos (donde  $\nabla\rho = 0$ ), el comportamiento del gradiente reducido se ve principalmente influenciado por la densidad electrónica  $\rho$ , lo que ocasiona una divergencia en  $s$ . No obstante, en proximidades al punto crítico, ( $s$ ) tiende a acercarse a cero. Este análisis facilita la delimitación de un rango de interés caracterizado por valores bajos de  $s$ , lo que posibilita la identificación de interacciones no covalentes, donde el valor de  $\rho$  sirve como indicador de la fuerza de dicha interacción. Para distinguir entre interacciones atractivas y repulsivas, se realiza un análisis en un volumen extremadamente pequeño cercano a un punto de referencia. Se procede ordenando primero los eigenvalores ( $\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \lambda_3$ ), y como  $\lambda_3$  está a lo largo del enlace, se examina el segundo eigenvalor más alto  $\lambda_2$ . Las contribuciones a lo largo de los ejes de máxima variación están determinadas por los eigenvalores de la matriz Hessiana. El eigenvalor  $\lambda_3$  apunta en la dirección de la interacción, mientras que  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$  se encuentran en el plano perpendicular a  $\lambda_3$ . El signo de  $\lambda_2$  puede ser positivo o negativo, lo que permite clasificar la interacción como repulsiva (si  $\lambda_2 > 0$ , indicando un agotamiento de carga) o atractiva (si  $\lambda_2 < 0$ , denotando una acumulación de carga).

Por último, en regiones de interacción débil, como en el caso de las fuerzas de van der Waals (vdW), se verifica que  $\lambda_2 \leq 0$ .

### 2.31. Metodología de Norskov.

En el ámbito de la electroquímica y la catálisis, el cálculo del sobrepotencial juega un papel fundamental para comprender y predecir las reacciones electroquímicas en diversas aplicaciones. Jens K. Norskov, reconocido por su contribución en el campo de la química teórica y la catálisis, ha propuesto una metodología sólida para determinar el sobrepotencial en sistemas electroquímicos [20]. Esta sección se centra en la exposición y el análisis detallado de la metodología propuesta por Norskov para el cálculo del sobrepotencial.



El sobrepotencial ( $\eta$ ) se define como la diferencia entre el potencial aplicado ( $E_{aplicado}$ ) y el potencial teórico de equilibrio ( $E_{equilibrio}$ ) para una reacción electroquímica específica. Matemáticamente, se expresa como:

$$\eta = E_{aplicado} - E_{equilibrio} \quad (108)$$

Este parámetro es crucial en la comprensión de la cinética de las reacciones electroquímicas, ya que influye directamente en la eficiencia y la velocidad de las mismas.

La metodología desarrollada por Norskov para calcular el sobrepotencial se fundamenta en un enfoque teórico basado en la teoría del funcional de la densidad (DFT) y la teoría de la función de Green. La clave de esta metodología radica en la comprensión detallada de los pasos siguientes:

- **Modelado de la Interfaz Electrodo-Electrolito:** Norskov propone una representación detallada y precisa de la interfaz entre el electrodo y el electrolito. Este modelado considera la estructura cristalina y la composición de la superficie del electrodo, así como la solvatación y la estructura del electrolito.
- **Cálculo de Energías de Adsorción:** La metodología de Norskov incluye el cálculo de las energías de adsorción de los intermediarios y especies reactivas en la superficie del electrodo. Esto se realiza mediante simulaciones computacionales utilizando métodos DFT, permitiendo comprender los estados intermedios y los posibles pasos de reacción.
- **Evaluación de Barreras Energéticas:** Se analizan las barreras energéticas asociadas con las etapas de transferencia de carga en la reacción electroquímica. Esto proporciona información crucial sobre la velocidad y la eficiencia de la reacción, lo que permite predecir el sobrepotencial en condiciones específicas.
- **Validación Experimental:** Además de los cálculos teóricos, Norskov enfatiza la importancia de validar los resultados mediante experimentos electroquímicos, comparando los datos teóricos con mediciones reales para garantizar la precisión y la aplicabilidad de la metodología propuesta.

En nuestro estudio, consideramos la influencia de un sesgo o polarización en todos los estados que implican la participación de un electrón en el electrodo. Este sesgo se logra mediante el desplazamiento de la energía de estos estados en una cantidad  $-eU$ , donde  $U$  representa el potencial del electrodo.

El ‘bias’ o sesgo en este contexto se refiere a la aplicación deliberada de un potencial eléctrico a un electrodo para ajustar las energías de los estados electrónicos. Al aplicar este sesgo, se cambia la energía de los estados relacionados con los electrones en el electrodo, lo que puede alterar las características y el comportamiento de las reacciones electroquímicas en ese entorno específico.

Este ajuste controlado del potencial eléctrico influye en cómo interactúan los electrones con los componentes de la interfaz electrodo-electrolito, impactando así en la dinámica y el resultado de las reacciones electroquímicas.

Para elaborar los diagramas de energía libre, realizamos el cálculo de las energías libres de los intermediarios en condiciones de potencial cero y un pH cercano a 0. Este proceso implica la aplicación de la fórmula:

$$\Delta G = \Delta E + \Delta ZPE - T\Delta S \quad (109)$$

Donde cada término tiene un significado específico en relación con la reacción en estudio. El término  $\Delta E$  representa la energía relativa de cada etapa de la reacción con respecto al estado final, que en este caso es la formación de agua. La diferencia en las energías de punto cero ( $\Delta ZPE$ ) se debe a la reacción en consideración, mientras que  $T\Delta S$  refleja el cambio en la entropía del sistema.

Es importante destacar que todos estos parámetros han sido derivados y obtenidos mediante cálculos de la teoría del funcional de la densidad (DFT), que proporciona información detallada sobre las energías y características termodinámicas de las especies involucradas en la reacción electroquímica.

Este enfoque permite la construcción de diagramas de energía libre que ilustran visualmente los cambios de energía y las condiciones termodinámicas a lo largo de la secuencia de la reacción, facilitando así la comprensión y predicción de los procesos electroquímicos estudiados.

### 3. Hipótesis.

El arreglo atómico estructural de la red cristalina del material está directamente relacionado con sus propiedades. Por lo tanto, se postula que las alteraciones físicas en la red de grafeno, tales como vacancias atómicas, modificaciones estructurales en los enlaces, rotaciones o cambios en los anillos hexagonales, así como las alteraciones químicas, mediadas por dopajes o modificaciones en el entorno químico que incorporen o modifiquen el momento magnético y la reactividad superficial, modificarán las características del material y su desempeño en la reacción de reducción de oxígeno.

#### 3.1. Objetivo General

El objetivo de este estudio es identificar y describir las características óptimas de un catalizador basado en la red de grafeno para su aplicación en la reacción de reducción del oxígeno. Esto se logrará mediante la modificación física y química del sistema, evaluando cómo estas alteraciones influyen en su rendimiento catalítico.

#### 3.2. Objetivos Específicos

1. Evaluación de Catalizadores con Vacancias Atómicas: Desarrollar modelos de catalizadores que incorporen anillos pentagonales en la red de grafeno mediante la introducción de vacancias atómicas.
2. Evaluación de Catalizadores de Un Solo Átomo Metálico con una Doble Vacancia Estabilizada por Cuatro Nitrógenos Piridínicos: Analizar el impacto de los catalizadores de un solo átomo en configuraciones con una doble vacancia estabilizada por cuatro nitrógenos piridínicos en la red de grafeno.
3. Evaluación de Catalizadores de Un Solo Átomo Metálico con una Vacancia Estabilizada por Tres Nitrógenos Piridínicos: Investigar el rol de los catalizadores de un solo átomo metálico incorporados en la red de grafeno, donde una vacancia es estabilizada por tres nitrógenos piridínicos.
4. Estudio del Mecanismo de Agregación y Crecimiento de Clústeres en la Red de Grafeno con Vacancia: Investigar el mecanismo de agregación y crecimiento de clústeres metálicos en una red de grafeno con vacancia. Además, se analizará el papel del nitrógeno en estos procesos, evaluando cómo su presencia afecta la formación y estabilidad de los clústeres.
5. Evaluación de la ORR en Grafeno Dopado con Nitrógeno Grafitico: Estudiar la ORR en grafeno dopado con nitrógeno grafitico. Se modificará el sistema mediante la incorporación de electrones adicionales en el sistema.

Cada uno de los objetivos específicos de esta tesis se abordará individualmente en un capítulo de resultados.

## 4. Efecto del Tamaño de la Vacancia en la Reacción de Reducción de Oxígeno.

### 4.1. Resumen.

En este trabajo, la teoría del funcional de la densidad será utilizada para calcular modelos atómicos de grafeno con vacancias atómicas. Diversos tamaños de poros en la monocapa serán explorados, algunos de los cuales inducirán anillos pentagonales en la estructura cristalina. Una vez elaborado y estabilizado todo un estuche de 25 modelos (desde 0 hasta 18 vacancias), tres de los modelos atómicos seleccionados serán sometidos a procesos de oxidación e hidrogenación para investigar el papel del anillo pentagonal y los átomos de carbono en las vacancias en el mecanismo de la ORR. Adicionalmente, los modelos seleccionados serán nitrogenados mediante dopaje sustitucional de N en los átomos de C a lo largo de la orilla de la vacancia. Estos estudios buscarán proporcionar una comprensión más profunda de cómo las vacancias atómicas, los anillos pentagonales y el dopaje con nitrógeno afectan la reactividad del grafeno en la ORR.

### 4.2. Antecedentes.

El grafeno, un material bidimensional de una sola capa de átomos de carbono, es altamente valorado en aplicaciones electroquímicas debido a su conductividad eléctrica, gran área superficial y resistencia mecánica. Diversas modificaciones estructurales, como vacancias atómicas, anillos pentagonales y dopaje con nitrógeno, han sido estudiadas para mejorar estas propiedades. Las vacancias atómicas pueden actuar como sitios activos, mejorando la actividad catalítica y la cinética de transferencia de electrones. Los anillos pentagonales inducen redistribución de carga local, alterando las propiedades electrónicas y facilitando la adsorción de reactantes. El dopaje con nitrógeno crea funcionalidades nitrogenadas, como nitrógeno piridínico y pirrolítico, que mejoran la actividad electrocatalítica, especialmente en la reacción de reducción de oxígeno (ORR), crucial para el almacenamiento de energía sostenible.

### 4.3. Planteamiento del Problema.

Para mejorar la reactividad superficial del grafeno y aplicarla a un mecanismo específico de reacción catalítica, es necesario modificar su estructura. Aunque se sabe que las vacancias atómicas, los anillos pentagonales y el dopaje con nitrógeno mejoran las propiedades del grafeno para la ORR, no está claro cómo estas modificaciones estructurales afectan específicamente los mecanismos de reacción y la estabilidad del material.

### 4.4. Hipótesis.

Las vacancias atómicas, los anillos pentagonales y el dopaje con nitrógeno en la estructura del grafeno mejoran la reactividad superficial y la estabilidad del material, facilitando su uso como catalizador en la ORR. Se postula que la combinación de estas modificaciones estructurales permite una mayor eficiencia en la reducción de oxígeno y una mejor estabilidad del material, haciéndolo un

sustituto viable para el platino en aplicaciones de almacenamiento de energía sostenible.

## 4.5. Parámetros Computacionales.

Para este estudio, realizamos cálculos de DFT incluyendo polarización espín utilizando el paquete Quantum ESPRESSO [79-81]. Empleamos pseudopotenciales ultrasuaves con el enfoque GGA-PBE (Perdew, Burke y Ernzerhof) para el potencial de intercambio-correlación (XC) [82]. Además, consideramos interacciones de van der Waals de largo alcance corregidas por dispersión utilizando el esquema DFT-D3 [83]. Los cortes de energía cinética se establecieron en 30 Ry y 240 Ry para la función de onda y la densidad de carga, respectivamente. La zona de Brillouin se muestreó con un equivalente a  $14 \times 14 \times 1$  en la celda unitaria del grafeno. [84]. Incluimos un espacio vacío de 15 Å perpendicular a la monocapa para evitar la auto-interacción debido a las condiciones de contorno periódicas. La investigación de los modelos atómicos de grafeno con vacancias se llevaron a cabo en una supercelda de periodicidad  $7 \times 7$ .

## 4.6. Resultados Y Discusión.

### 4.6.1. Modelos de monocapas con vacancias.

Iniciamos nuestra investigación con una monocapa de grafeno prístino, y posteriormente exploramos estructuras con vacancias. La supercelda del grafeno prístino tiene un parámetro de red calculado de 17.24 Å (2.46 Å en la celda unitaria del grafeno) y está compuesta por 98 átomos de carbono. Cada átomo de carbono en esta estructura presenta un enlace tri-coordinado con un ángulo de enlace de  $120^\circ$ , lo que indica una hibridación  $sp^2$  y da lugar a una configuración plana. La longitud del enlace C-C calculada es de 1.42 Å, en concordancia con los valores reportados en la literatura. A este modelo de grafeno lo denominamos simplemente Gr.

Los modelos con vacancias se generaron eliminando átomos individuales de carbono de la supercelda de grafeno. El tamaño de la vacancia (o poro) varía según el número de átomos eliminados, siendo la vacancia más pequeña la que contiene un solo átomo de carbono, y la más grande corresponde a dieciocho átomos eliminados. Las estructuras optimizadas geoméricamente se muestran en la Figura 10. Es evidente que la región cercana a la vacancia experimenta deformaciones estructurales, que resultan en la elongación, compresión o rotación de los enlaces covalentes C-C; en algunos modelos, esto conduce a la formación de anillos pentagonales. En total, se estudiaron veinticuatro monocapas con vacancias.

Para analizar y comparar la estabilidad energética de los diferentes modelos, se emplea el formalismo de la energía de formación utilizando la siguiente fórmula:

$$E_{for} = \frac{E_{model} - E_{ref} - n\mu_C}{n_{total}} \quad (110)$$

En esta ecuación,  $E_{for}$  denota la energía de formación por átomo,  $E_{model}$  es la energía total del modelo con vacancia,  $E_{ref}$  representa la energía del grafeno prístino utilizada como referencia,  $n$  indica el número de átomos de carbono eliminados,  $\mu_C$  es el potencial químico del carbono, y  $n_{total}$  es el número total de átomos en el modelo. Los valores de  $E_{for}$  y la cantidad de átomos de carbono

eliminados se representarán gráficamente para cada modelo en la Figura 11.

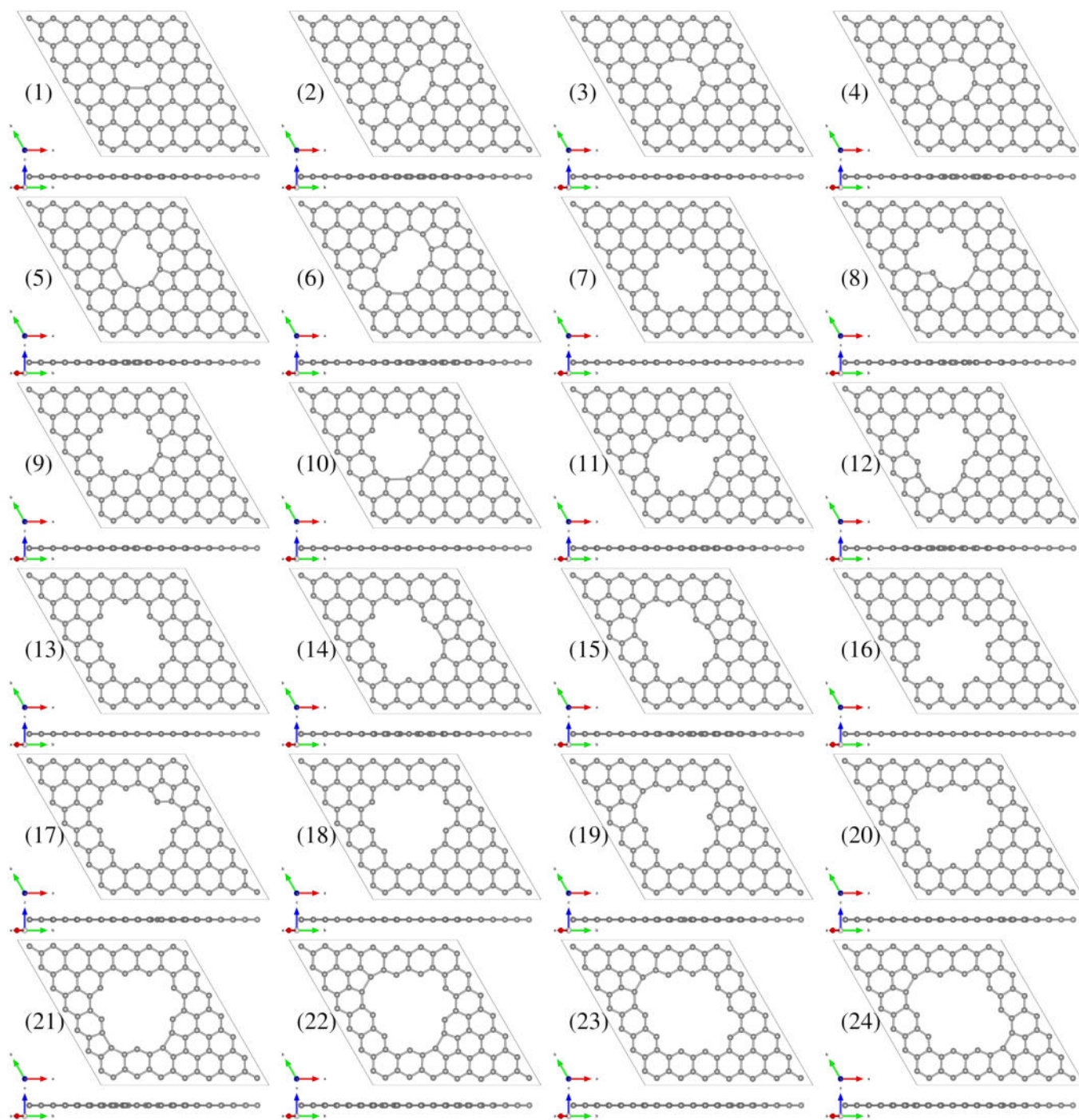


Figura 10: Se muestra la vista superior y lateral de cada una de las veinticuatro monocapas optimizadas con vacancias. Los átomos de carbono se representan con esferas grises.

El valor cero de  $E_{for}$  representa la energía de formación de referencia. Para valores positivos, cuanto más se alejan de cero, menor es la estabilidad por átomo en comparación con el grafeno prístino. Es evidente que a medida que se eliminan más átomos de carbono, creando poros más grandes en

la monocapa, la estabilidad disminuye. Aunque la estabilidad aumenta con la reducción del tamaño del poro en el grafeno, pueden existir diversos poros debido a diferentes factores, como el método de síntesis. Por lo tanto, se requería investigar numerosos modelos atómicos, dependiendo del interés específico o la aplicación en investigación. A partir de ahora, nos enfocaremos en tres modelos que, después de la optimización estructural, presentan anillos pentagonales con diferentes configuraciones en la red de carbono, con el fin de estudiar el papel de estos anillos en la ORR.

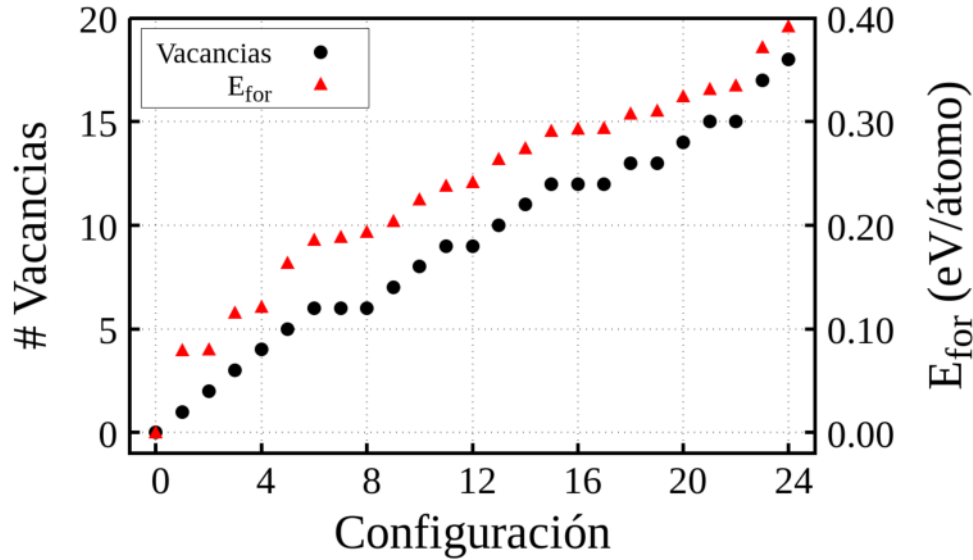


Figura 11: El eje horizontal representa el modelo estructural (que se puede ver en la Figura 10), el eje izquierdo denota la cantidad de vacancias de C, y el eje derecho muestra los valores de  $E_{for}$ .

#### 4.6.2. Modelos con anillos pentagonales.

Los modelos estructurales de grafeno con vacancias de carbono se denominan  $Gr-V_n$ , donde  $V_n$  representa el número de vacancias. Los átomos de carbono que estaban enlazados a los átomos eliminados se etiquetan como  $C_\alpha$ . La presencia de vacancias puede alterar la coordinación de enlace de los átomos  $C_\alpha$ , lo que a menudo conduce a la formación de enlaces sueltos o colgantes.

El tamaño de la supercelda es lo suficientemente amplio como para permitir que la estructura se adapte a estas alteraciones, lo que puede incluir la elongación, compresión o rotación de los enlaces C-C originados por las vacancias. Estas deformaciones estructurales tienden a desaparecer a medida que nos alejamos de la vacancia, permitiendo que la red de carbono recupere su configuración plana característica en regiones más distantes del defecto.

El primer modelo  $Gr-V_n$  se identifica como  $Gr-V_1$  (configuración 1 en la Figura 11), y se genera mediante la creación de una única vacancia de carbono, lo que da lugar a la formación de tres  $C_\alpha$  en la monocapa. Tras la optimización estructural, dos de los ( $C_\alpha$ ) forman un enlace alargado  $C_\alpha - C_\alpha$  con una longitud de 2.03 Å (un 42.95% más largo que la longitud típica del enlace C-C en el grafeno), creando un anillo pentagonal, como se muestra en la Figura 12(b). La distribución de carga electrónica a lo largo del plano atómico se ilustra en la Figura 13, confirmando que, a pesar de la elongación significativa del enlace  $C_\alpha - C_\alpha$ , existe una densidad electrónica suficiente que confirma

la presencia del enlace químico.

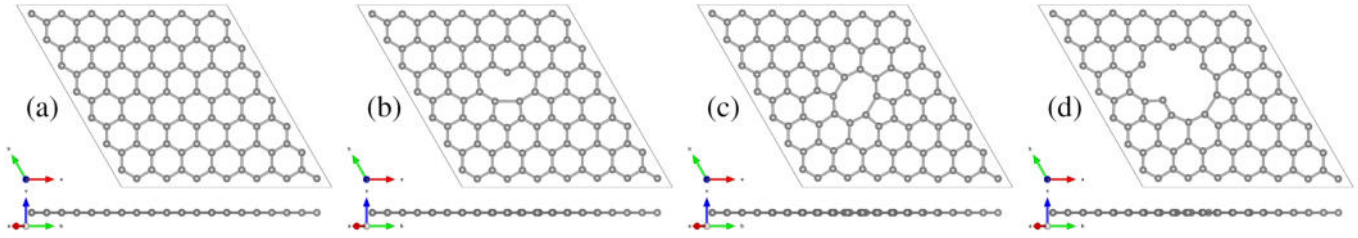


Figura 12: Modelos Gr- $V_n$ . (a) Modelo Gr de referencia, (b) Modelo Gr- $V_1$ , (c) Modelo Gr- $V_2$  y (d) Modelo Gr- $V_6$ .

Se observa que los cinco átomos de carbono que constituyen el anillo pentagonal (dos de ellos  $C_\alpha$ ) mantienen una coordinación de enlace de tres. Por otro lado, el tercer  $C_\alpha$  se encuentra en un entorno químico distinto, con una coordinación de enlace de dos. Este tercer  $C_\alpha$  se enlaza a dos átomos de carbono mediante longitudes de enlace comprimidas de 1.36 Å y un ángulo de enlace  $C - C_\alpha - C$  de 127.25°, formando un anillo hexagonal con un enlace colgante.

Para describir la distribución de carga de valencia resultante de la modificación estructural, se calculó la diferencia de carga de Bader ( $\Delta Q$ ). Los resultados, mostrados en la Figura 14(b), revelan que los tres  $C_\alpha$  presentan una carga ligeramente negativa de  $-0.06e$ . Esta información proporciona una visión detallada de cómo la eliminación de un solo átomo de carbono y la consiguiente reorganización estructural afectan la distribución de la carga electrónica en el modelo Gr- $V_1$ .

Para el diseño del modelo Gr- $V_2$  (configuración 2 en la Figura 11), se eliminaron dos átomos continuos, lo que resulta en la presencia de cuatro  $C_\alpha$  en la monocapa. Estos forman dos anillos pentagonales estructuralmente simétricos entre sí, como se muestra en la Figura 12(c). Las longitudes de los enlaces  $C_\alpha - C_\alpha$  calculadas son de 1.78 Å (un 25.35% más largas que la longitud del enlace C-C en el grafeno). La doble vacancia permite una mayor movilidad estructural de la monocapa, lo que resulta en enlaces  $C_\alpha - C_\alpha$  menos elongados que en el modelo Gr- $V_1$ . Todos los átomos en Gr- $V_2$  tienen una coordinación de enlace de tres, por lo tanto, no hay electrones desapareados de enlaces colgantes presentes. El valor de  $\Delta Q$  calculado para cada  $C_\alpha$  es de  $-0.03e$  (Figura 14(c)).

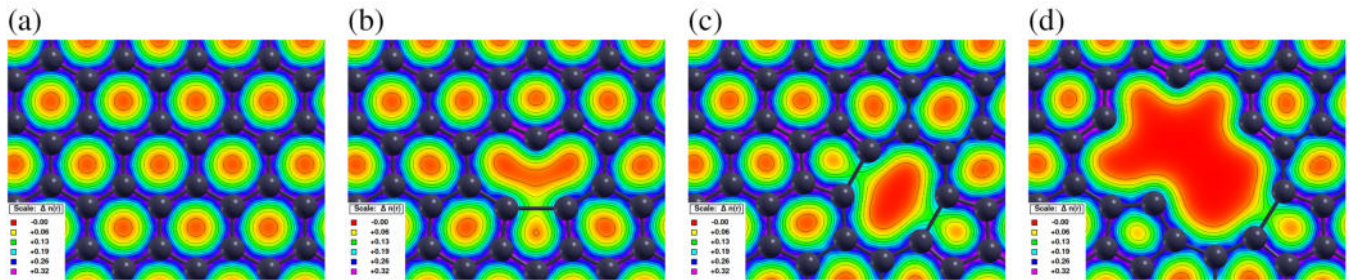


Figura 13: Distribución de carga a lo largo del plano atómico. (a) Gr, (b) Gr- $V_1$ , (c) Gr- $V_2$  y (d) Gr- $V_6$ .

Finalmente, diseñamos el modelo Gr- $V_6$  (configuración 8 en la Figura 11) eliminando seis átomos



continuos, lo que dejó siete  $C_\alpha$  que formaron dos anillos pentagonales, como se muestra en la Figura 12(d). Los anillos pentagonales se forman por átomos  $C_\alpha$  enlazándose con sus átomos  $C_\alpha$  vecinos. Sin embargo, hay diferencias estructurales entre los dos anillos. En uno de los anillos pentagonales, un átomo  $C_\alpha$  tiene solo dos enlaces químicos, con un enlace colgante apuntando hacia la vacancia, y el enlace covalente más largo es de 1.47 Å, apenas un 3% más largo que la longitud del enlace C-C en el grafeno. En el otro anillo pentagonal, todos los átomos tienen enlaces tri-coordinados sin enlaces colgantes, pero la longitud del enlace  $C_\alpha - C_\alpha$  es de 1.87 Å, lo que es un 31.69% más largo que la longitud del enlace C-C en el grafeno.

Además de los dos anillos pentagonales en el modelo Gr-V<sub>6</sub>, se encuentran tres átomos  $C_\alpha$  adicionales, cada uno en un anillo hexagonal con electrones desapareados, a lo largo de las vacancias. Los valores calculados de  $\Delta Q$  para los  $C_\alpha$  son menores que  $-0.08e$ . La  $\Delta Q$  de cada átomo cercano a las vacancias se muestra en la Figura 14(d). Luego, se calculó el mecanismo de la ORR incorporando oxígeno en las monocapas y posteriormente incorporando sistemáticamente átomos de hidrógeno.

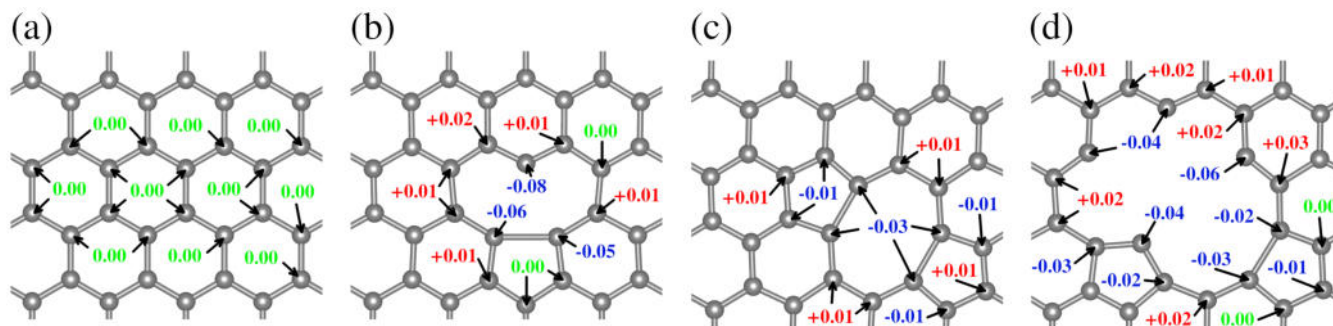


Figura 14: Distribución de carga para los modelos  $Gr - V_0$ . (a) Gr, (b) Gr-V<sub>1</sub>, (c) Gr-V<sub>2</sub> y (d) Gr-V<sub>6</sub>.

Para obtener una mejor comprensión de la localización de los potenciales electrostáticos a lo largo de las monocapas, se trazaron mapas de potencial electrostático para evaluar la reactividad de la monocapa frente a la molécula de O<sub>2</sub>, que representa un potencial negativo. En la Figura 15, se observa que los potenciales electrostáticos positivos (indicados en color azul) están altamente localizados alrededor de las vacancias, lo que destaca a estas regiones como los sitios más reactivos de la monocapa.

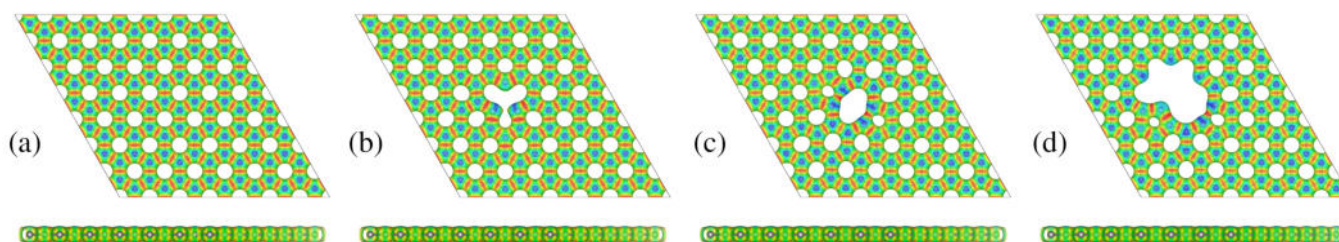


Figura 15: Mapas de potencial electrostático para los modelos  $Gr - V_0$ . (a) Gr, (b) Gr-V<sub>1</sub>, (c) Gr-V<sub>2</sub> y (d) Gr-V<sub>6</sub>.

### 4.6.3. Mecanismo de reacción de la ORR en Gr-V<sub>1</sub>.

Para estudiar el mecanismo de reacción de la ORR primero calculamos la adsorción de O<sub>2</sub> sobre Gr-V<sub>1</sub>. Cuando O<sub>2</sub> se acerca a la vacancia, se rompe el enlace químico de la molécula. Un átomo de O se incorpora al plano de la monocapa en el anillo pentagonal, enlazando ambos átomos C<sub>α</sub> mediante un enlace C-O de longitud 1.38 Å. La adición de O al anillo pentagonal provoca que el anillo aromático recupere su forma hexagonal, y la elongación en la longitud del enlace C-C disminuye. Mientras tanto, el otro átomo de oxígeno se enlaza al C<sub>α</sub> con una longitud de enlace calculada de 1.24 Å, indicando un enlace doble (C=O) que no se encuentra en el plano de la monocapa, como se ilustra en la Figura 16(a). Este modelo de Gr-V<sub>1</sub> oxidado coincide con lo reportado en la literatura.

Después de calcular el modelo oxidado Gr-V<sub>1</sub>, los átomos de H fueron añadidos al sistema uno por uno, colocados en diferentes sitios de adsorción, y luego optimizados. El modelo más favorable energéticamente con el H añadido fue seleccionado como la configuración final del sistema. Posteriormente, este proceso se repitió para el siguiente átomo de hidrógeno hasta que al menos uno de los átomos de oxígeno se redujo a una molécula de agua (H<sub>2</sub>O).

Descubrimos que el hidrógeno puede adsorberse químicamente en cualquier átomo de carbono u oxígeno. Esta adsorción provoca deformaciones en la monocapa mientras favorece la hidrogenación. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, seleccionamos la configuración más favorable energéticamente para cada átomo de hidrógeno añadido.

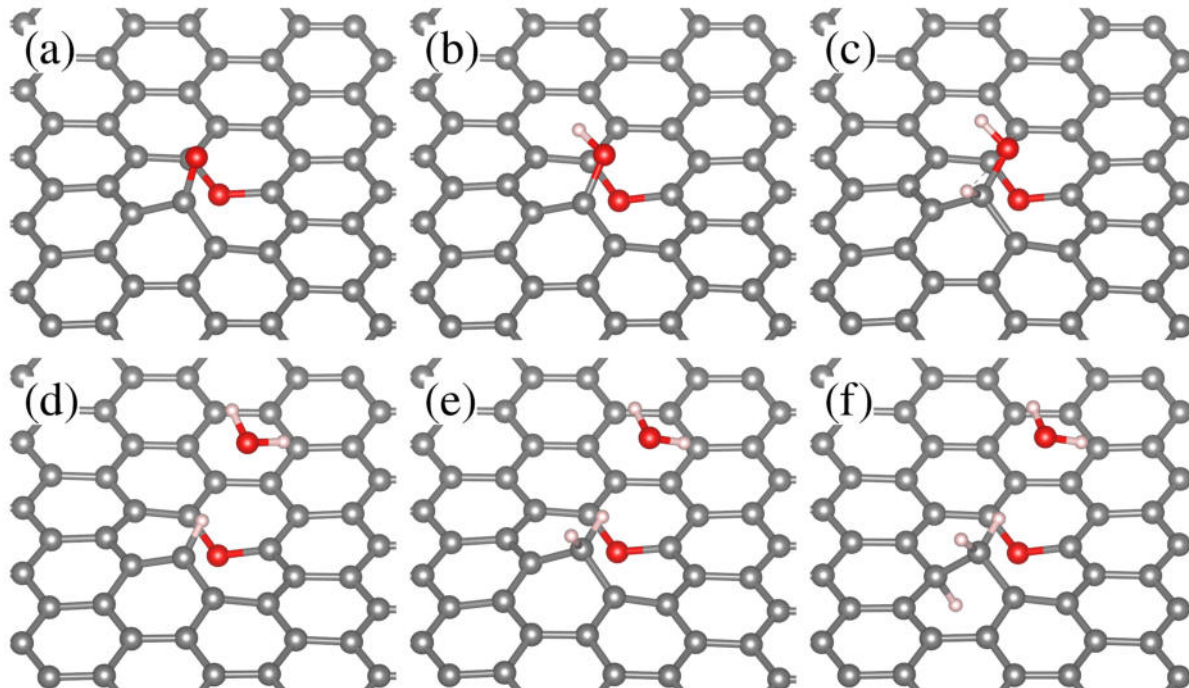


Figura 16: Mecanismo de reacción de la ORR en el sistema Gr-V<sub>1</sub>.

Así, el primer hidrógeno se une al átomo de oxígeno que originalmente estaba enlazado a un solo C<sub>α</sub>, formando un hidroxilo quimisorbido (OH), como se muestra en la Figura 16(b). El hidrógeno rompe el doble enlace O=C<sub>α</sub>, aumentando su longitud de enlace a 1.36 Å y convirtiéndolo en un

enlace covalente simple. El  $C_\alpha$  unido al OH es donde el segundo hidrógeno se quimisorbe, transformando el  $C_\alpha$  en una estructura tetraédrica con longitudes de enlace de 1.53 Å, 1.53 Å, 1.11 Å y 1.42 Å para  $C_\alpha - C$ ,  $C_\alpha - C$ ,  $C_\alpha - H$  y  $C_\alpha - O$ , respectivamente. Se observa que la longitud del enlace  $C_\alpha - O$  aumenta, saturando el  $C_\alpha$ .

El tercer hidrógeno se une al OH, liberando una molécula de  $H_2O$  fisisorbida. El  $C_\alpha$  permanece unido a un átomo de hidrógeno en una hibridación  $sp^2$ , sobresaliendo del plano atómico de la monocapa y permitiéndole formar un enlace de hidrógeno con la molécula de  $H_2O$ . El siguiente hidrógeno añadido se une al  $C_\alpha$ , que ahora está enlazado a dos átomos de carbono y dos de hidrógeno en una hibridación  $sp^3$ . Los cuatro enlaces covalentes del  $C_\alpha$  en hibridación  $sp^3$  sobresalen del plano atómico de la monocapa, induciendo una deformación local en su entorno que puede alterar la reactividad superficial. Los átomos de carbono enlazados al  $C_\alpha$  ya no mantienen una hibridación  $sp^2$  ideal; por lo tanto, el quinto hidrógeno añadido se une a uno de estos átomos de carbono, estabilizándolo al cambiarlo a una hibridación  $sp^3$  favorable.

En la ORR en Gr- $V_1$ , los átomos  $C_\alpha$  capturan y disocian la molécula  $O_2$ . Después, el hidrógeno reduce el O a un OH quimisorbido, el cual puede liberarse como  $H_2O$  con dos hidrógenos adicionales. Uno de ellos permanece en el  $C_\alpha$  que está unido al OH, mientras que el otro hidrógeno reduce el HO a una molécula de  $H_2O$ .

#### 4.6.4. Mecanismo de reacción de la ORR en Gr- $V_2$ .

En el modelo Gr- $V_2$ , la molécula  $O_2$  se quimisorbe. Cada átomo de O se une a dos átomos  $C_\alpha$ , formando dos longitudes de enlace equivalentes de 1.38 Å, como si los átomos de O ocuparan la posición de los dos átomos de C faltantes. El enlace O-O se rompe y un átomo de O sobresale sobre la monocapa Gr- $V_2$ . Mientras tanto, el otro átomo de O sobresale hacia abajo, como se muestra en la Figura 17(a).

El primer hidrógeno se une a un  $C_\alpha$ , aumentando la longitud del enlace  $C_\alpha - O$  a 1.48 Å, como se muestra en la Figura 17(b), mientras el resto del sistema permanece sin cambios. La elongación del enlace  $C_\alpha - O$  permite la formación de OH y la ruptura del enlace covalente  $C_\alpha - O$  con la incorporación del segundo hidrógeno. El  $C_\alpha - O$  pudo romperse ya que, después de la optimización geométrica,  $C_\alpha$  logra una hibridación  $sp^2$  estable y el OH se reorganiza; todos los átomos de C en esta configuración estructural tienen una coordinación de enlace de tres (Figura 17(c)).

Los dos hidrógenos siguientes replicaron el proceso descrito anteriormente en el anillo que contiene el otro átomo de O; es decir, el tercer hidrógeno se une al  $C_\alpha$  (Figura 17(d)) y posteriormente, el cuarto hidrógeno genera un OH (Figura 17(e)), obteniendo una estructura simétrica hasta ahora.

En el modelo Gr- $V_2$ , el primer  $H_2O$  se libera al incorporarse el octavo hidrógeno (las estructuras más estables para cada hidrógeno añadido se muestran en la Figura 17. El octavo hidrógeno se une a un OH para formar  $H_2O$ , como se muestra en la Figura 17(i). Sin embargo, esta configuración se logró después de que el  $C_\alpha$  que liberaría el  $H_2O$  fuera hidrogenado con el hidrógeno anterior. Se encontró un mecanismo similar para el Gr- $V_1$ , descrito en la sección anterior, donde en el modelo Gr- $V_1$  observamos la liberación de  $H_2O$  hasta que el  $C_\alpha$  (unido a un OH) fue previamente hidrogenado.

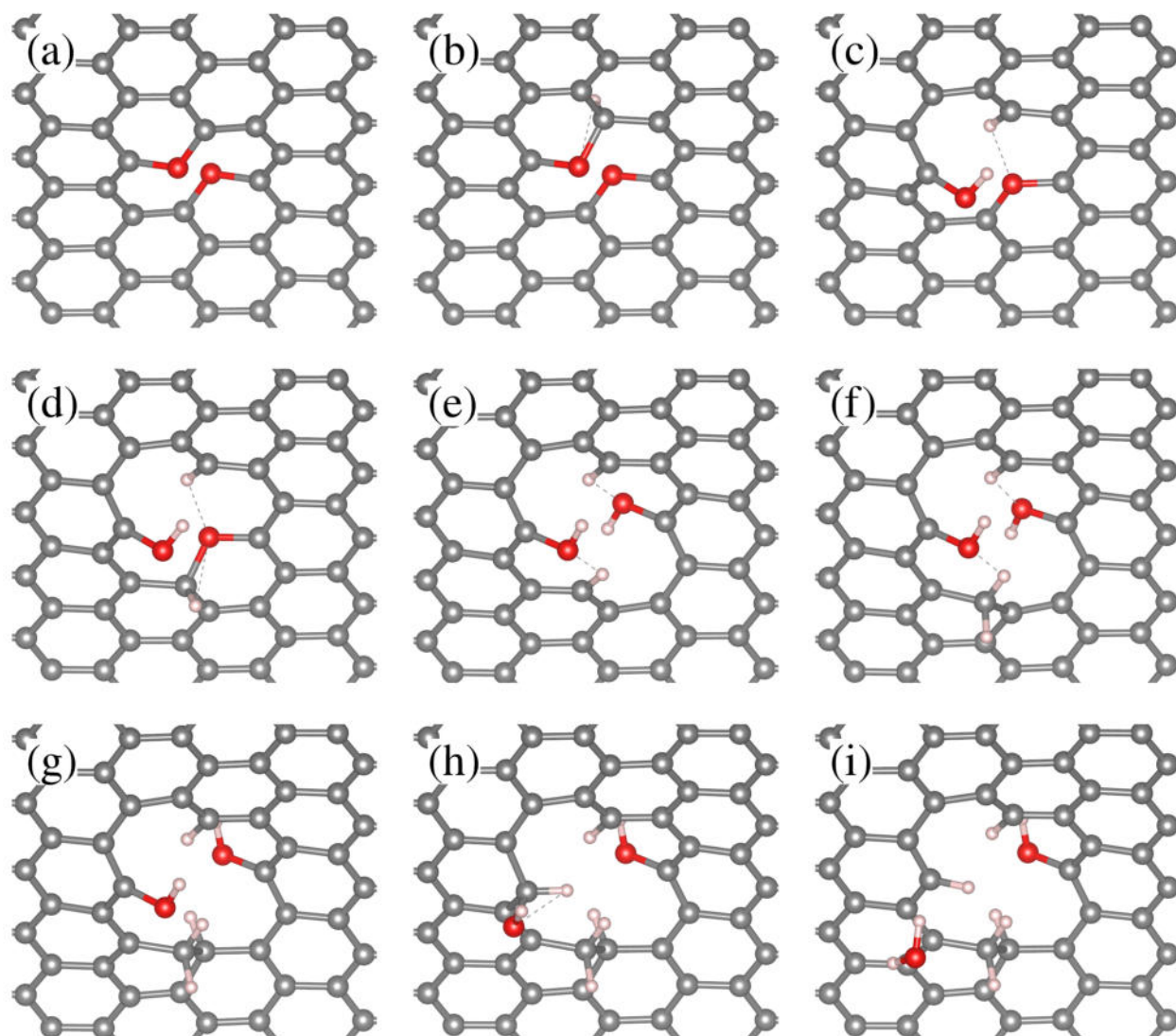


Figura 17: Mecanismo de reacción de la ORR en el sistema Gr-V<sub>2</sub>.

#### 4.6.5. Mecanismo de reacción de la ORR en Gr-V<sub>6</sub>.

Dado que el modelo Gr-V<sub>6</sub> tiene un tamaño de vacancia mayor, se consideró la adsorción de dos moléculas de O<sub>2</sub> en el modelo. Las moléculas de O<sub>2</sub> se disocian en cuatro átomos de oxígeno: dos se unen a un único C<sub>α</sub> y los otros dos se unen a dos átomos de C<sub>α</sub>, como se muestra en la Figura 18(a). Un átomo de oxígeno se une a dos átomos de C<sub>α</sub> con longitudes de enlace C<sub>α</sub> - O de 1.42 y 1.44 Å, formando un anillo pentagonal. El otro átomo de oxígeno que se une a dos átomos de C<sub>α</sub> forma un anillo hexagonal (antes de la incorporación del oxígeno, este era un anillo pentagonal de carbono), con una longitud de enlace C<sub>α</sub> - O calculada de 1.37 Å para enlaces covalentes. Estos átomos de oxígeno están ubicados en el plano atómico de la monocapa. Un átomo de oxígeno que se une a un solo átomo de C<sub>α</sub> (parte de un anillo pentagonal) presenta una longitud de enlace de 1.23 Å. Mientras tanto, el átomo de oxígeno que se une a un C<sub>α</sub> parte de una red hexagonal tiene una longitud de enlace ligeramente más alargada de 1.25 Å. Los átomos de oxígeno unidos a un único C<sub>α</sub> sobresalen en la

dos opuestos de la capa atómica, uno por encima y el otro por debajo de la superficie de la monocapa.

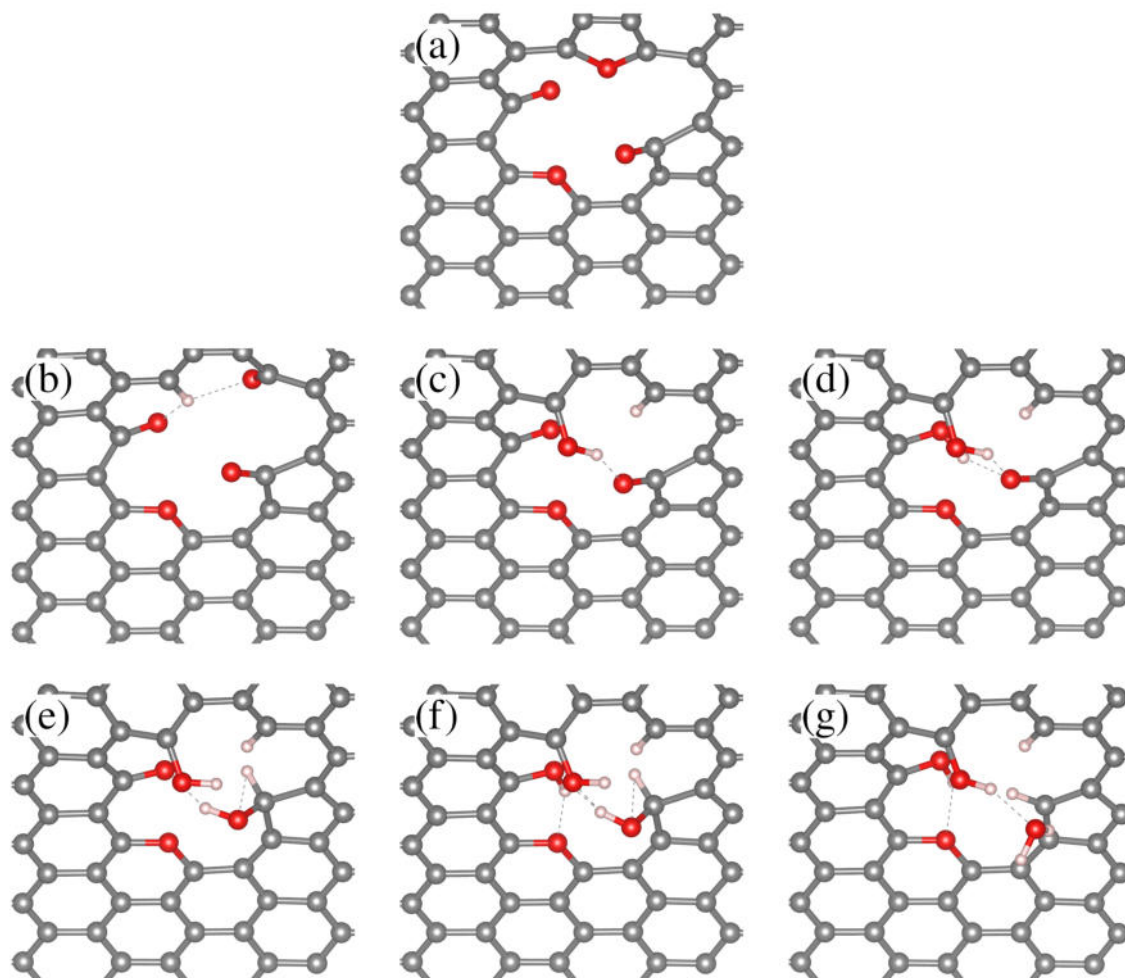


Figura 18: Mecanismo de reacción de la ORR en el sistema Gr-V<sub>6</sub>.

El primer átomo de hidrógeno añadido se integra formando un enlace con un  $C_\alpha$ , que junto con el oxígeno, crea un anillo pentagonal. El hidrógeno rompe un enlace  $C_\alpha - O$  y se une solo a un  $C_\alpha$ . Ahora, tres de los cuatro átomos de oxígeno están unidos a un solo  $C_\alpha$  cada uno, como se muestra en la Figura 18(b). El segundo átomo de hidrógeno se une a un oxígeno, formando un grupo hidroxilo (OH) (Figura 18(c)), y el siguiente hidrógeno se une al oxígeno continuo, creando un segundo OH en la red (18(d)). El cuarto hidrógeno añadido se enlaza a un  $C_\alpha$  en el anillo pentagonal de carbono; además, el oxígeno unido a este  $C_\alpha$  se hidrogena al capturar un hidrógeno de un OH cercano, como se muestra en la Figura 18(e). La configuración con cuatro átomos de hidrógeno ya ha formado un OH unido a un  $C_\alpha$  hidrogenado, lo que parece ser el requisito para liberar una molécula de  $H_2O$ . Sin embargo, el quinto hidrógeno prefiere unirse al oxígeno, formando el tercer OH en el sistema. No es hasta el sexto hidrógeno que se libera la primera molécula de  $H_2O$  sin dejar ningún enlace colgante en el modelo.

El mecanismo de adsorción de  $O_2$  en las tres monocapas muestra que la molécula de  $O_2$  se une químicamente y se descompone en los átomos de  $C_\alpha$ , independientemente de si el  $C_\alpha$  es parte de un anillo pentagonal o hexagonal. El átomo de oxígeno puede integrarse en la monocapa de carbono de dos maneras principales: La primera opción es si la monocapa tiene dos  $C_\alpha$  cercanos con enlaces colgantes o alargados. En este caso, el oxígeno puede integrarse en la monocapa, uniendo dos  $C_\alpha$  en un anillo aromático a lo largo del plano atómico. La otra forma es creando un doble enlace con un solo  $C_\alpha$ . En este caso, el  $C_\alpha=O$  sobresale del plano de la monocapa, causando un cambio estructural local que podría afectar la reactividad de la superficie de la monocapa y quedar más expuesto estructuralmente. La posterior hidrogenación reduciría el oxígeno y liberaría moléculas de  $H_2O$ . El oxígeno unido a un solo  $C_\alpha$  sería hidrogenado, formando un OH quimisorbido, antes que el oxígeno que se une a dos átomos de  $C_\alpha$ . El  $C_\alpha$  unido al OH debe estar previamente hidrogenado para poder liberar un  $H_2O$ .

El escenario ideal para un átomo de carbono con coordinación dos estable es cuando hay una hibridación  $sp$  que implica un ángulo de enlace de  $180^\circ$ . Si el  $H_2O$  se liberara sin hidrogenar el carbono, entonces el  $C_\alpha$  tendría una coordinación de enlace de dos en una hibridación diferente a  $sp$ , lo que induciría una configuración menos estable para un átomo de carbono con coordinación dos y sería muy reactivo debido a los electrones desapareados. Cuando el  $C_\alpha$  está hidrogenado y unido a un OH, presenta una hibridación  $sp^3$ ; la generación de la molécula de agua con el hidrógeno adicional, además de romper el enlace  $C_\alpha - O$ , convierte al  $C_\alpha$  en una hibridación  $sp^2$ . Después de la reducción del  $O_2$  en moléculas de agua, el  $C_\alpha$  y los átomos cercanos a la vacancia quedarían pasivados con átomos de hidrógeno, por lo que ya no serían útiles para la adsorción de nuevas moléculas de oxígeno.

#### 4.6.6. Monocapas dopadas con N.

En la sección anterior, mencionamos cómo los sistemas de grafeno nitrogenado se utilizan ampliamente en la reacción de reducción de oxígeno. Para profundizar en los modelos Gr-V<sub>1</sub>, Gr-V<sub>2</sub> y Gr-V<sub>6</sub> y su aplicación en la ORR, se sustituyeron los átomos de  $C_\alpha$  por átomos de N, como se muestra en la Figura 19, para luego someterse al mismo mecanismo de ORR.

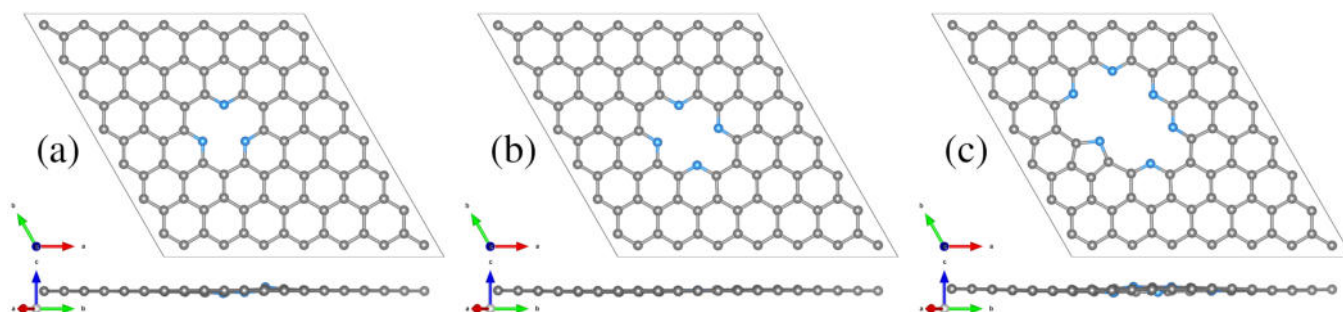


Figura 19: Modelos Gr-V<sub>x</sub> con la incorporación de N alrededor de la vacancia. (a)Gr-V<sub>1</sub>, (b)Gr-V<sub>2</sub> y (c)Gr-V<sub>6</sub>.

En el Gr-V<sub>1</sub> dopado con nitrógeno, los tres átomos de N se configuraron en una disposición piridínica, como se muestra en la Figura 19(a). Todos los enlaces químicos N-C tienen longitudes idénticas de 1.34 Å. Para los átomos de carbono enlazados con N, sus longitudes de enlace C-C se alargan a 1.45 Å (un 2% más largas que en el grafeno), mientras que en el resto del modelo, la longitud del

enlace C-C coincide con la presentada en el grafeno. El nitrógeno parece eliminar la deformación estructural local en el Gr-V<sub>1</sub>.

Modificaciones estructurales similares ocurren en el Gr-V<sub>2</sub> dopado con N. Cuatro N-piridínicos con longitudes de enlace N-C idénticas, cada N se une a dos átomos de C con longitudes de enlace de 1.33 y 1.35 Å (Figura 19(b)). Mientras tanto, el Gr-V<sub>6</sub> dopado con N comprende cinco N-piridínicos y un N-pirrólico, como se muestra en la Figura 19(c).

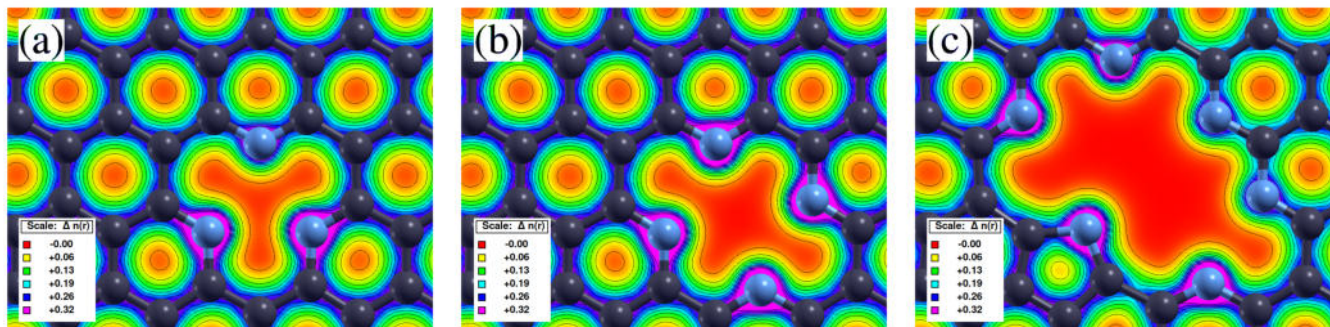


Figura 20: Distribución de carga a lo largo del plano atómico para las estructuras dopadas con N. (a) Gr-V<sub>1</sub>, (b) Gr-V<sub>2</sub> y (c) Gr-V<sub>6</sub>.

La densidad de carga electrónica a lo largo del plano atómico de la estructura muestra que no hay enlace N-N; además, el único pentágono en la estructura está formado por el N-pirrólico (Figura 20). El N-pirrólico gana entre 0.96 y 1.03 de densidad de carga electrónica, la cual se adquiere principalmente de los carbonos enlazados, mientras que el N-piridínico adquiere menos carga, mostrando un  $\Delta Q$  negativo de  $0.74e$ , por lo que el nitrógeno genera una alteración en la distribución de la densidad de carga electrónica, lo que puede modificar la reactividad superficial del sistema (ver Figura 21).

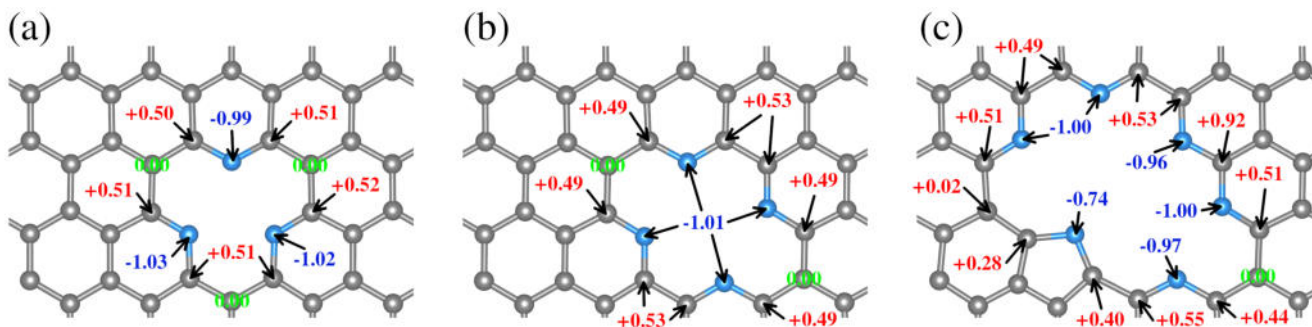


Figura 21: Distribución de carga ( $\Delta Q$ ) para las estructuras dopadas con N. (a) Gr-V<sub>1</sub>, (b) Gr-V<sub>2</sub> y (c) Gr-V<sub>6</sub>.

El mapa del potencial electrostático (ver figura 22) muestra que la carga negativa en el nitrógeno les proporciona un potencial electrostático negativo, indicado por la isosuperficie en rojo que los rodea. Mientras tanto, los átomos de C enlazados al N, que son los que tienen un valor de carga de Bader positivo, entregan un potencial ligeramente positivo, indicado por una pequeña región azul

que los rodea, mientras que los átomos de C distantes de la vacancia mantienen un potencial electrostático neutro (superficie de color verde) ya que están más alejados del N y no perciben los cambios generados por el N.

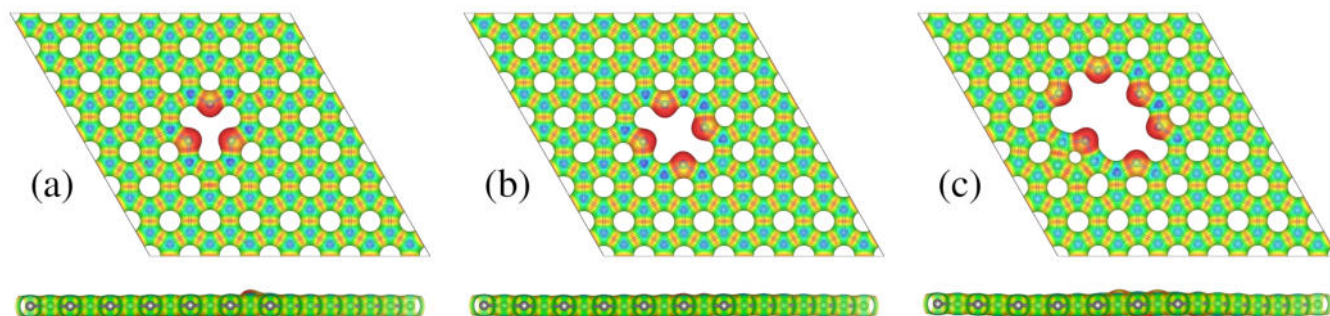


Figura 22: Mapas de potencial electroestatico para las estructuras dopadas con N. (a) Gr-V<sub>1</sub>, (b) Gr-V<sub>2</sub> y (c) Gr-V<sub>6</sub>.

Descubrimos que en los modelos nitrogenados, la molécula de O<sub>2</sub> no se quimisorbe; como se muestra en la Figura 23, adopta una configuración de fisiosorción con una energía de adsorción de -0.052, -0.063 y -0.048 eV para los modelos nitrogenados Gr-V<sub>1</sub>, Gr-V<sub>2</sub> y Gr-V<sub>6</sub>, respectivamente. La molécula de O<sub>2</sub> no se quimisorbe debido a la repulsión electrostática entre la molécula y el N, ya que ambos presentan un potencial electrostático negativo. Esto significa que la reducción por la vía de 4 electrones no tendrá lugar, dado que la quimisorción de la molécula de O<sub>2</sub> es un estado requerido. Este resultado coincide con informes previos, que detallan que el N proporciona estabilidad al sistema y es el C con electrones no apareados donde se lleva a cabo la ORR a través de la ruta de cuatro electrones [85].

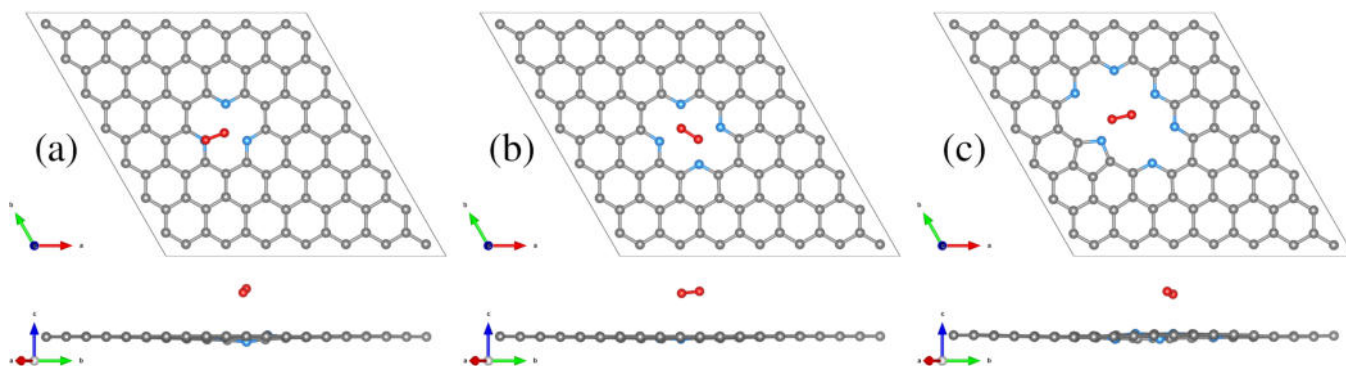


Figura 23: Adsorción de O<sub>2</sub> para las estructuras dopadas con N. (a) Gr-V<sub>1</sub>, (b) Gr-V<sub>2</sub> y (c) Gr-V<sub>6</sub>.

## 4.7. Conclusión.

Se optimizaron geoméricamente veinticuatro monocapas con vacancias mediante cálculos DFT y se analizó su estabilidad utilizando el formalismo de la energía de formación. Los resultados mostraron que la estabilidad disminuye a medida que aumenta el tamaño del poro en el grafeno. Para comprender mejor el papel del anillo de carbono pentagonal en el mecanismo de la ORR, se llevaron



a cabo procesos de oxidación e hidrogenación. Los modelos estudiados demostraron la capacidad de quimisorber moléculas de  $O_2$ , disociándolas en átomos de oxígeno que se enlazan químicamente a los átomos de  $C_\alpha$ . La incorporación de átomos de hidrógeno puede transformar estos átomos de oxígeno en OH quimisorbidos y luego en moléculas de  $H_2O$  fisisorbidas. Un aspecto crucial de este proceso es que, para liberar una molécula de  $H_2O$ , el  $C_\alpha$  que captura el oxígeno en proceso de conversión a  $H_2O$  debe ser previamente hidrogenado.

Esto significa que, después de la reducción de todo el oxígeno a  $H_2O$ , el sustrato se pasiva, lo que podría limitar su capacidad para continuar catalizando la ORR. Los modelos dopados con nitrógeno revelaron que la presencia de N, ya sea en configuraciones piridínicas o pirrolíticas, no promueve la reducción de  $O_2$ . En cambio, el nitrógeno proporciona una mayor estabilidad a la monocapa de carbono. Este resultado es importante porque sugiere que, aunque el dopaje con N puede mejorar la estabilidad estructural del grafeno, no necesariamente mejora su actividad catalítica para la ORR. Esto concuerda con algunos estudios previos que habían sugerido que el dopaje con nitrógeno podría ser beneficioso para la ORR [86]. Sin embargo, nuestro estudio indica que el efecto principal del nitrógeno es estabilizar la estructura, lo que podría estabilizar defectos híbridos con algún  $C_{\alpha}lpha$  permitiendo enlaces sueltos que promovieran la ORR; además, podría ser útil en aplicaciones donde la estabilidad es crítica, pero no necesariamente en la ORR.

En conjunto, estos resultados contribuyen a una comprensión más profunda del comportamiento de los átomos en vacancias y anillos pentagonales en la monocapa de grafeno durante la ORR. Este conocimiento es crucial para el diseño de nuevos materiales catalíticos basados en grafeno, optimizando tanto su estructura como su funcionalidad para aplicaciones específicas en celdas de combustible y otros dispositivos electroquímicos. Al identificar cómo las vacancias y el dopaje con nitrógeno afectan la estabilidad y reactividad del grafeno, se pueden desarrollar estrategias más efectivas para mejorar su rendimiento como catalizador en la ORR.

## 5. Estudio de la Reacción de Reducción de Oxígeno sobre TM-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub>.

### 5.1. Resumen.

En este capítulo, mediante cálculos basados en la teoría del funcional de la densidad, proporcionamos un estudio detallado del papel que desempeñan los metales de transición como catalizadores de un solo átomo en la generación de la vía de cuatro o dos electrones en la reacción de reducción de oxígeno. Los resultados presentados aquí permiten proponer y esclarecer parámetros, como el momento magnético, que permiten controlar la selectividad hacia la reacción de cuatro electrones. Estos hallazgos contribuirán de manera significativa al diseño de materiales electrocatalíticos optimizados para aplicaciones específicas.

### 5.2. Antecedentes.

La reacción de reducción de oxígeno es de gran importancia debido a sus aplicaciones tanto en el ámbito de las energías alternativas, mediante la ruta de los cuatro electrones, como en la remediación ambiental, mediante la ruta de los dos electrones. En consecuencia, el control de la selectividad de esta reacción es de considerable interés científico y tecnológico.

Los sistemas gráficos nitrogenados han demostrado ser catalizadores eficaces para promover la ORR. Además, los catalizadores de un solo átomo (SAC, por sus siglas en inglés) han ganado relevancia en diversas reacciones catalíticas. En este contexto, se han utilizado sistemas gráficos nitrogenados como soportes para el depósito del SAC. El entorno fisicoquímico en el que se deposita el SAC puede variar significativamente, lo que afecta de manera directa su efectividad catalítica.

Se ha establecido que el tamaño de la vacancia generada por la falta de dos átomos de carbono en la red gráfica crea un espacio suficiente para que el SAC se adsorba e incorpore adecuadamente en la estructura gráfica.

### 5.3. Planteamiento del Problema.

A pesar de lo anteriormente mencionado, hasta la fecha, no se ha detallado el rol a nivel atómico de los catalizadores de un solo átomo en la reacción de reducción de oxígeno. Esta falta de información constituye la principal interrogante que se abordará y resolverá en el presente capítulo.

### 5.4. Hipótesis.

La reactividad de los catalizadores de un solo átomo incorporados en un sistema gráfico nitrogenado podría promover rutas de reacción favorables para la reacción de reducción de oxígeno. Si se identifican y comprenden las características específicas que debe poseer el SAC, se puede lograr una selectividad controlada en dicha reacción.

## 5.5. Parámetros Computacionales.

Los cálculos se llevaron a cabo utilizando la paquetería *Vienna Ab initio Simulation Package* (VASP) [87, 88]. El software emplea un conjunto de base de ondas planas para la expansión de los estados electrónicos. Se utilizó una energía de corte de 450 eV. Las energías de intercambio-correlación se calcularon con la aproximación de gradiente generalizado (GGA), parametrizada por Perdew-Burke-Ernzerhof [82]. Los pseudopotenciales se trataron utilizando el método de ondas proyectadas aumentadas (PAW) [89]. La relajación de los átomos continuó hasta que las fuerzas alcanzaron un valor por debajo de 0.0001 eV/Å. La zona de Brillouin se muestreó con un mallado de puntos k de 15x15x1 siguiendo el esquema de Monkhorst-Pack [90]. Este muestreo se utilizó para la optimización estructural dentro de la celda unitaria del grafeno. Para la caracterización electrónica de los modelos estables, se utilizó un mallado de puntos k de 45x45x1. Se ha utilizado una periodicidad de grafeno de 5x5. Se utilizó un espacio vacío de 20 Å, perpendicular a la monocapa, para evitar auto-interacciones debido a las condiciones de contorno periódicas.

## 5.6. Resultados y Discusión.

### 5.6.1. Sistemas TM-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub>.

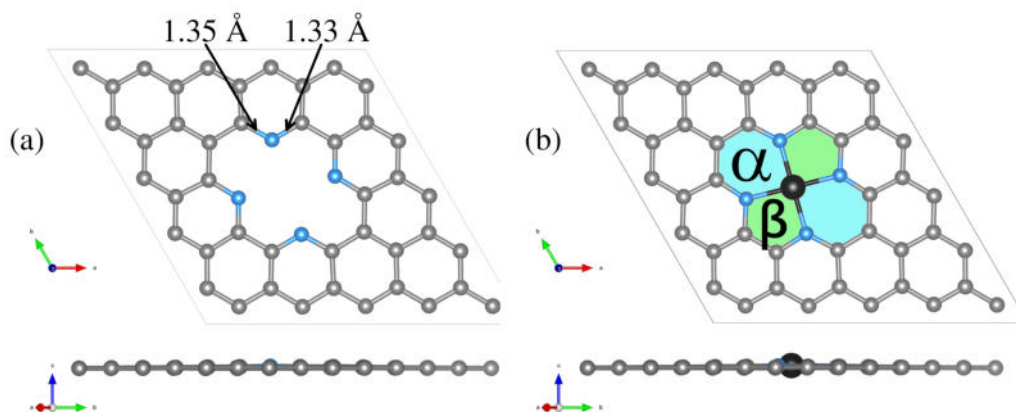


Figura 24: (a) Sistema N<sub>4</sub>V<sub>2</sub> y (b) sistema TM-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub>. Las esferas grises, azul claro y negro hacen referencia a los átomos de carbono, nitrógeno y TM (Cr, Mn, Fe, Co, Ni y Cu), respectivamente.

Comenzamos seleccionando el modelo adecuado para la incorporación de átomos de metales de transición (TM) en una hoja de grafeno que nos permita explorar el proceso de ORR para diferentes centros metálicos. Se ha observado y caracterizado minuciosamente una hoja de grafeno con un defecto de doble vacancia rodeado por cuatro átomos de nitrógeno piridínico (N<sub>4</sub>V<sub>2</sub>) mediante microscopía electrónica de transmisión de resolución atómica y espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS) [91]. En la literatura, se ha reportado, que estos defectos de doble vacancia con nitrógeno piridínico han demostrado la capacidad de atrapar átomos metálicos individuales en el sitio del defecto. Asimismo, se han generado diferentes tipos de vacancias en una hoja de grafeno mediante bombardeo de átomos/iones de alta energía, y se ha observado el defecto de doble vacancia (V<sub>2</sub>) con microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) [92].

En estos estudios, se pudieron visualizar átomos metálicos atrapados en una doble vacancia con altas energías de enlace, lo que hace que el sitio del átomo metálico individual sea lo suficientemente estable para sobrevivir a la irradiación del haz de electrones en HRTEM. Además, se han incorporado átomos individuales de hierro en sitios N<sub>4</sub>V<sub>2</sub>, distribuidos uniformemente a lo largo de la hoja de grafeno. La estructura atómica de estos centros Fe-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub> fue estudiada utilizando HRTEM, EELS y microscopía de efecto túnel de baja temperatura (STM) [93]. Por lo tanto, seleccionamos el modelo TM-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub> de grafeno para la incorporación de diversos átomos de TM.

La monocapa de grafeno N<sub>4</sub>V<sub>2</sub> es una estructura plana no magnética con un parámetro de red calculado de 12.31 Å. Cada átomo de C está en una hibridación  $sp^2$  con longitudes de enlace C-C de 1.42 Å, mientras que cada átomo de N se une a dos átomos de C (C-N-C) con longitudes de enlace de 1.35 Å y 1.33 Å, como se indica en la Figura 24(a), similar a los enlaces C-N encontrados en la piridina [94]. La configuración de adsorción más favorable para los adatomos metálicos es cuando están localizados en la vacancia, uniéndose a cuatro átomos de N con longitudes de enlace equivalentes, como se muestra en la Figura 24(b). El TM forma dos anillos pentagonales y dos hexagonales. Por lo tanto, en la Figura 24(b) son posibles dos ángulos de enlace N-TM-N diferentes:  $\alpha$  y  $\beta$ .

La incorporación del átomo de TM induce una deformación estructural en la vecindad del sitio de adsorción, permaneciendo sobre el plano de la monocapa sin sobresalir. Específicamente, modifica los enlaces C-N, ya que el entorno químico de los átomos de N cambia significativamente debido al TM. Las estructuras relajadas y las longitudes de enlace covalentes de los sistemas TM-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub> se resumen en la Figura 25 y en la Tabla 1, respectivamente. En esta tabla, los átomos de carbono involucrados en la interacción directa con el N están indicados con un asterisco (C\*), mientras que aquellos que no interactúan directamente no tienen dicho asterisco. El TM modifica la estructura de la monocapa y altera la distribución de la carga electrónica, así como el comportamiento magnético del sistema.

Sistemas	Distancias de Enlace (Å)			Cargas de Bader ( $\Delta Q e^-$ )				Magnetización ( $\mu_B$ )	
	C-C	C-N	TM-N	C*	N	C	TM	Total	TM
N <sub>4</sub> V <sub>2</sub>	1.42	1.34	~	0.60	-1.11	-0.01	~	0.00	~
Cr-N <sub>4</sub> V <sub>2</sub>	1.42	1.37	1.94	0.46	-1.23	0.00	1.24	3.49	3.44
Mn-N <sub>4</sub> V <sub>2</sub>	1.42	1.38	1.91	0.31	-1.19	0.03	1.28	2.81	3.00
Fe-N <sub>4</sub> V <sub>2</sub>	1.42	1.38	1.89	0.46	-1.22	0.00	1.08	1.84	1.91
Co-N <sub>4</sub> V <sub>2</sub>	1.42	1.38	1.87	0.45	-1.20	0.00	0.86	0.61	0.70
Ni-N <sub>4</sub> V <sub>2</sub>	1.42	1.38	1.87	0.40	-1.19	0.01	0.82	0.00	0.00
Cu-N <sub>4</sub> V <sub>2</sub>	1.42	1.38	1.92	0.34	-1.20	0.02	0.94	0.92	0.52

Tabla 1: Parámetros estructurales, cargas de Bader y magnetización para todos los sistemas.

El exceso de carga electrónica y las características magnéticas están altamente localizadas en el TM y, en menor medida, en sus primeros vecinos, lo que impulsa cambios en la actividad catalítica de la monocapa. Por lo tanto, cada TM afecta de manera diferente a la ORR. El momento magnético de cada TM en los modelos (TM-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub>) también se incluye en la Tabla 1. De acuerdo

con los datos presentados en dicha tabla, Cr es el más magnético, mientras que Ni presenta una magnetización nula. Además, el Mn es el elemento que más carga pierde en comparación con los otros TM. Es importante tener en cuenta que, aunque Cu es un metal no magnético, genera una pequeña magnetización en el sistema debido a la configuración superficial atómica en la que se deposita.

Durante esta investigación, las estructuras atómicas se optimizaron de manera metódica sin imponer restricciones para determinar los valores del momento magnético. Este proceso consideró múltiples configuraciones magnéticas iniciales y se observó una convergencia consistente de todas las configuraciones hacia un único resultado final.

La diferencia en las cargas de Bader ( $\Delta Q$ ) mostradas en la tabla 1, se calcularon restando la carga de la especie aislada de la carga de la especie en el entorno, siguiendo la siguiente fórmula:

$$\Delta Q = Q_x - Q_{\text{env}}$$

Donde  $\Delta Q$  representa la diferencia en las cargas de Bader,  $Q_x$  es la carga de la especie atómica aislada y  $Q_{\text{env}}$  es la carga de la misma especie atómica en el entorno químico. Por lo tanto, si una especie presenta una carga positiva, significa que ha perdido carga; si presenta una carga negativa, indica que ha ganado carga, mientras que valores cercanos a cero indican que la especie permanece neutra.

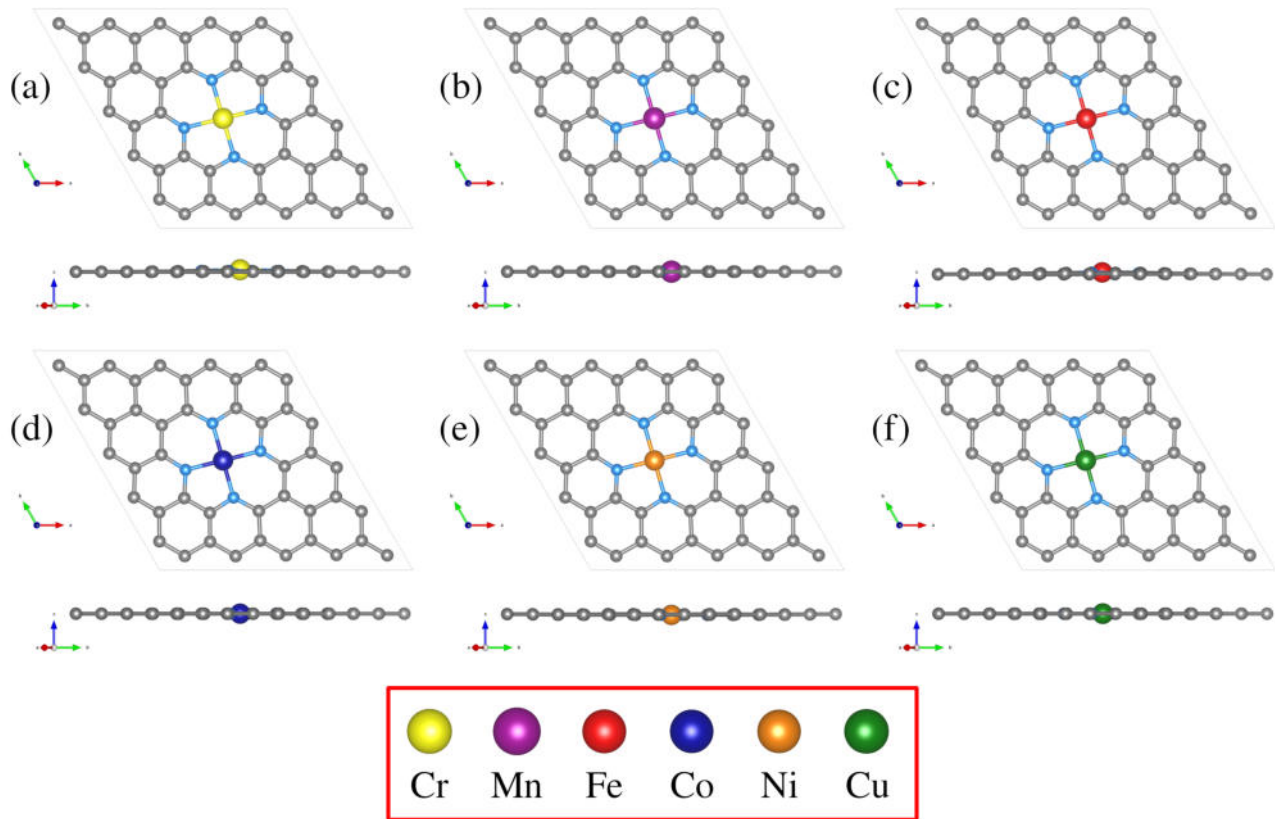


Figura 25: Sistemas (a) Cr-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub>, (b) Mn-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub>, (c) Fe-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub>, (d) Co-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub>, (e) Ni-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub> y (f) Cu-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub>. En el cuadro rojo se muestra el esquema de colores utilizado para cada adatomo.

### 5.6.2. Mecanismo de Reacción.

Una vez generados los modelos para los distintos átomos de TM, procedemos a describir detalladamente el proceso de la ORR paso a paso. Este proceso es crucial para comprender cómo ocurre la reducción del oxígeno en el contexto de la catálisis. Comienza con la adsorción de O<sub>2</sub> en el catalizador, un paso fundamental que determina la eficiencia de la reacción. A continuación, se lleva a cabo el proceso de hidrogenación del O<sub>2</sub>, que puede ocurrir de varias maneras y dar lugar a diferentes vías de reacción. La identificación de estos caminos y la comprensión de sus mecanismos son de gran importancia para el diseño racional de catalizadores eficaces para la ORR. Además, comprender cómo se comportan los diferentes átomos de TM en este proceso puede proporcionar información crucial sobre cómo optimizar la actividad catalítica y la selectividad hacia la vía de reacción deseada.

En cada paso de la reacción, la energía de formación ( $E_{\text{for}}$ ) se calculó utilizando la siguiente fórmula:

$$E_{\text{for}} = E_{\text{step}} - E_{\text{ref}} - n_o\mu_o - n_H\mu_H$$

Donde  $E_{\text{step}}$  representa la energía del paso de la reacción,  $E_{\text{ref}}$  es la energía de referencia,  $n_o$  es el número de átomos de oxígeno,  $\mu_o$  es el potencial químico del oxígeno,  $n_H$  es el número de átomos de hidrógeno, y  $\mu_H$  es el potencial químico del hidrógeno. Este formalismo es fundamental porque nos permite determinar la energía asociada a la formación de los productos y reactivos en cada etapa de la reacción. Utilizamos esta metodología para comprender mejor los cambios energéticos que tienen lugar durante la reacción de interés y para evaluar la viabilidad de los diferentes pasos. Sin embargo, para un análisis más cercano a los experimentos, más adelante se empleará la metodología propuesta por Nørskov [20], que proporciona una descripción más detallada de los procesos de adsorción y reacción en las interfaces catalíticas. El mecanismo de reacción se muestra en la Figura 26, mientras que las energías de formación se presentan en la Figura 27.

Para las monocapas TM-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub>, con TM = Cr, Mn, Fe o Co, la molécula de O<sub>2</sub>\* se quimisorbe (\* representa un estado de quimisorción), ganando 1.92, 1.38, 0.77 y 0.75 eV, respectivamente (ver Figura 27(a)). Por otro lado, en Ni-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub> y Cu-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub>, la molécula de O<sub>2</sub> se fisorbe. En O<sub>2</sub>@Cr-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>@Mn-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>@Fe-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub>, la molécula de O<sub>2</sub>\* se estabiliza en una configuración de lado (paralela a la monocapa), con el TM unido a cada átomo de oxígeno del O<sub>2</sub>\*, lo que resulta en la elongación del enlace O-O. La formación de dos enlaces covalentes idénticos entre el TM y el O<sub>2</sub>\* resulta en una adsorción más fuerte (ganando más energía), en comparación con sistemas donde la quimisorción ocurre mediante una configuración de extremo (creando un solo enlace TM-O), como es el caso de O<sub>2</sub>@Co-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub>. Para este caso se observa una ligera elongación en la longitud de enlace O-O. Por otro lado, cuando el O<sub>2</sub> interactúa con Ni-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub> y Cu-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub> después de la optimización geométrica, la molécula se separa del sustrato, terminando en configuraciones sin formar enlaces químicos.

Debido al TM, las modificaciones estructurales de las moléculas de O<sub>2</sub> son cruciales para la reacción, porque afectan al mecanismo de reacción de la ORR. Las longitudes de enlace calculadas se resumen en la Tabla 2 y todas las configuraciones O<sub>2</sub>@TM-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub> se muestran en la Figura 26(b). El mecanismo de hidrogenación se estudia mediante la adición sistemática de átomos de H hasta que la molécula de O<sub>2</sub> se reduce por completo. Por cada átomo de H incorporado en el sistema, se realiza una búsqueda estructural para encontrar la configuración más estable desde el punto de vista energético.

Sistemas	Distancias de Enlace (Å)				Enlace $\text{O}_2$ (Å) (fase gas)
	N-C	TM-N	TM-O	O-O	
$\text{Cr-N}_4\text{V}_2$	1.38	2.00	1.86	1.37	1.21
$\text{Mn-N}_4\text{V}_2$	1.38	1.98	1.90	1.35	1.21
$\text{Fe-N}_4\text{V}_2$	1.37	1.97	2.02	1.28	1.21
$\text{Co-N}_4\text{V}_2$	1.38	1.90	1.96	1.29	1.21
$\text{Ni-N}_4\text{V}_2$	1.38	1.89	~	1.26	1.21
$\text{Cu-N}_4\text{V}_2$	1.37	1.93	~	1.26	1.21

Tabla 2: Parámetros estructurales después de la adsorción de  $\text{O}_2$  en los sistemas  $\text{TM-N}_4\text{V}_2$ . La última columna describe la distancia O-O en la fase gaseosa de la molécula como referencia.

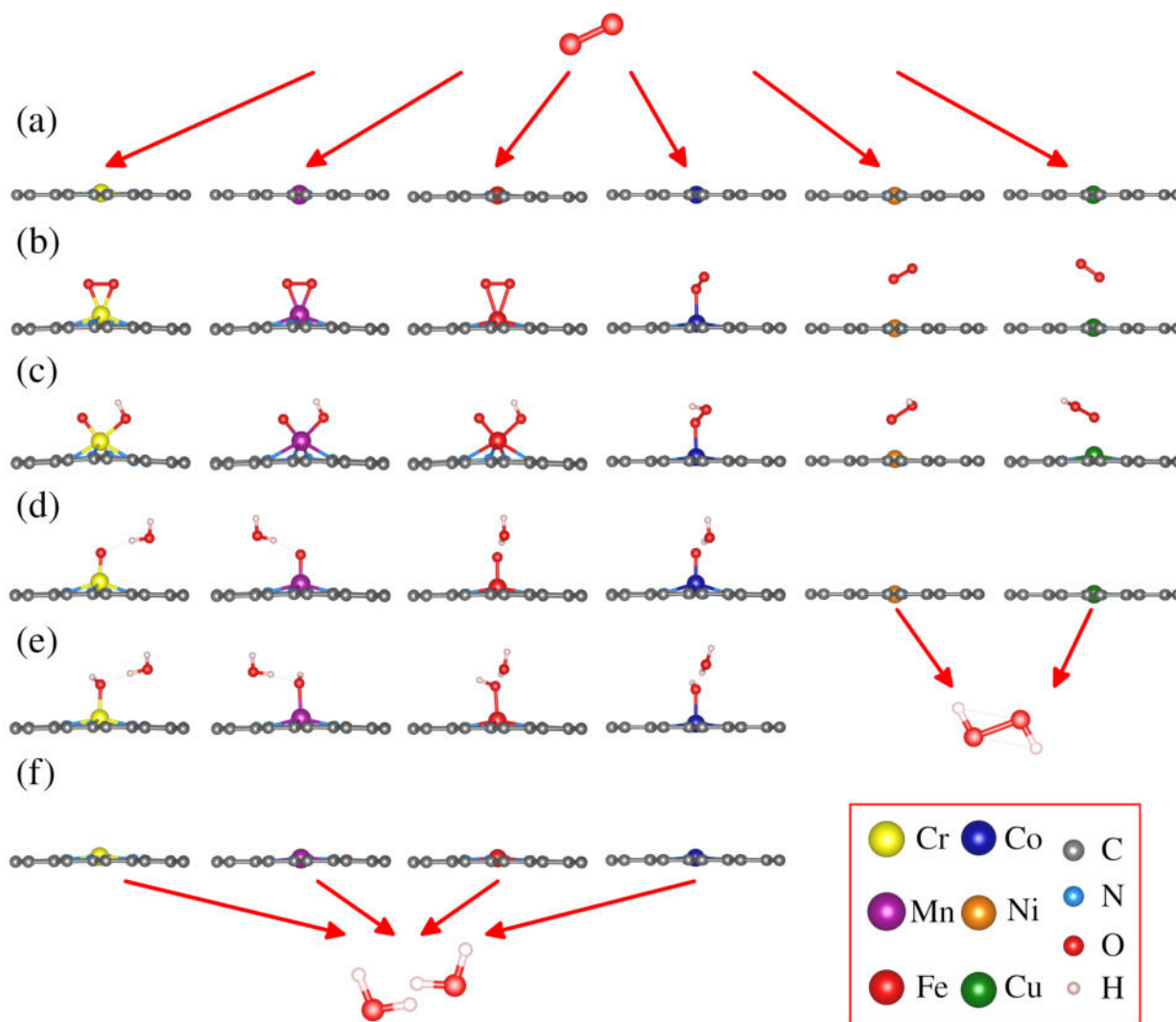


Figura 26: Mecanismo de reacción para las estructuras  $\text{TM-N}_4\text{V}_2$ . A manera de fila vemos el mismo paso de la reacción para diferente adátomo metálico mientras que a manera de columna se muestra la ruta completa para un solo adátomo. En el cuadro rojo se muestra el esquema de colores.

El primer átomo de H agregado al sustrato TM-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub>, con TM = Cr, Mn o Fe, se une a un átomo de O, lo que resulta en la disociación de la molécula de O<sub>2</sub>\* en O\* y OH\* en la superficie (etiquetamos esta configuración estructural como O\* + OH\*@TM-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub> con TM = Cr, Mn o Fe). Tanto O como OH se unen al átomo de TM, lo que lleva a un mecanismo disociativo de la ORR. Cabe destacar que estos TMs presentan momentos magnéticos significativos (mayores de 2.00  $\mu_B$ , como se ve en la Tabla 1). Por lo tanto, la alta magnetización de los TMs facilita la ruptura del enlace covalente O-O, una vez que llega el primer H.

Como se ve en la Figura 27(b), hay una gran ganancia en la energía de formación en esta primera hidrogenación, para los sistemas con Cr, Mn, Fe. Para el sistema Co-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub>, el átomo de H agregado reduce el O<sub>2</sub>\* en OOH\*, con una ganancia muy pequeña en energía. En los sistemas TM-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub>, con TM = Ni o Cu, también se forma OOH, pero en este caso es fisisorbido. En estos tres casos, la longitud del enlace O-O se incrementa con la formación de OOH. La Figura 26(c) muestra la estructura atómica de los sistemas después de la primera hidrogenación, mientras que los parámetros estructurales relevantes se resumen en la Tabla 3.

Sistema	Distancia de Enlace (Å)			
	TM-N	TM-O	O-O	O-H
O*+OH*@Cr-N <sub>4</sub> V <sub>2</sub>	2.04 a 2.22	1.61 y 1.93	~	1.00
O*+OH*@Mn-N <sub>4</sub> V <sub>2</sub>	2.07 a 2.24	1.61 y 1.93	~	1.00
O*+OH*@Fe-N <sub>4</sub> V <sub>2</sub>	2.19 a 2.26	1.68 y 1.95	~	1.00
OOH*@Co-N <sub>4</sub> V <sub>2</sub>	1.90	1.96	1.39	1.00
OOH@Ni-N <sub>4</sub> V <sub>2</sub>	1.89	~	1.36	1.00
OOH@Cu-N <sub>4</sub> V <sub>2</sub>	1.96	~	1.37	1.00

Tabla 3: Longitudes de enlace después de la primera hidrogenación de los sistemas O<sub>2</sub>@TM-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub>.

Para O\* + OH\*@TM-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub> (TM = Cr, Mn y Fe), el segundo H forma una molécula de H<sub>2</sub>O fisisorbida, dejando un O\* quimisorbido. En el caso de Co, el nuevo H rompe el enlace covalente O-O del OOH\*, liberando una molécula de H<sub>2</sub>O y dejando un átomo de O\* unido en la parte superior del átomo de TM (TM = Co). En los cuatro casos anteriores, la molécula de agua se orienta de tal manera que un átomo de H apunta hacia el O\*, formando un enlace de H entre el H<sub>2</sub>O y el O\*.

Por otro lado, en el caso del OOH fisisorbido (TM = Ni y Cu), la interacción con el segundo H resulta en la formación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Este resultado indica que los sistemas Ni-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub> y Cu-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub> proceden a través de la vía de dos electrones. Los sistemas descritos se ilustran en la Figura 26(d).

Hay algunos informes experimentales de Cu como catalizadores de un solo átomo en estructuras de carbono, que reportan una buena actividad de ORR de cuatro electrones [95, 96]. Debe aclararse que los sitios Cu-N<sub>4</sub> no son activos para la ORR de cuatro electrones (como demuestran nuestros resultados de DFT) cuando el Cu está presente con una valencia química de +2, lo que requiere la conversión y estabilización del centro activo de Cu a una valencia química más cercana a +1 para lograr la actividad de ORR de cuatro electrones, como se ha logrado en los sitios Cu-N<sub>2</sub> [95, 96].



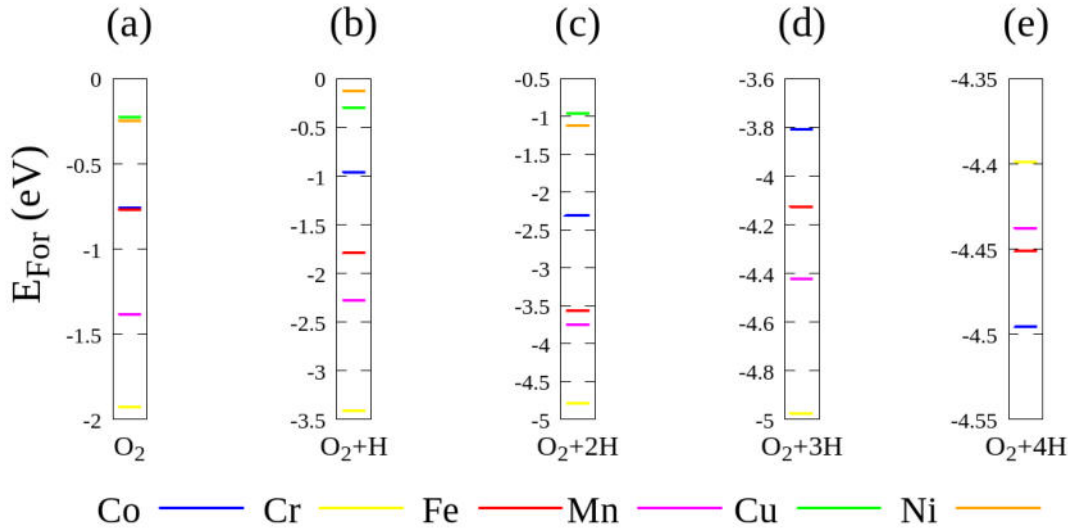


Figura 27: Energías de formación para cada paso de la reacción. (a-e) desde la adsorción de  $\text{O}_2$  hasta su completa hidrogenación.

Una vez que se ha agregado el segundo átomo de H, se incorpora un tercer átomo de H en los sistemas, continuando con el proceso de hidrogenación para los sistemas restantes (TM = Cr, Mn, Fe o Co). El tercer átomo de H se une al  $\text{O}^*$ , lo que resulta en la formación de  $\text{OH}^*$  para los cuatro sistemas. El  $\text{H}_2\text{O}$  fisisorbido permanece cerca del  $\text{OH}^*$ , y rota, de modo que se forma un enlace de H entre el  $\text{H}_2\text{O}$  y el  $\text{OH}^*$ , como se muestra en la Figura 26(e). La adición del último átomo de H resulta en la formación de una nueva molécula de  $\text{H}_2\text{O}$ , luego ambas moléculas se desorben, como se ilustra en la Figura 26(f).

En el análisis actual, Cr, Mn, Fe y Co inducen la selectividad hacia la reacción de cuatro electrones ya que el TM incorporado genera una interacción fuerte (quimisorción) con la molécula de  $\text{O}_2^*$ , lo que permite la ruptura del enlace de la molécula de  $\text{O}_2^*$ . Los otros dos catalizadores de un solo átomo (Ni y Cu) muestran una interacción más débil con la molécula de  $\text{O}_2$  (fisisorción), lo que resulta en la formación de la molécula de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

La Figura 27 muestra que hay una ganancia en las energías de formación durante la adición del segundo, tercer y cuarto átomo de H, respectivamente en los sistemas Cr, Mn, Fe y Co. Esto indica que estos estados son energéticamente favorables. Por lo tanto, los sistemas  $\text{TM-N}_4\text{V}_2$  con TM = Cr, Mn, Fe y Co reducen el  $\text{O}_2$  a través de la vía de cuatro electrones, formando dos moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ .

### 5.6.3. Análisis de Energías Libres.

El cálculo de las energías libres asociadas a los pasos de reacción en la reducción electroquímica del oxígeno se realizó siguiendo la metodología establecida por Norskov [20]. Esta metodología proporciona un enfoque riguroso para evaluar las energías de los estados intermedios de reacción y sus cambios asociados en función de las condiciones electroquímicas. En nuestro estudio, calculamos las energías libres de los diferentes estados de reacción en condiciones de potencial cero (equivalente a cuando la celda hace corto-circuito) y un pH de 0.

Para calcular la energía libre de cada paso de reacción ( $\Delta G$ ), utilizamos la siguiente ecuación:

$$\Delta G = \Delta E + \Delta ZPE - T\Delta S \quad (111)$$

Donde  $\Delta E$  representa la energía relativa de cada paso con respecto al estado final (formación de agua),  $\Delta ZPE$  es la diferencia en las energías de punto cero y  $\Delta S$  es el cambio en la entropía. La energía relativa ( $\Delta E$ ) se calculó utilizando cálculos de primeros principios basados en la teoría del funcional de la densidad.

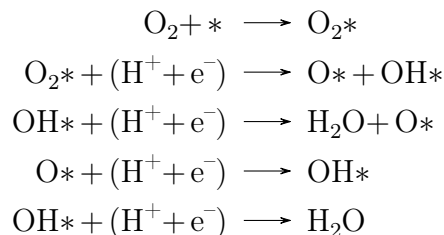
Para el caso de la reacción de cuatro electrones, la diferencia de energía libre para la reacción completa se tomó de experimentos anteriores con un valor de 4.92 eV [20]. Los valores negativos de  $\Delta G$  indican una configuración más estable después de cada paso de la reacción.

Dado que la ORR tiene lugar en el cátodo de una celda de combustible, existe un sobrepotencial asociado con esta reacción. Por lo tanto, se incluyó el efecto de un potencial de polarización ( $U$ ) en todos los estados que involucran un electrón en el electrodo, desplazando la energía de estos estados por  $-eU$ , donde  $e$  es la carga elemental. Esto nos permitió evaluar cómo variaba la energía libre de la reacción en función del voltaje aplicado, proporcionando una visión más completa de la termodinámica de la ORR en condiciones electroquímicas. Sin embargo, no se consideró el efecto del pH en este análisis, ya que nuestro enfoque se centró principalmente en los mecanismos de reacción de la ORR. Este enfoque nos permitió obtener una comprensión detallada de las energías libres asociadas a cada paso de la ORR y su variación en función de las condiciones electroquímicas, lo que contribuyó significativamente a nuestro entendimiento de los mecanismos de esta importante reacción.

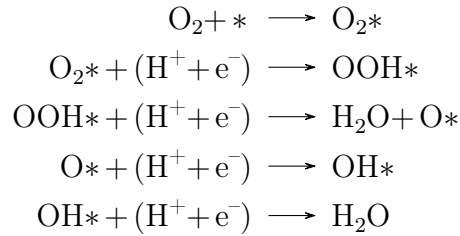
Los estados elementales de reacción para la ORR pueden dividirse en tres categorías principales dependiendo de los mecanismos específicos involucrados en la ruptura y formación de enlaces durante la reacción:

- Ruta Disociativa
- Ruta Asociativa
- Ruta de Fisisorción

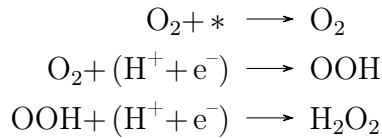
Para la ORR disociativa, que implica la ruptura del enlace O-O en la molécula de oxígeno (O<sub>2</sub>), los estados elementales de reacción describen los pasos de adsorción, descomposición y desorción de los intermediarios de reacción en la superficie del catalizador. Estos estados se representan mediante ecuaciones que describen la adsorción inicial de O<sub>2</sub>, la formación de especies intermedias como O y OH, y la producción final de H<sub>2</sub>O.



Por otro lado, la ORR asociativa implica la formación de un enlace entre la molécula de oxígeno y el adatomo metálico para producir especies intermedias como el OOH. Los estados elementales de reacción para este mecanismo incluyen la adsorción de O<sub>2</sub>, la formación de OOH y su posterior descomposición para producir H<sub>2</sub>O.



Por último, la ORR de fisisorción implica la interacción débil de la molécula de oxígeno con la superficie del catalizador, sin la ruptura del enlace O-O. En este caso, los estados elementales de reacción describen la fisisorción de O<sub>2</sub>, seguida de su reducción a especies intermedias como OOH y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



Cada uno de estos mecanismos de reacción puede ser evaluado mediante cálculos de energía libre para determinar su viabilidad termodinámica en diferentes condiciones electroquímicas. Estas ecuaciones elementales de reacción proporcionan una descripción detallada de los pasos involucrados en la ORR y son fundamentales para comprender y diseñar catalizadores eficientes para aplicaciones en celdas de combustible y otras tecnologías relacionadas.

En los sistemas donde los metales de transición tienen el mayor momento magnético, como Cr, Mn y Fe (3.78, 3.29 y 2.01  $\mu_B$  respectivamente), se observa un mecanismo disociativo de la reacción. Este fenómeno se refiere a la ruptura de la molécula de oxígeno (O<sub>2</sub>) en especies más pequeñas, lo que facilita su posterior reacción. Los cálculos muestran que estos sistemas exhiben una ganancia significativa en la energía libre de adsorción de la molécula de oxígeno, lo que indica una mayor afinidad para su unión a la superficie catalítica, como se puede ver en la Figura 28(a-c). Además, la llegada del primer átomo de hidrógeno (H) causa otra gran ganancia en la energía libre, lo que sugiere una reacción exotérmica y favorable termodinámicamente.

Estas observaciones son consistentes con la teoría de la actividad catalítica, donde la disponibilidad de sitios activos con una alta afinidad para los reactivos puede promover una mayor velocidad de reacción. En este caso, el alto momento magnético de los metales de transición parece influir en la capacidad de la superficie catalítica para adsorber y disociar la molécula de oxígeno, lo que impulsa el proceso de reducción del oxígeno.

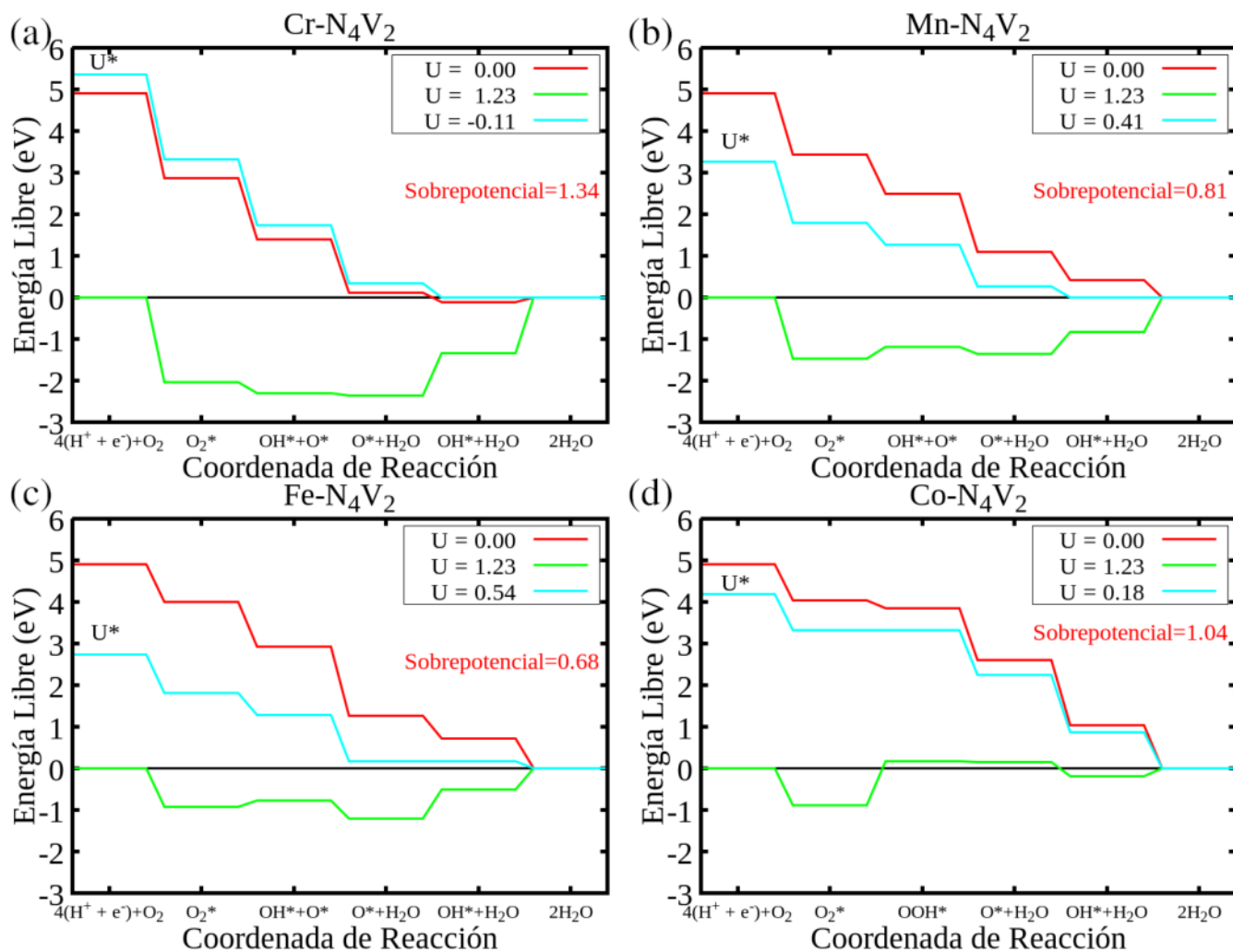


Figura 28: Diagramas de energía libre para (a)  $\text{Cr-N}_4\text{V}_2$ , (b)  $\text{Mn-N}_4\text{V}_2$ , (c)  $\text{Fe-N}_4\text{V}_2$  y (d)  $\text{Co-N}_4\text{V}_2$ .

Además, se consideraron diferentes potenciales aplicados al electrodo ( $U$ ) para comprender cómo afectan la termodinámica de la reacción. Un potencial de  $U = 0$  representa un cortocircuito en la celda, mientras que  $U = 1.23$  V indica el máximo potencial permitido por la termodinámica. Los cálculos revelaron que para valores de  $U$  superiores, los últimos pasos de la reacción se vuelven cuesta arriba en términos energéticos, lo que sugiere que se requiere más energía para completar la reacción y no resulta favorable termodinámica hablando.

Un mecanismo asociativo se observa en el caso del Co, con un momento magnético de  $0.92 \mu_B$ . Esto significa que el oxígeno molecular no se disocia en átomos de oxígeno separados cuando se adsorbe en el sitio activo. Los valores calculados de  $\Delta G$ , que representan la energía libre de adsorción, se muestran en la Figura 28(d). A diferencia de los casos anteriores, donde la molécula de  $\text{O}_2$  se descompone en átomos de oxígeno después de la llegada del primer átomo de hidrógeno, en este caso, la ganancia en energía libre es mínima con la incorporación de H. Sin embargo, todos los pasos de la reacción continúan siendo exotérmicos, lo que significa que liberan energía en forma de calor.

También en la misma Figura 28(d), que muestra la variación de la energía libre con respecto al potencial del electrodo ( $U$ ), se observa que, con  $U = 1.23 \text{ V}$  (Curva Verde), después de la ganancia inicial en energía libre, el siguiente paso presenta una barrera energética significativa de  $1.05 \text{ V}$ . Este incremento en la energía requerida indica un cambio en la naturaleza de la reacción, donde se requiere un mayor aporte de energía para avanzar. Ahora el potencial más alto ( $U$ ) en el cual todos los pasos de la reacción son exotérmicos se calcula como  $U = 0.18 \text{ V}$ , resultando en un sobrepotencial de  $1.04 \text{ V}$ . En otras palabras, este es el potencial donde la reacción aún es favorable desde el punto de vista termodinámico, liberando energía en cada paso.

Entre las monocapas magnéticas  $\text{TM-N}_4\text{V}_2$ , los metales de transición Fe y Mn destacan como los sistemas más prometedores debido a sus bajos sobrepotenciales, lo que los convierte en las mejores opciones como catalizadores para la ORR de cuatro electrones. Esta característica sugiere que estos materiales tienen una mayor eficiencia en la reducción del oxígeno en comparación con otros metales de transición. Por otro lado, el Cr presenta una unión tan fuerte con el oxígeno y el hidroxilo que los pasos finales de la reacción tienen barreras energéticas significativamente altas, lo que lo convierte en un candidato menos favorable como catalizador para la ORR. La energía requerida para la primera hidrogenación en el caso del Co también es considerablemente alta, lo que sugiere una menor eficiencia en la reducción del oxígeno. Estas observaciones resaltan la importancia de seleccionar cuidadosamente el metal de transición adecuado para maximizar la eficiencia y la actividad catalítica en la ORR.

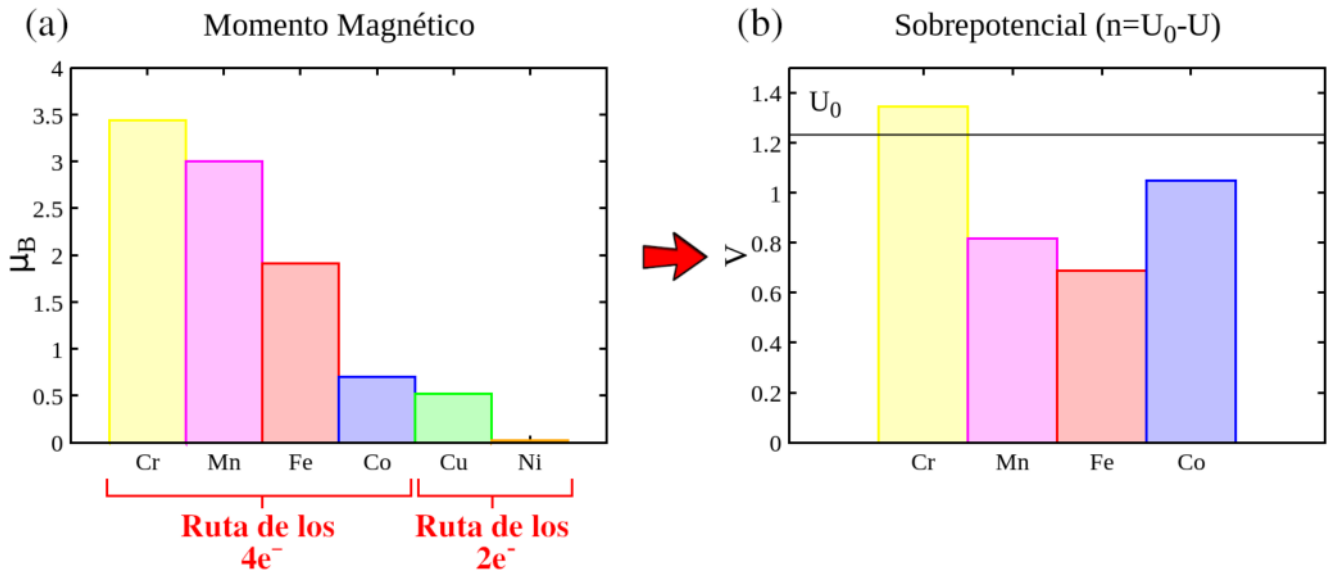


Figura 29: (a) Momentos magnéticos para cada adatomo en la estructura  $\text{TM-N}_4\text{V}_2$  y (b) Sobrepotencial asociado a cada adatomo para la ORR.

En la Figura 29 se evidencia de manera clara la estrecha relación que existe entre el momento magnético del átomo y la selectividad en la reacción de reducción de oxígeno. Observamos que los átomos con mayores momentos magnéticos, como Cr, Mn, Fe y Co, tienden a favorecer la ruta de los cuatro electrones al tener una interacción más robusta con la molécula de  $\text{O}_2$ , lo que les permite reducirla hasta formar  $\text{H}_2\text{O}$ . Por otro lado, los átomos Ni y Cu muestran una interacción más débil

con el O<sub>2</sub>, lo que resulta en una reducción menos completa, generando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en lugar de agua. Este fenómeno sugiere una selectividad ligada al espín, ya que los catalizadores de un solo átomo con mayor momento magnético tienden a preferir la interacción con moléculas de oxígeno en un estado de espín triple. Sin embargo, es importante destacar que existe un rango óptimo para el momento magnético que permite una eficiente ruta de reacción en la ORR. Un exceso en la interacción puede comprometer el sobrepotencial necesario para la ruta de los cuatro electrones. Por lo tanto, los momentos magnéticos similares al del Fe se presentan como los más adecuados para lograr una mayor eficiencia en la ORR de cuatro electrones.

## 5.7. Conclusión.

Se han llevado a cabo estudios exhaustivos sobre monocapas de TM-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub>, abarcando una gama de metales de transición que incluyen Cr, Mn, Fe, Co, Ni y Cu, con el propósito de evaluar su viabilidad como catalizadores para la reacción de reducción de oxígeno. Los resultados obtenidos revelan que la ORR tiene lugar predominantemente en el átomo metálico presente en estas monocapas. Sin embargo, se observa una diferencia significativa en el comportamiento de la ORR dependiendo del tipo de metal de transición empleado.

En los casos de Cr, Mn, Fe y Co, se observa una interacción de quimisorción entre las moléculas de O<sub>2</sub> y los átomos metálicos en la monocapa TM-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub>. Esta interacción química conduce a la disociación del O<sub>2</sub> en especies reactivas como O\* y OH\*, lo que impulsa la reacción hacia la formación de dos moléculas de H<sub>2</sub>O a través de una vía de cuatro electrones. Esta observación sugiere que estos sistemas son prometedores para catalizar la ORR mediante el mecanismo de cuatro electrones, lo cual es altamente deseable en aplicaciones de celdas de combustible debido a su mayor eficiencia y capacidad de generar energía.

Por otro lado, en el caso de Cu y Ni, se evidencia una interacción de fisisorción entre las moléculas de O<sub>2</sub> y los átomos metálicos en la monocapa TM-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub>. Esta fisisorción de O<sub>2</sub> conduce a una ruta de reacción diferente, donde la formación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se convierte en el producto predominante a través de una vía de dos electrones. Este comportamiento puede atribuirse a la débil interacción entre el metal de transición y el O<sub>2</sub> en estos sistemas, lo que resulta en una actividad catalítica distinta para la ORR en comparación con los sistemas de Cr, Mn, Fe y Co.

Además, al analizar la variación de la energía libre en función del sesgo aplicado durante la reacción electroquímica de la ORR, se observa que los sistemas TM = Fe y Mn exhiben los menores sobrepotenciales, lo que los posiciona como candidatos altamente prometedores como electrocatalizadores para la vía de cuatro electrones. En contraste, el Cr muestra una unión tan fuerte con O\* y OH\* que los pasos finales de la reacción se vuelven desfavorables, lo que resulta en un rendimiento deficiente en la ORR.

Así mismo, los resultados de este estudio proporcionan una comprensión detallada del papel crucial que desempeñan los átomos metálicos individuales en la catalización de la ORR, lo que podría orientar el diseño y la optimización de nuevos materiales electrocatalíticos para diversas aplicaciones energéticas y medioambientales.

## 6. Estudio de la Reacción de Reducción de Oxígeno sobre $\text{TM-N}_3\text{V}_1$ .

### 6.1. Resumen.

En este capítulo, se presenta un análisis comparativo del sitio  $\text{TM-N}_3\text{V}_1$  (donde  $\text{TM} = \text{Fe}, \text{Ni}$  o  $\text{Cu}$ ) en la reacción de reducción de oxígeno, contrastándolo con las variantes  $\text{TM-N}_4\text{V}_2$ . El objetivo es destacar la influencia crítica del entorno local en el centro activo y cómo este afecta las propiedades catalíticas del sistema. Este análisis se llevará a cabo mediante cálculos basados en la teoría funcional de la densidad. Se busca demostrar cómo las modificaciones en el entorno pueden alterar la selectividad hacia la ORR de cuatro electrones, cómo esto repercute en la eficiencia catalítica y cómo la polarización inducida puede modificar el mecanismo de la reacción, ofreciendo así perspectivas clave para el diseño de catalizadores más eficaces y selectivos.

### 6.2. Antecedentes.

La importancia del entorno local en el sitio activo de reacción es equiparable a la relevancia del tipo de átomo metálico presente como centro activo para las propiedades catalíticas del sitio. Estudiar la interacción completa entre el átomo metálico y su entorno de coordinación es primordial para influir y determinar el rendimiento final de un adatomo o catalizador de un solo átomo (SAC). El entorno local incluye características como el número de coordinación, la unión química y el entorno estérico, que se convierten en parámetros clave para determinar la actividad final de los sitios activos.

### 6.3. Planteamiento del Problema.

El mecanismo exacto de la reacción para la reducción de oxígeno en los catalizadores de un solo átomo aún no se comprende completamente. La incertidumbre radica en cómo el entorno químico del sitio activo, influenciado por diversos factores como el número específico de vacancias y la disposición de los átomos de nitrógeno piridínico, podría afectar este mecanismo. Estas características del entorno local juegan un papel crucial en la estabilidad y la actividad catalítica de los SAC. Explorar cómo estas variaciones podrían alterar la selectividad y la eficiencia en la reacción de reducción de oxígeno es fundamental para avanzar en el diseño racional de catalizadores más eficaces y selectivos.

### 6.4. Hipótesis.

La variación en el número de vacancias y la disposición de los átomos de nitrógeno piridínico en el entorno químico del sitio activo en la monocapa de grafeno afectará significativamente la selectividad y la eficiencia de la reacción de reducción de oxígeno. Se postula que los cambios en estas características del entorno local modificarán el mecanismo de reacción de los catalizadores de átomos individuales, influenciando directamente su actividad catalítica y estabilidad, permitiendo así el diseño de SAC más efectivos y selectivos para aplicaciones catalíticas avanzadas.

## 6.5. Parámetros Computacionales.

Los cálculos se llevaron a cabo utilizando la paquetería *Vienna Ab initio Simulation Package* (VASP) [87, 88]. El software emplea un conjunto de base de ondas planas para la expansión de los estados electrónicos. Se utilizó una energía de corte de 450 eV. Las energías de intercambio-correlación se calcularon con la aproximación de gradiente generalizado (GGA), parametrizada por Perdew-Burke-Ernzerhof [82]. Los pseudopotenciales se trataron utilizando el método de ondas proyectadas aumentadas (PAW) [89]. La relajación de los átomos continuó hasta que las fuerzas alcanzaron un valor por debajo de 0.0001 eV/Å. La zona de Brillouin se muestreó con un mallado de puntos k de 15x15x1 siguiendo el esquema de Monkhorst-Pack [90]. Este muestreo se utilizó para la optimización estructural dentro de la celda unitaria del grafeno. Para la caracterización electrónica de los modelos estables, se utilizó un mallado de puntos k de 45x45x1. Se ha utilizado una periodicidad de grafeno de 5x5. Se utilizó un espacio vacío de 20 Å, perpendicular a la monocapa, para evitar auto-interacciones debido a las condiciones de contorno periódicas.

## 6.6. Resultados y Discusión.

### 6.6.1. Sistemas TM-N<sub>3</sub>V<sub>1</sub>.

Como se indicó previamente, esta sección de los resultados se enfoca en explorar cómo el entorno local que rodea al adatomo puede influir en las posibles rutas de reacción para la reducción del oxígeno. En este sentido, hemos seleccionado un nuevo modelo que consiste en la estructura N<sub>3</sub>V<sub>1</sub>, la cual presenta una vacante de carbono y tres átomos de nitrógeno piridínicos, como puede verse en la Figura 30(a). La selección de este modelo se basó en observaciones experimentales y en su capacidad para acomodar adatomos metálicos.

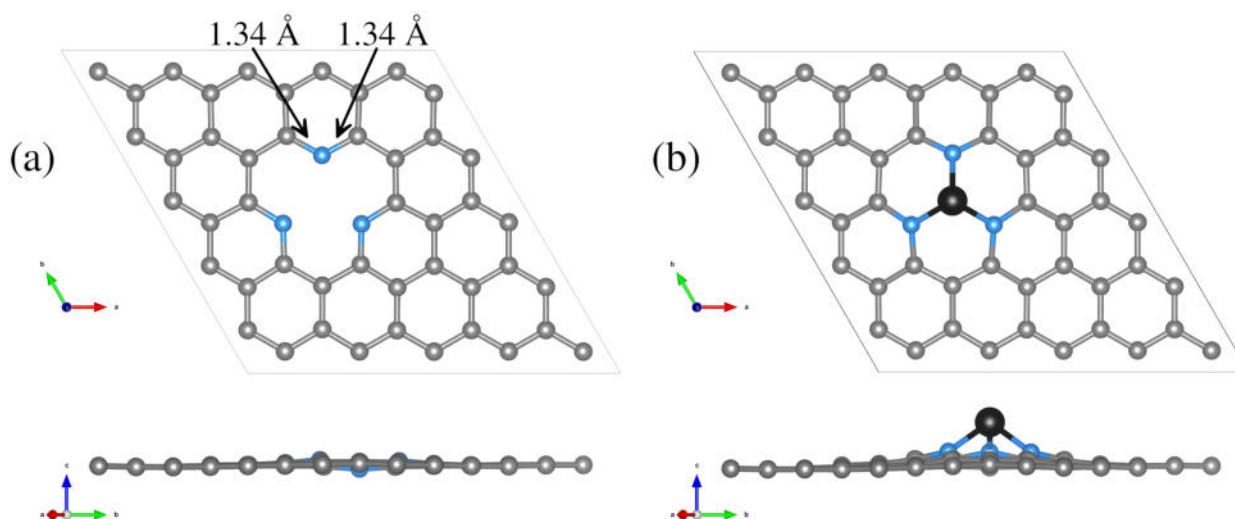


Figura 30: (a) Modelo N<sub>3</sub>V<sub>1</sub> y (b) Modelo TM-N<sub>3</sub>V<sub>1</sub>.



En comparación, la estructura  $\text{N}_3\text{V}_1$  es más estable que la estructura  $\text{N}_4\text{V}_2$  por aproximadamente 0.8 eV. No obstante, ambas estructuras han sido observadas experimentalmente hospedando adatosmos metálicos en presencia de N piridínico. Es importante destacar que la estructura  $\text{N}_3\text{V}_1$  exhibe una magnetización del sistema de  $0.36 \mu_B$ , mientras que la estructura  $\text{N}_4\text{V}_2$  no muestra magnetización alguna. Sin embargo, la estructura  $\text{TM-N}_3\text{V}_1$  exhibe parámetros estructurales y distribución de carga similares a  $\text{TM-N}_4\text{V}_2$ , como se detalla en la Tabla 4.

Sistemas	Distancias de Enlace ( $\text{\AA}$ )			Cargas de Bader ( $\Delta Q e^-$ )				Magnetización ( $\mu_B$ )	
	C-C	C-N	TM-N	C*	N	C	TM	Total	TM
$\text{TM-N}_3\text{V}_1$	1.42	1.34	$\sim$	0.41	-1.19	0.00	$\sim$	0.36	$\sim$
$\text{Fe-N}_3\text{V}_1$	1.42	1.37	1.87	0.46	-1.21	0.00	0.95	3.15	3.04
$\text{Ni-N}_3\text{V}_1$	1.42	1.36	1.83	0.48	-1.21	0.00	0.77	1.31	1.08
$\text{Cu-N}_3\text{V}_1$	1.42	1.35	1.90	0.58	-1.24	0.00	0.63	0.00	0.00

Tabla 4: Parámetros estructurales, cargas de Bader y magnetización para los sistemas  $\text{TM-N}_3\text{V}_1$ .

Por otro lado, el tamaño de la vacancia de carbono juega un papel crucial en la incorporación de metales de transición en la red de grafeno, lo que podría afectar la vía de reacción de la reducción de oxígeno. Este fenómeno se observa en la estructura  $\text{TM-N}_3\text{V}_1$ , donde un metal de transición se une a tres átomos de nitrógeno. Sin embargo, debido al tamaño limitado del sitio defectuoso, compuesto únicamente por una vacante de carbono, el metal de transición no se incorpora completamente en la monocapa. Como consecuencia, el metal se desplaza ligeramente del plano de la matriz gráfica, formando un sitio protuberante en la estructura plana. Este cambio altera significativamente el entorno químico, como se muestra en la Figura 30(b).

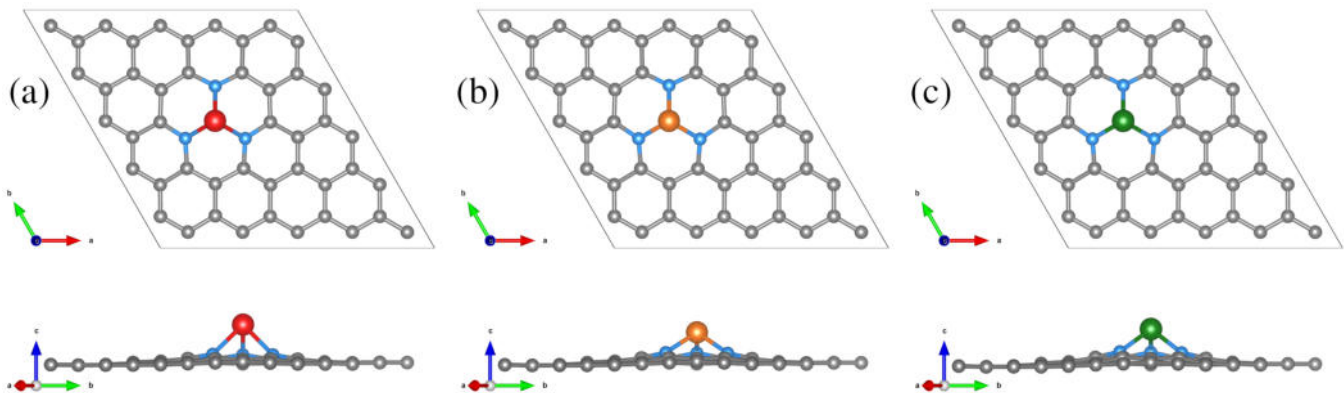


Figura 31: sistemas  $\text{TM-N}_3\text{V}_1$ . (a)  $\text{Fe-N}_3\text{V}_1$ , (b)  $\text{Ni-N}_3\text{V}_1$  y (c)  $\text{Cu-N}_3\text{V}_1$ .

En las estructuras  $\text{TM-N}_3\text{V}_1$ , los átomos de N capturan carga electrónica de sus átomos vecinos, lo que resulta en una carga electrónica adicional de  $-1.21e$ ,  $-1.21e$  y  $-1.24e$  para  $\text{Fe-N}_3\text{V}_1$ ,  $\text{Ni-N}_3\text{V}_1$  y  $\text{Cu-N}_3\text{V}_1$ , respectivamente. Por otro lado, los propios TM ceden carga a la monocapa con valores de  $0.95e$ ,  $0.77e$  y  $0.64e$  para Fe, Ni y Cu, respectivamente. Es importante destacar que las estructuras  $\text{TM-N}_3\text{V}_1$  exhiben magnetismo intrínseco.

Sin embargo, la introducción de Cu en la monocapa suprime completamente la magnetización en el sistema. Por otro lado, la incorporación de Fe y Ni aumenta los valores totales de magnetización a  $3.15 \mu_B$  y  $1.31 \mu_B$ , respectivamente. Los cambios en las distribuciones de carga de Bader, inducidos por el TM, junto con todos los parámetros estructurales, se resumen en la Tabla 4. Además, en la Figura 31 se presentan las estructuras TM-N<sub>3</sub>V<sub>1</sub>, donde se muestra la incorporación de cada adatomo.

### 6.6.2. Mecanismo de Reacción.

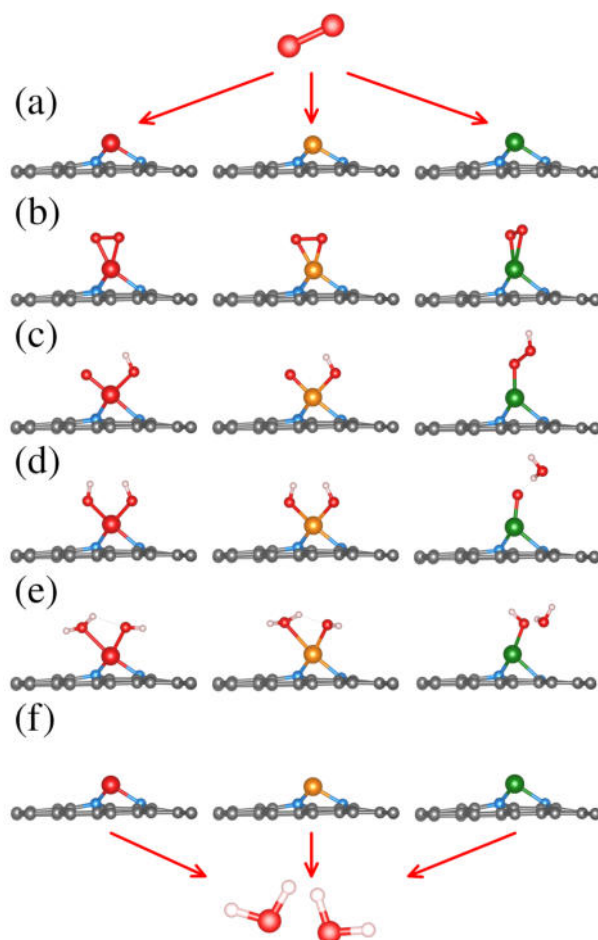
Para investigar el mecanismo de la ORR, se llevó a cabo una exploración detallada agregando una molécula de O<sub>2</sub> a los modelos TM-N<sub>3</sub>V<sub>1</sub>. Se determinó cuidadosamente el sitio de adsorción más estable para el O<sub>2</sub>. Luego, procedimos a incorporar sistemáticamente átomos de hidrógeno uno por uno hasta lograr la reducción completa del O<sub>2</sub>. Cabe destacar que todos los modelos fueron sometidos a una optimización geométrica exhaustiva, sin aplicar restricciones, y se identificaron las configuraciones estructurales más plausibles para cada paso de la reacción. Este enfoque nos permitió analizar en detalle el proceso de reducción del oxígeno en los modelos TM-N<sub>3</sub>V<sub>1</sub> y obtener una comprensión más profunda de los mecanismos subyacentes implicados en la ORR.

La disposición más favorable desde el punto de vista energético para la molécula de O<sub>2</sub> en TM-N<sub>3</sub>V<sub>1</sub> es mediante una configuración de quimisorción ( $O_2 * @TM - VN_3$ ), donde el TM se enlaza a cada átomo de O de la molécula de O<sub>2</sub>, como se muestra en la Figura 32(b).

El primer resultado destacado es que O<sub>2</sub> también se quimisorbe en Cu a pesar de su nula magnetización, lo que demuestra que el momento magnético del TM no es el único factor que promueve la quimisorción de O<sub>2</sub>. La adición del primer átomo de hidrógeno rompe el enlace O-O, formando las especies OH\* y O\*, que permanecen unidas al átomo de TM para los sistemas de Fe y Ni. Por otro lado, para Cu, se promueve la formación de OOH\*, como se muestra en la Figura 32(c).

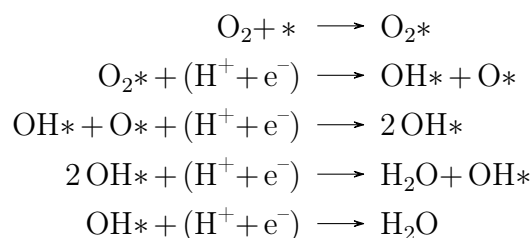
El segundo átomo de hidrógeno se une al O\*, generando una segunda molécula de OH\* en los sistemas de Fe y Ni. Sin embargo, para Cu, se libera la primera molécula de H<sub>2</sub>O, como se muestra en la Figura 32(d). El próximo átomo de hidrógeno incorporado genera la primera molécula de H<sub>2</sub>O\* en los sistemas de Fe y Ni. El OH\* permanece unido al TM, mientras que la molécula de agua se adsorbe físicamente con interacciones de enlace de hidrógeno. Para la estructura de Cu, solo el OH\* permanece unido al TM, como se muestra en la Figura 32(e). Finalmente, el cuarto átomo de hidrógeno añadido se une al OH\* produciendo una segunda molécula de H<sub>2</sub>O (Figura 32(f)).

En el caso de las estructuras con Fe y Ni, ambas moléculas de agua permanecen adsorbidas físicamente al adatomo TM, requiriendo una energía de desorción de 1.11 eV y 0.97 eV, respectivamente, para liberar ambas moléculas del sustrato. En el caso del sistema de Cu, la segunda molécula de agua permanece adsorbida físicamente, necesitando una energía de desorción del orden de 0.78 eV para liberar la molécula. Nuestros cálculos demuestran que para las estructuras TM-N<sub>3</sub>V<sub>1</sub>, donde TM representa Fe, Ni y Cu, siguen la vía ORR-4e al reducir la molécula de O<sub>2</sub> para formar 2 moléculas de agua.

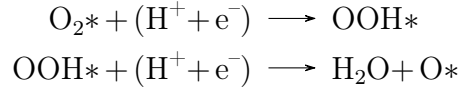
Figura 32: Mecanismo de reacción para las estructuras TM-N<sub>3</sub>V<sub>1</sub>.

### 6.6.3. Análisis de Energías Libres.

Como se vio en la sección 5.6.3, el análisis de la Energía Libre es una herramienta importante para explorar en mayor detalle los mecanismos de reacción y comprender la actividad de los sitios. De esta misma manera implementamos el método de Norskov para evaluar la energía libre ( $\Delta G$ ) de la ORR electroquímica en función del potencial aplicado para los sistemas TM-N<sub>3</sub>V<sub>1</sub>. Esto implica calcular energías y propiedades termodinámicas utilizando la teoría del funcional de la densidad, lo que nos permite identificar las rutas más favorables y optimizar el diseño del catalizador. Describimos los pasos elementales mediante los cuales ocurre la reducción del oxígeno en cada sistema. Se identificó que para los sistemas Fe-N<sub>3</sub>V<sub>1</sub> y Ni-N<sub>3</sub>V<sub>1</sub>, la reacción ocurre de la siguiente manera:



En contraste, para el sistema Cu-N<sub>3</sub>V<sub>1</sub>, la reacción ocurre de manera similar pero con los pasos segundo y tercero siendo reemplazados por:



Los pasos finales implican la reducción de un átomo de oxígeno en una molécula de agua. Aunque hay algunas diferencias en comparación con los sistemas con Fe y Ni, el producto final es 2H<sub>2</sub>O, correspondiente a la vía de 4e<sup>-</sup>. Con las ecuaciones para cada paso elemental, construimos un diagrama de energía libre para cada sistema. El diagrama se generó utilizando la ecuación:

$$\Delta G = \Delta E + \Delta ZPE - T\Delta S$$

donde  $\Delta_G$  es el cambio en la energía libre,  $\Delta_{ZPE}$  es el cambio en la energía del punto cero, T es la temperatura en Kelvin, y  $\Delta_S$  es el cambio en la entropía. El diagrama de energía libre proporciona una representación visual del mecanismo de reacción y la energía requerida para cada paso. Al analizar el diagrama, podemos identificar el paso determinante de la reacción y evaluar la viabilidad de la reacción bajo diferentes condiciones.

Cuando comparamos los sobrepotenciales para los tres sitios TM-N<sub>3</sub>V<sub>1</sub> (ver Figura 33(a), 33(b) y 33(c)), observamos la siguiente tendencia: Cu < Ni < Fe. Los tres casos tienen el mismo paso determinante de la reacción, correspondiente a la llegada del cuarto hidrógeno para formar y liberar la segunda molécula de agua (ecuación para el paso final). Podemos observar que el valor de altura del paso determinante de la reacción sigue una tendencia similar: Cu < Ni < Fe. Además, esta tendencia proviene de la cantidad de energía libre ganada en el paso de adsorción de la molécula de oxígeno (ecuación para el primer paso), donde la tendencia en la ganancia de energía libre de este paso de adsorción de O<sub>2</sub> sigue la misma tendencia: Cu < Ni < Fe.

Esta tendencia correlacionada nos lleva a graficar la relación de el sobrepotencial en función de la energía libre obtenida del paso de adsorción de O<sub>2</sub> en cada sistema, como se muestra en la Figura 33(d). Incluyendo los cuatro sistemas TM-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub> (TM=Cr, Mn, Fe o Co) que siguen la vía de 4e<sup>-</sup> para la ORR, llegamos a un gráfico tipo volcán, con dos regiones definidas (ver Figura 33(d)). Podemos ver en el lado izquierdo del gráfico tipo volcánico cinco de los sistemas presentados (Fe-N<sub>3</sub>V<sub>1</sub>, Ni-N<sub>3</sub>V<sub>1</sub>, Cr-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub>, Cu-N<sub>3</sub>V<sub>1</sub> y Mn-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub>), donde los cinco comparten como paso determinante de la reacción la llegada del cuarto electrón para la formación y liberación de la segunda molécula de agua.

En el lado derecho tenemos el sistema Co-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub>, cuyo paso determinante de la reacción corresponde a la llegada del primero hidrógeno. En la posición más alta del gráfico, con el sobrepotencial más bajo, podemos ver el sistema Fe-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub>, cuyo paso determinante de la reacción corresponde al tercer paso de reducción del electrón ( $\text{H}_2\text{O} + \text{O}^* + (\text{e}^- + \text{H}^+) \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^*$ ).

Es importante destacar que el caso de menor potencial no se logra con el mayor valor de energía libre ganada durante el paso de adsorción de O<sub>2</sub>, ni con una adsorción de O<sub>2</sub> muy débil. En cambio, ocurre en un valor óptimo intermedio de energía libre ganada a partir de la adsorción de la molécula de O<sub>2</sub>.

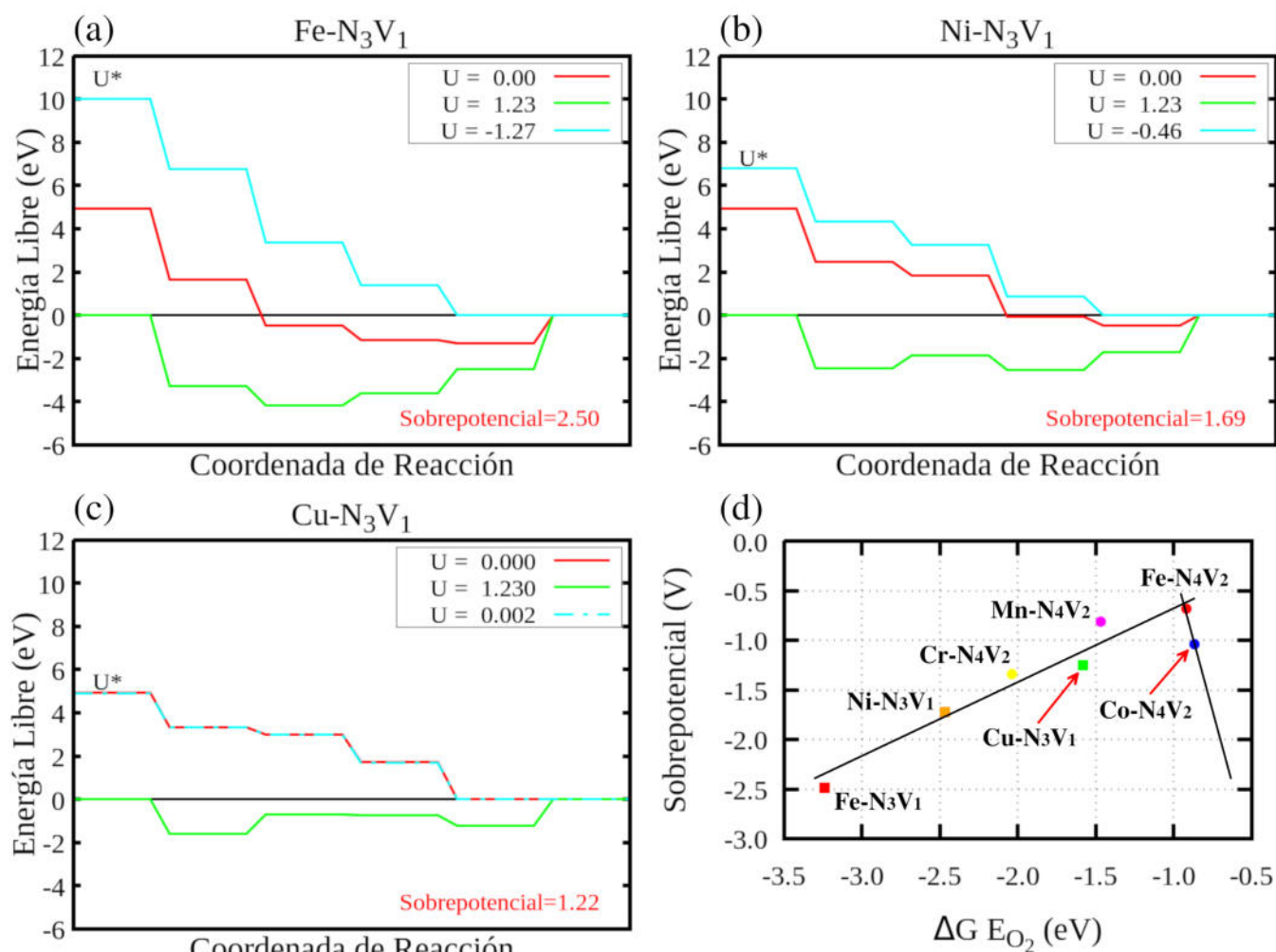


Figura 33: Diagrama de energías libres para (a)Fe-N<sub>3</sub>V<sub>1</sub>, (b)Ni-N<sub>3</sub>V<sub>1</sub> y (c)Cu-N<sub>3</sub>V<sub>1</sub>. En (d) se muestra el diagrama tipo volcán de la energía de adsorción de la molécula de O<sub>2</sub> en función del sobrepotencial.

#### 6.6.4. Selectividad de la ORR Mediada por el Entorno Físico-Químico.

En el capítulo 5 demostramos la importancia del momento magnético del adatomo de TM y su correlación con la vía de  $4e^-$ , ya que un momento magnético lo suficientemente grande promueve la quimisorción de moléculas de O<sub>2</sub> y su hidrogenación subsiguiente para formar moléculas de H<sub>2</sub>O. Específicamente, presentamos cómo la estructura TM-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub>, con TM = Cr, Mn, Fe y Co, funcionó como un catalizador de un solo átomo para la ORR, siguiendo la vía de los  $4e^-$ . Por el contrario, cuando TM era Ni o Cu, la reacción procedía a través de la vía de  $2e^-$ . La razón principal de esta selectividad se correlacionaba con el momento magnético intrínseco del adatomo de TM. Sin embargo, nuestros resultados actuales revelan el papel significativo desempeñado por el entorno físico-químico que rodea al adatomo, destacando su importancia en la selectividad de la reacción.

Esto se demuestra en los sistemas  $\text{Cu-N}_3\text{V}_1$  y  $\text{Cu-N}_4\text{V}_2$  (Figura 34), donde un simple cambio en el entorno físico-químico tiene consecuencias directas sobre la selectividad de la reacción. En el sistema  $\text{Cu-N}_4\text{V}_2$ , la reacción procede a través de la vía de  $2e^-$ , lo que resulta en la formación de peróxido de hidrógeno. Sin embargo, en el sistema  $\text{Cu-N}_3\text{V}_1$ , donde la misma especie de TM se encuentra en el entorno  $\text{N}_3\text{V}_1$ , la reacción sigue la vía de  $4e^-$ , produciendo dos moléculas de agua.

Esto sugiere la presencia de una interacción electrostática fuerte en este sistema que promueve la quimisorción de moléculas de  $\text{O}_2$ , a pesar de la falta de magnetización. Esta interacción electrostática puede atribuirse a la alta exposición del adatomo, en un sitio con forma de protuberancia. Estructuralmente, el Cu sobresale significativamente por encima de la red gráfica, creando un sitio activo altamente expuesto y localizado, sirviendo así como un catalizador de un solo átomo altamente eficiente.

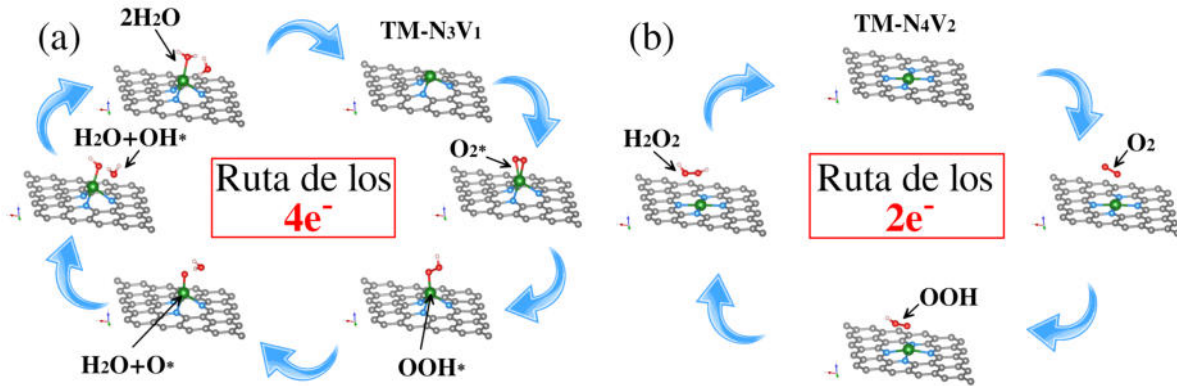


Figura 34: Mecanismo de reacción para (a)  $\text{Cu-N}_3\text{V}_1$  y (b)  $\text{Cu-N}_4\text{V}_2$ .

Para obtener una comprensión completa del potencial electrostático generado por el adatomo de cobre expuesto en el entorno  $\text{N}_3\text{V}_1$ , hemos trazado mapas del potencial electrostático para elucidar las interacciones predominantes dentro del sustrato (Figura 35). La presencia del adatomo de cobre en el entorno  $\text{N}_3\text{V}_1$  induce un gradiente de potencial positivo, facilitando interacciones fuertes con moléculas cargadas negativamente como el oxígeno. Si bien el momento magnético intrínseco del adatomo favorece la quimisorción de moléculas de  $\text{O}_2$ , no es el único factor determinante. La existencia de un potencial electrostático altamente localizado y expuesto, derivado del entorno físico-químico, también desempeña un papel significativo en la reactividad del sistema.

En la Figura 35(a), se muestra el mapa de potencial electrostático de la estructura  $\text{Cu-N}_3\text{V}_1$ , donde el átomo de cobre está rodeado por una isosuperficie azul que representa el potencial electrostático. Esta isosuperficie permanece por encima de la red de grafeno, facilitando la interacción con la molécula de oxígeno. En contraste, en el sistema  $\text{Cu-N}_4\text{V}_2$  (Figura 35(b)), el potencial electrostático permanece dentro del mismo plano, anulando una interacción fuerte con la molécula de oxígeno cuando se presentan cuatro zonas rojas (potencial opuesto) que la rodean. Esta disparidad en la exposición del cobre tiene un efecto directo en la selectividad de la ORR, ya que el primer paso determinante implica la quimisorción de oxígeno. Por lo tanto, el entorno físico-químico, combinado con el momento magnético, desempeña un papel importante en la determinación de la vía de los  $4e^-$ .

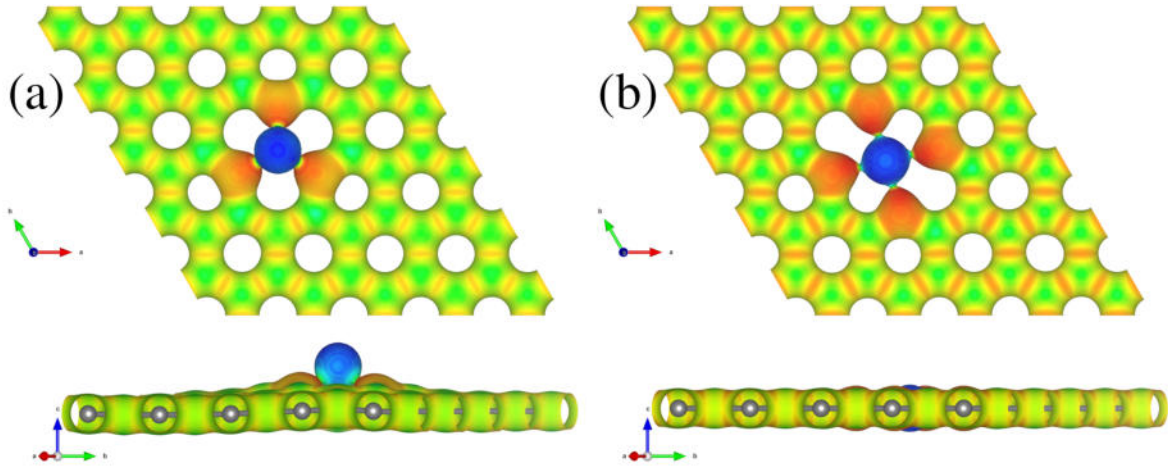


Figura 35: Mapas de potencial electrostático para (a)  $\text{Cu-N}_3\text{V}_1$  y (b)  $\text{Cu-N}_4\text{V}_2$ .

Para profundizar en los hallazgos anteriores, presentamos en la Tabla 5 y en la Figura 36 las energías de adsorción de las moléculas de  $\text{O}_2$  y  $\text{CO}_2$  en los sistemas  $\text{TM-N}_3\text{V}_1$ . Estos resultados demuestran el papel significativo de la selectividad de espín en la interacción con moléculas en estado triplete, como  $\text{O}_2$ . Entre los sistemas  $\text{TM-N}_3\text{V}_1$ , el sistema  $\text{Fe-N}_3\text{V}_1$  exhibe el mayor momento magnético y tiene la mayor energía de adsorción de la molécula de  $\text{O}_2$ , con un valor de 3.11 eV.

Sistemas	Energías de Adsorción (eV)		Momento Magnético TM ( $\mu_B$ )
	$\text{O}_2$	$\text{CO}_2$	
$\text{Fe-N}_3\text{V}_1$	-3.11	-0.39	3.04
$\text{Ni-N}_3\text{V}_1$	-1.17	-0.21	1.08
$\text{Cu-N}_3\text{V}_1$	-1.45	-0.43	0.00

Tabla 5: Energías de adsorción para los sistemas  $\text{TM-N}_3\text{V}_1$ .

Por otro lado, al considerar la adsorción de moléculas de  $\text{CO}_2$  en los mismos sistemas, la ausencia de un momento magnético en  $\text{CO}_2$  resalta la importancia de los efectos electrostáticos (ver Figura 36). Curiosamente, el sistema de cobre no magnético tiene la mayor energía de adsorción para  $\text{CO}_2$ , con un valor de 0.43 eV, lo que puede correlacionarse con el mayor potencial positivo (representado en colores azules en la Figura 35 y la Figura 37). Después, tenemos el sistema de hierro, mientras que el sistema de níquel con el menor potencial positivo es el menos estable.

En este caso, la quimisorción del oxígeno está dominada por los potenciales electrostáticos de los adátomos debido al entorno químico, en lugar de los efectos magnéticos. Es notable que, aunque ciertos sistemas como el Ni y el Cu carecen de un momento magnético intrínseco, siguen siendo capaces de quimisorber  $\text{O}_2$  debido a los fuertes potenciales electrostáticos derivados tanto del metal de transición como del entorno fisicoquímico en su conjunto.

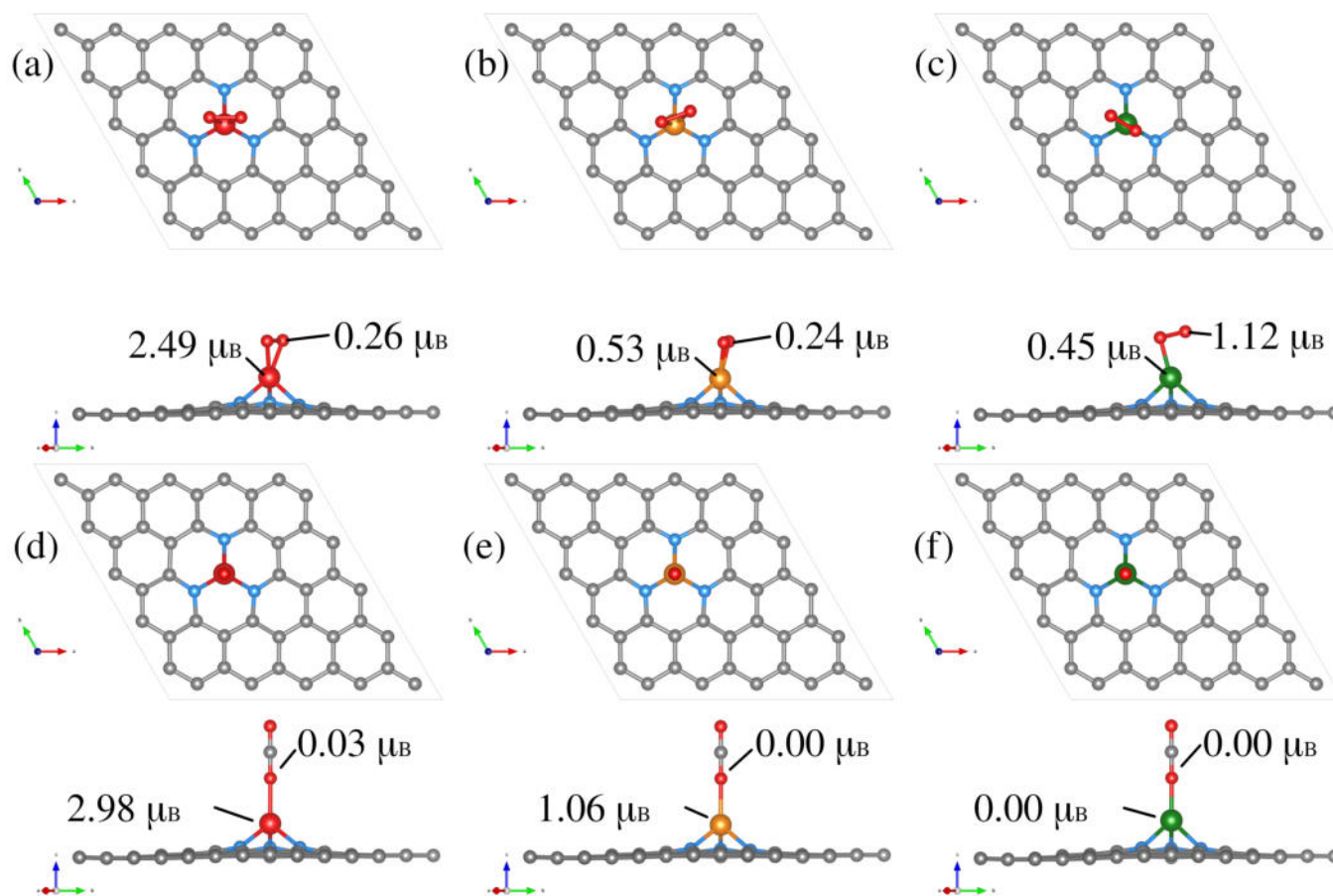


Figura 36: Momentos magnéticos en la adsorción de O<sub>2</sub> en los sistemas (a-c) TM-N<sub>3</sub>V<sub>1</sub> y Momentos magnéticos en la adsorción de CO<sub>2</sub> en los sistemas (d-f) TM-N<sub>3</sub>V<sub>1</sub>.

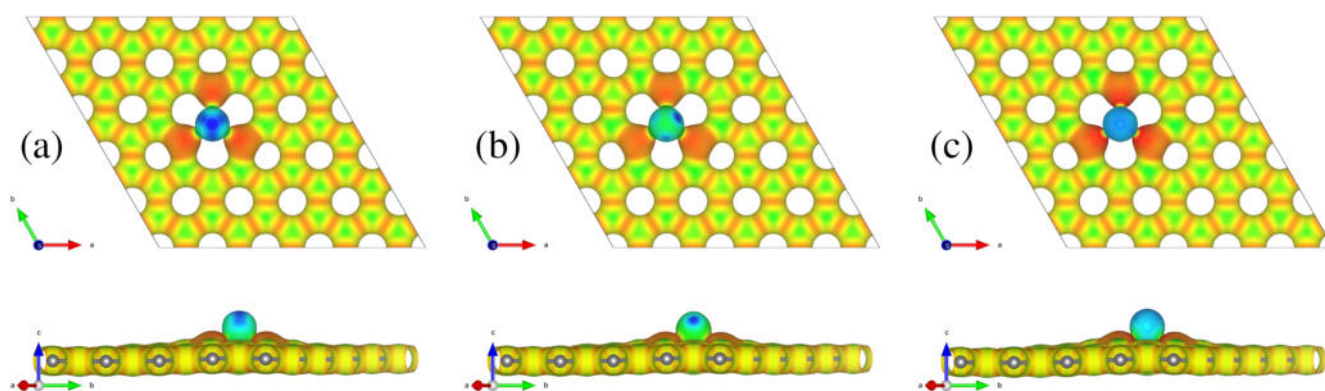


Figura 37: Mapas de potencial electrostático para (a) Fe-N<sub>3</sub>V<sub>1</sub>, (b) Ni-V<sub>3</sub>N<sub>1</sub> y (c) Cu-N<sub>3</sub>V<sub>1</sub>.



## 6.7. Conclusión.

En esta sección de los resultados, hemos investigado la reacción de reducción de oxígeno mediada por un catalizador de un solo átomo. En particular, hemos destacado la importancia del entorno local del átomo metálico. Nuestro catalizador es una monocapa grafitica, con una vacante de C más tres átomos de N piridínicos, junto con un átomo de metal de transición unido a los tres átomos de N (TM-N<sub>3</sub>V<sub>1</sub>). Hemos utilizado Fe, Ni y Cu como el átomo de TM, ya que en nuestra exploración anterior se encontró que Fe-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub> (una estructura monocapa grafitica, con dos vacantes de C más cuatro átomos de N piridínicos junto con un átomo metálico de transición) favorece el mecanismo de cuatro electrones, mientras que Ni-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub> y Cu-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub> siguen el camino de dos electrones. El sistema de Fe tiene un momento magnético grande, mientras que los sistemas de Ni y Cu tienen un momento magnético pequeño. Nuestros hallazgos demuestran que todos los catalizadores investigados en las estructuras TM-N<sub>3</sub>V<sub>1</sub> siguen la ruta de cuatro electrones. Nuestros resultados resaltan el papel crucial del átomo de TM como catalizador, ya que la reacción ocurre predominantemente en el átomo de TM, consistente con la literatura existente. Sin embargo, el entorno químico que rodea al átomo de TM también influye significativamente en el mecanismo de reacción. Tanto el adatoms metálico como el sustrato de soporte son factores igualmente importantes.

Es importante destacar que un adatoms metálico con un momento magnético intrínseco mejora la quimisorción de O<sub>2</sub>, permitiendo su posterior reducción a H<sub>2</sub>O. Además, la sinergia entre el entorno químico del sustrato y el adatoms puede inducir polarización dentro del sistema Ni-N<sub>3</sub>V<sub>1</sub>. Aunque se induce una magnetización casi nula en el Cu-N<sub>3</sub>V<sub>1</sub>, la disposición atómica del sistema permite que el TM permanezca fuera del plano grafitico generando un alto potencial electrostático positivo localizado que también favorece la adsorción de O<sub>2</sub>, promoviendo la ruta del mecanismo de cuatro electrones. Esperamos que nuestro trabajo contribuya al conocimiento de la ORR y ayude al continuo mejoramiento del diseño de nuevos y mejores catalizadores.

## 7. Estudio de el crecimiento de Clústers en $\text{Fe-N}_4\text{V}_2$ y $\text{Cu-N}_4\text{V}_2$ .

### 7.1. Resumen.

En esta investigación, se analiza cómo la presencia de nitrógeno influye en la formación y estabilidad de clústers metálicos, tanto magnéticos (Fe) como no magnéticos (Cu), en sustratos de grafeno utilizando la teoría funcional de la densidad. Específicamente, se exploran los complejos procesos de agregación y crecimiento de clústers que varían desde uno hasta seis átomos, dentro de una matriz de grafeno que contiene una doble vacancia de carbono, con y sin la presencia de átomos de nitrógeno piridínico. Este estudio proporcionará una comprensión más profunda de los mecanismos subyacentes que regulan el crecimiento de estos sistemas compuestos, facilitando el desarrollo de estrategias más efectivas para controlar y optimizar sus propiedades catalíticas. Los hallazgos obtenidos no solo tendrán un impacto significativo en el campo de la catálisis, sino que también podrían influir en el diseño y la fabricación de dispositivos electrónicos avanzados y otros materiales funcionales.

### 7.2. Antecedentes.

Los catalizadores de metales de transición de un solo átomo y los clústers soportados en grafeno han emergido como catalizadores altamente eficientes en diversas reacciones químicas. Estos materiales presentan ventajas significativas sobre los catalizadores convencionales, destacándose por su alta área superficial, estabilidad térmica y capacidad para modular selectivamente la actividad catalítica mediante ajustes en el entorno químico y estructural. Esta capacidad abre nuevas perspectivas en el diseño y la fabricación de catalizadores más eficaces y versátiles.

### 7.3. Planteamiento del Problema.

Sin embargo, a pesar de sus propiedades prometedoras, la eficacia y la estabilidad de estos catalizadores podrían mejorarse aún más. Uno de los enfoques más destacados es la incorporación controlada de nitrógeno en la estructura del grafeno, utilizado como soporte para los clústers metálicos. Es crucial comprender cómo el dopaje de nitrógeno puede alterar las propiedades electrónicas y estructurales del grafeno, así como su interacción específica con los átomos metálicos. Estas interacciones podrían influir significativamente en la dispersión y el crecimiento de los clústers metálicos, mejorando considerablemente su actividad catalítica.

### 7.4. Hipótesis.

Se postula que la introducción controlada de nitrógeno en la estructura del grafeno influirá de manera crucial en la formación y estabilidad de clústers metálicos. Este dopaje no solo ajustará las propiedades electrónicas y estructurales del grafeno, sino que también optimizará las interacciones entre los átomos metálicos y el soporte de grafeno. Se espera que este proceso conduzca a una mejora significativa en la estabilidad de los clústers metálicos, facilitando un crecimiento más controlado y uniforme de los mismos.

## 7.5. Parámetros Computacionales.

Para este estudio, realizamos cálculos de DFT incluyendo polarización espín utilizando el paquete Quantum ESPRESSO [79-81]. Empleamos pseudopotenciales ultrasuaves con el enfoque GGA-PBE (Perdew, Burke y Ernzerhof) para el potencial de intercambio-correlación (XC) [82]. Además, consideramos interacciones de van der Waals de largo alcance corregidas por dispersión utilizando el esquema DFT-D3 [83]. Los cortes de energía cinética se establecieron en 30 Ry y 240 Ry para la función de onda y la densidad de carga, respectivamente. En la optimización geométrica, se utilizó una malla Monkhorst-Pack centrada en  $\Gamma$  con cuadrículas de puntos  $k$  de  $3 \times 3 \times 1$  para integraciones de la zona de Brillouin, y  $9 \times 9 \times 1$  para análisis electrónicos [84]. Incluimos un espacio vacío de 20 Å perpendicular a la monocapa para evitar la auto-interacción debido a las condiciones de contorno periódicas. La investigación del crecimiento del clúster se llevó a cabo en una supercelda de periodicidad  $5 \times 5$ .

## 7.6. Resultados y Discusión.

### 7.6.1. Modelos TM<sub>0</sub>-N<sub>x</sub>V<sub>2</sub>

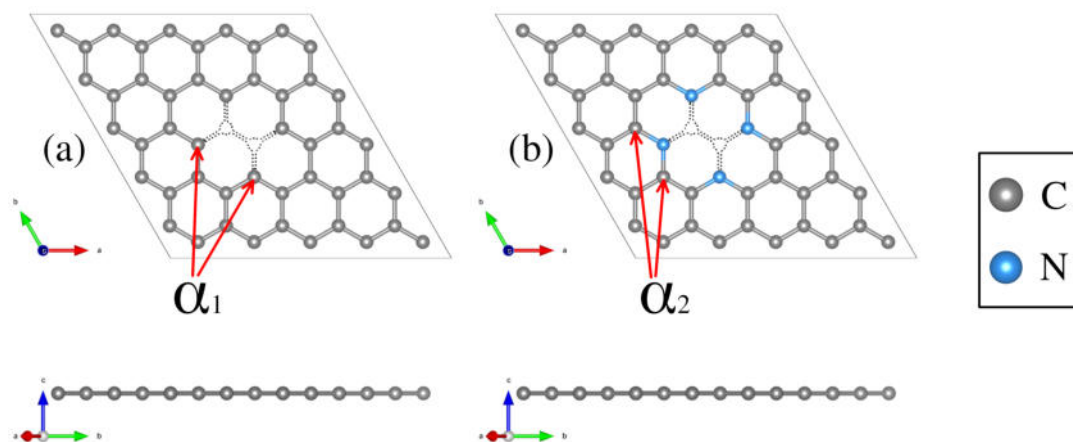


Figura 38: Vistas estructurales desde arriba y los lados de (a) TM-N<sub>0</sub>V<sub>2</sub> y (b) TM-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub>. Los átomos de C y N están representados como esferas grises y azules, respectivamente.

Las deformaciones estructurales en la red de carbono tienden a favorecer la coalición entre el sustrato de carbono y los adátomos metálicos. Se reporta en la literatura que la red de grafeno con dos vacancias continuas de C induce un hueco que atrapa un adátomo metálico y lo incorpora en la red de grafeno, generando un modelo tipo catalizador de un solo átomo [85]. Por lo tanto, para la fase inicial de este estudio, hemos optimizado la celda unitaria de la estructura de grafeno para construir dos sustratos de carbono donde interactuaría el clúster. El parámetro de red optimizado es  $a_0 = 2.46$  Å, en buen acuerdo con el valor experimental [34]. A continuación, se construyeron dos modelos de grafeno ( $5 \times 5$ ). Para el primer modelo, solo contiene la doble vacancia (ver Figura 38(a)). Mientras que para el segundo modelo, hemos empleado una monocapa de grafeno con dos vacancias de C que contienen cuatro átomos de N piridínicos que sustituyen cuatro átomos de carbono adyacentes a la doble vacancia (ver Figura 38(b)).

Estas configuraciones se denominan TM<sub>n</sub>-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub> y TM<sub>n</sub>-N<sub>0</sub>V<sub>2</sub>, donde TM={Fe, Cu}. El índice  $n$  en TM<sub>n</sub> representa el número de átomos de metal de transición incorporados en el modelo, donde  $n$  varía de 0 a 6. N<sub>x</sub> denota el número de átomos de nitrógeno piridínico incorporados en la monocapa, en este caso, cuatro o cero, mientras que V<sub>2</sub> representa el conteo de vacancias dentro de la red original de grafeno. Designamos los átomos de C unidos al TM como C<sub>α1</sub> y a N como C<sub>α2</sub>, como se ilustra en la Figura 38. A pesar de la diferencia en el dopaje de nitrógeno entre ambos modelos, su semejanza estructural es notable. Ambos exhiben estructuras planares, con longitudes de enlace C-C de 1.42 Å y 1.34 Å para C-N en la red nitrogenada.

Dado que ambos modelos contienen diferentes especies alrededor de la vacancia donde el átomo de TM es capturado e incorporado en la red, hemos caracterizado la distribución de carga de los átomos alrededor de la vacancia de los sustratos limpios. Para ello, hemos utilizado el formalismo de la Carga de Bader, que nos permite cuantificar los valores de carga asociados con cada átomo [97, 98]. Los valores obtenidos permiten medir los cambios en la distribución de carga ( $\Delta Q = e_{\text{valencia}} - \text{Bader}$ ) y proporcionan información vital sobre la interacción sustrato-adsorbato.

En cuanto a la distribución de carga de los modelos, se ha empleado un código de colores RGB dependiendo de los valores de  $\Delta Q$  para diferenciar entre pérdida de carga, sin cambios y ganancia de carga, respectivamente. La redistribución de carga es prácticamente insignificante cuando el sistema carece de N (ver Figura 39(a)); la ligera variación de  $\Delta Q$  en TM<sub>0</sub>-N<sub>0</sub>V<sub>2</sub> se encuentra alrededor de los átomos de C de las vacancias debido a los enlaces faltantes. En contraste, para el modelo TM<sub>0</sub>-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub> (ver Figura 39(b)), es evidente que los valores de  $\Delta Q$  presentados para los átomos de N piridínicos muestran su papel en la inducción de una redistribución de carga dentro del sistema debido a la diferencia en electronegatividad entre los átomos de C y N. Los átomos de N se convierten en aceptores de carga, ganando un promedio de -1.04e. En contraste, los átomos C<sub>α2</sub> donan carga con un valor promedio de +0.52e, y los átomos de carbono restantes en la red de grafeno permanecen neutrales.

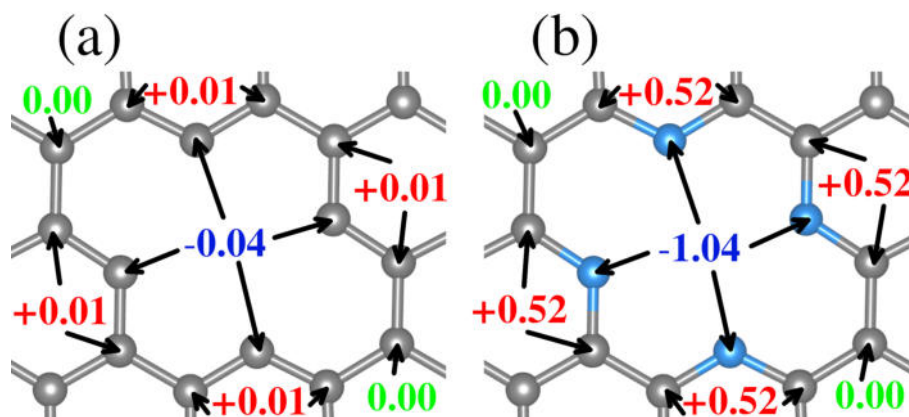


Figura 39: Diferencia de cargas de Bader por átomo para el sistema (a) TM<sub>0</sub>-N<sub>0</sub>V<sub>2</sub> y el sistema (b) TM<sub>0</sub>-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub>. Se utilizó un código de colores RGB para mostrar la pérdida de carga electrónica (rojo), sin cambios (verde) o ganada (azul).

## 7.6.2. Formación de Clústers.

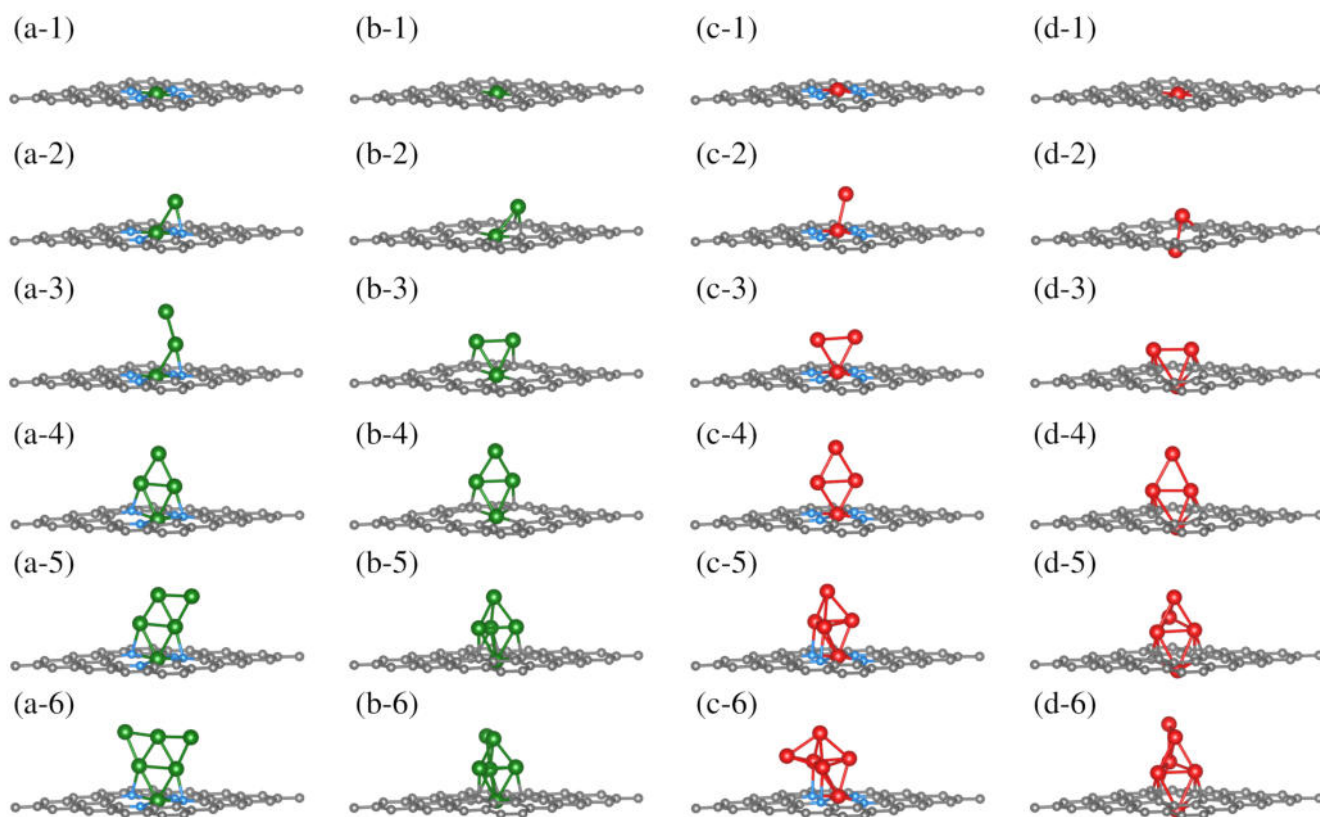


Figura 40: Mecanismo de crecimiento de clústeres en sistemas  $\text{TM}_n\text{-N}_x\text{V}_2$ . El crecimiento dentro del mismo sistema se observa verticalmente, y la misma etapa de crecimiento se presenta horizontalmente para diferentes sistemas. Los átomos de C, N, Cu y Fe se representan como esferas de color oscuro, azul, verde y rojo, respectivamente.

Una vez que los sustratos  $\text{TM}_0\text{-N}_x\text{V}_2$  fueron caracterizados estructuralmente, se estudió la incorporación sistemática de átomos de Fe o Cu, desde uno hasta seis, en ambas monocapas, para profundizar en cómo el entorno químico de los átomos de N o C en los sustratos influye en los estados de adsorción de  $\text{TM}_n$ . Esta sección explora exhaustivamente la incorporación de uno en uno de los átomos de  $\text{TM}_n$  para formar una forma geométrica de clúster. Describe su evolución estructural durante las etapas de crecimiento, la distribución de carga y las propiedades magnéticas y electrónicas a medida que aumenta el tamaño del clúster de  $\text{TM}_n$ . Además, no combinamos especies de TM en el clúster. Los elementos Fe y Cu fueron elegidos debido a su carácter magnético y no magnético en sus fases a granel correspondientes. Sin embargo, se exploraron los momentos dipolares magnéticos en ambos casos de clúster de  $\text{TM}_n$  debido al pequeño tamaño del clúster.

Dado que se han seleccionado dos modelos de sustrato, se consideraron cuatro sistemas para la incorporación sistemática de átomos de Fe y Cu: cada átomo en  $\text{TM}_n\text{-N}_0\text{V}_2$  y  $\text{TM}_n\text{-N}_4\text{V}_2$ . Para la siguiente parte del estudio, nos referimos a cada incorporación de adátomo con la notación  $\text{TM}\#1$ , donde n varía entre uno y seis. La primera incorporación del átomo de TM ( $\text{TM}\#1$ ) en ambos sus-

tratos (TM<sub>1</sub>-N<sub>x</sub>V<sub>2</sub>) fue favorecida en las vacancias de C; estos son los modelos estructurales más favorables para la adsorción inicial de TM, como se muestra en la Figura 40 (a-1), (b-1), (c-1) y (d-1) para Cu<sub>1</sub>-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub>, Cu<sub>1</sub>-N<sub>0</sub>V<sub>2</sub>, Fe<sub>1</sub>-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub> y Fe<sub>1</sub>-N<sub>0</sub>V<sub>2</sub>, respectivamente, llevando a un modelo planar con la formación de dos anillos pentagonales y dos anillos hexagonales.

Para la siguiente incorporación de TM, los modelos de energía mínima TM<sub>2</sub>-N<sub>x</sub>V<sub>2</sub> se ilustran en la Figura 40(a-2, b-2, c-2, d-2). En el caso de Cu<sub>2</sub>-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub>, el segundo átomo de Cu (*Cu#2*) alcanza una coordinación doble con enlaces al primer átomo de Cu (*Cu#1*) y a un átomo de N vecino en una posición tipo puente, como se muestra en la Figura 40(a-2). Mientras tanto, en la estructura Cu<sub>2</sub>-N<sub>0</sub>V<sub>2</sub>, el *Cu#2* se ubica sobre un anillo hexagonal alcanzando una coordinación triple con el *Cu#1* y dos átomos de C<sub>α1</sub>, como se ilustra en la Figura 40(b-2). En contraste, en el modelo Fe<sub>2</sub>-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub>, el segundo átomo de Fe (*Fe#2*) no forma enlaces con la red y permanece en una posición superior al átomo *Fe#1*, como se muestra en la Figura 40(c-2). Finalmente, en la estructura Fe<sub>2</sub>-N<sub>0</sub>V<sub>2</sub>, emerge una sutil deformación en el sistema de carbono; el *Fe#2* se une a dos átomos de C<sub>α1</sub>, formando un anillo hexagonal con la red y quedando sobre el sustrato. Como resultado, este modelo ya no es planar. El *Fe#2* se enlaza con *Fe#1*, empujándolo hacia abajo en la red y creando un modelo simétrico. En esta configuración, el *Fe#1* ahora está enlazado solo a dos átomos de C<sub>α1</sub> en lugar de cuatro átomos de C<sub>β</sub> como en TM<sub>1</sub>-N<sub>0</sub>V<sub>2</sub>, como se muestra en la Figura 40(d-2). El modelo Fe<sub>2</sub>-N<sub>0</sub>V<sub>2</sub> no presenta anillos pentagonales, ya que el enlace Fe-Fe también los convierte en anillos hexagonales no planares.

En consecuencia, ya existen diferencias geométricas evidentes entre los cuatro modelos TM<sub>2</sub>-N<sub>x</sub>V<sub>2</sub>. Estas diferencias observadas en las estructuras de los modelos TM<sub>2</sub>-N<sub>x</sub>V<sub>2</sub> son influenciadas por una combinación de factores. Por ejemplo, en el caso de los modelos de cobre (Cu<sub>2</sub>-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub> y Cu<sub>2</sub>-N<sub>0</sub>V<sub>2</sub>), se observa que el segundo átomo de cobre puede formar diferentes tipos de enlaces dependiendo de su entorno local. Esto se debe a que el cobre puede tener diferentes estados de oxidación y geometrías de coordinación, lo cual influye en cómo se enlaza con los átomos de nitrógeno y carbono vecinos. En contraste, en los modelos de hierro (Fe<sub>2</sub>-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub> y Fe<sub>2</sub>-N<sub>0</sub>V<sub>2</sub>), el segundo átomo de hierro tiende a mantener una posición superior sobre el sustrato de carbono. Esto puede deberse a las propiedades magnéticas y electrónicas únicas del hierro, que pueden influir en su interacción con la red de carbono y afectar su capacidad para formar enlaces con otros átomos. Además, las diferencias en la estructura de los modelos pueden estar relacionadas con la disponibilidad de sitios de unión y la estabilidad de los enlaces formados. Por ejemplo, en el caso del modelo Fe<sub>2</sub>-N<sub>0</sub>V<sub>2</sub>, la sutil deformación en la red de carbono puede estar influenciada por la interacción entre los átomos de hierro y los átomos de carbono cercanos, resultando en una estructura más compleja y no planar.

La incorporación subsecuente de átomos de TM se relaciona con los modelos TM<sub>3</sub>-N<sub>x</sub>V<sub>2</sub>. Una estructura abierta constituye el modelo más estable para *Cu#3* en TM<sub>3</sub>-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub>. El *Cu#3* solo se enlaza con el *Cu#2*, mientras que el resto del modelo permanece sin cambios, extendiendo la forma del clúster de Cu hacia arriba, como se muestra en la Figura 40(a-3). Por otro lado, el *Cu#3* en Cu<sub>3</sub>-N<sub>0</sub>V<sub>2</sub> forma tres enlaces químicos, uniéndose con el par de átomos de Cu -*Cu#1* y *Cu#2*- y un C<sub>α1</sub>. Además, el átomo *Cu#2* también alcanza una coordinación triple. Sin embargo, en lugar de estar enlazado con dos C<sub>α1</sub> como en Cu<sub>2</sub>-N<sub>0</sub>V<sub>2</sub>, se enlaza con un C<sub>α1</sub> y los otros dos átomos de Cu, formando una estructura triangular como se muestra en la Figura 40(b-3). Los átomos de C<sub>α1</sub> enlazados a los átomos de Cu están en el mismo anillo pentagonal. El modelo Fe<sub>3</sub>-N<sub>x</sub>V<sub>2</sub> mantiene una forma triangular para los átomos de Fe en ambos sustratos. Sin embargo, para Fe<sub>3</sub>-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub> solo *Fe#1* está enlazado a los cuatro átomos de N a lo largo del plano de la monocapa, mientras que ni

$Fe\#2$  ni  $Fe\#3$  se enlazan con ningún átomo del sustrato. En esta configuración, el clúster triangular  $\text{Fe}_3$  se encuentra perpendicular al plano del sustrato, posicionando a  $Fe\#2$  y  $Fe\#3$  sobre anillos hexagonales opuestos como se muestra en la Figura 40(c-3). Por otro lado, en  $\text{Fe}_3\text{-N}_0\text{V}_2$ , dado que  $Fe\#1$  ha atravesado la red del sustrato,  $Fe\#2$  y  $Fe\#3$  se enlazan cada uno a dos átomos de  $C_{\alpha}1$ . El modelo  $\text{Fe}_3\text{-N}_0\text{V}_2$  presenta un mayor número de enlaces químicos, como se muestra en la Figura 40(d-3). Además, para los modelos  $\text{Cu}_3\text{-N}_0\text{V}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{-N}_4\text{V}_2$  y  $\text{Fe}_3\text{-N}_0\text{V}_2$ , la forma del clúster de TM induce un entorno químico similar para  $TM\#2$  y  $TM\#3$ ; es decir, estos son átomos con simetrías de enlace equivalentes.

La cuarta incorporación de TM genera los modelos  $\text{TM}_4\text{-N}_x\text{V}_2$  que se muestran en las figuras 40(a-4, b-4, c-4, d-4). Cabe destacar que en el modelo  $\text{Cu}_4\text{-N}_x\text{V}_2$ , tres átomos de Cu están enlazados químicamente al sustrato; en el sustrato nitrogenado,  $Cu\#1$  se enlaza a todos los átomos de N;  $Cu\#2$  y  $Cu\#3$  se enlazan a un átomo de N opuesto en el  $\text{Cu}_4\text{-N}_4\text{V}_2$  (Figura 40(a-4)). Mientras tanto, en el  $\text{Cu}_4\text{-N}_0\text{V}_2$ ,  $Cu\#4$  es el átomo de Cu que no se enlaza al sustrato (Figura 40(b-4)) y, como se describe en el modelo  $\text{Cu}_3\text{-N}_0\text{V}_2$ ,  $Cu\#2$  y  $Cu\#3$  se enlazan a  $C_{\alpha}1$  continuos en un anillo pentagonal. Para  $\text{Fe}_4\text{-N}_4\text{V}_2$ ,  $Fe\#1$  sigue siendo el único átomo de Fe del clúster  $\text{Fe}_4$  que está enlazado químicamente al sustrato; los otros tres átomos de Fe se enlazan solo a átomos de Fe, adoptando una configuración planar perpendicular (Figura 40(c-4)). Por otro lado, en  $\text{Fe}_4\text{-N}_0\text{V}_2$ ,  $Fe\#4$  es el único átomo de Fe que no se enlaza al sustrato, y el resto de los átomos de Fe permanecen sin cambios respecto al modelo  $\text{Fe}_3\text{-N}_0\text{V}_2$  (Figura 40(d-4)). El modelo  $\text{TM}_4\text{-N}_x\text{V}_2$  presenta una forma de clúster romboidal a través de los sustratos donde la forma de clúster romboidal es planar y perpendicular a la monocapa (ver Figura 40(a-d)4). Además, el clúster  $\text{TM}_4$  induce una posición de adsorción idéntica para  $TM\#2$  y  $TM\#3$  generando una configuración triangular con  $TM\#1$ .

La incorporación subsecuente genera los modelos  $\text{TM}_5\text{-N}_x\text{V}_2$ . Para el  $Cu\#5$  en el sustrato nitrogenado ( $\text{TM}_5\text{-N}_4\text{V}_2$ ), se genera una forma de clúster semi-triangular donde  $Cu\#5$  está coordinado en dos puntos con el átomo  $Cu\#4$  y un átomo de Cu que interactúa con un átomo de N del sustrato (Figura 40(a-5)). Para el sustrato  $\text{TM}_5\text{-N}_0\text{V}_2$ , el átomo  $Cu\#5$  alcanza una coordinación de tres puntos con tres átomos de Cu completando una forma romboidal (Figura 40(b-5)). En la adición de átomos de Fe, el átomo  $Fe\#5$  en el sustrato  $\text{Fe}_5\text{-N}_4\text{V}_2$  también alcanza una configuración similar a la descrita previamente para  $Cu\#5$ , formando una figura tipo hexaedro, donde dos átomos de Fe interactúan con N en la superficie. Mientras que en  $\text{Fe}_5\text{-N}_0\text{V}_2$  emergen las mismas formas de clúster que para  $\text{Cu}_5\text{-N}_0\text{V}_2$ . En estas configuraciones, un par de átomos de Fe que soportan el átomo superior  $Fe\#5$  del clúster romboidal establecen una interacción con la superficie.

Finalmente, presentamos los modelos  $\text{TM}_6\text{-N}_x\text{V}_2$  (ver Figura 40(a-d)-6). En el modelo  $\text{Cu}_6\text{-N}_4\text{V}_2$ , el clúster  $\text{Cu}_6$  mantiene su disposición planar, generando un clúster triangular planar. En el modelo  $\text{Cu}_6\text{-N}_0\text{V}_2$ ,  $Cu\#6$  se enlaza con dos átomos de Cu ( $Cu\#4$  y  $Cu\#5$ ) en una posición de puente, como se muestra en la Figura 40(b-6). Para el  $\text{Fe}_6\text{-N}_4\text{V}_2$ ,  $Fe\#6$  se enlaza a tres átomos de Fe sin interactuar con los átomos de la superficie, como se muestra en la Figura 40(c-6). Mientras tanto, en el  $\text{Fe}_6\text{-N}_0\text{V}_2$ ,  $Fe\#6$  se enlaza al clúster de Fe de manera similar a como lo hace  $Cu\#6$  al formar el clúster  $\text{Cu}_6$ .

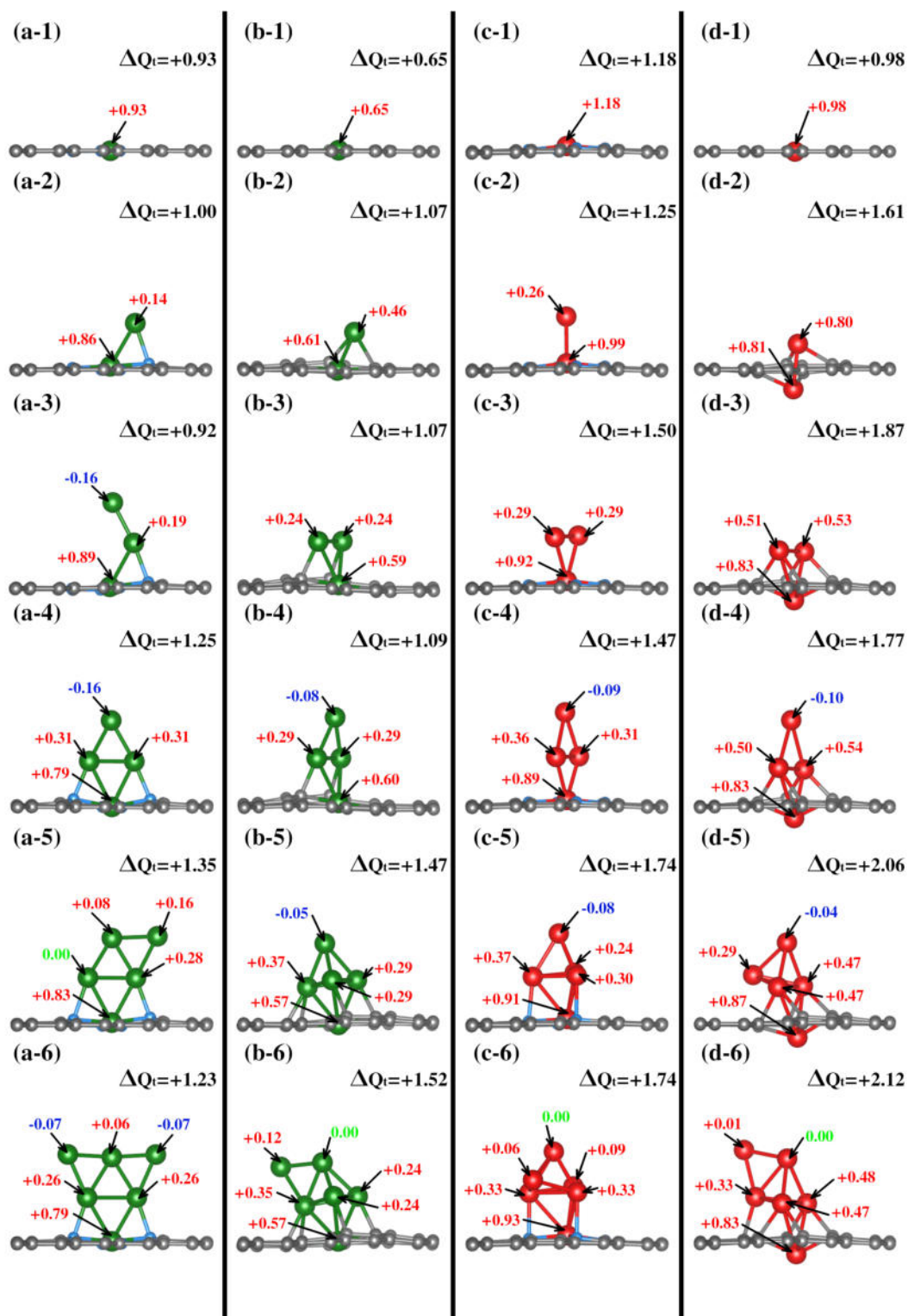
7.6.3. Distribución de Carga en  $\text{TM}_n\text{-N}_x\text{V}_2$ .

Figura 41: Las cargas de Bader se monitorean a lo largo del mecanismo de crecimiento de cada sistema, con cada fila correspondiendo al mismo estado observado en diferentes sistemas y cada columna representando la trayectoria de crecimiento para un sistema específico.



Analizamos la distribución de carga electrónica después de describir los modelos estructurales de TM<sub>n</sub>-NxV<sub>2</sub>. Se utilizó un cálculo de diferencia de carga de Bader,  $\Delta Q$ , definido en la sección 7.6.1, para comprender exhaustivamente la distribución de carga a lo largo del incremento en el tamaño del clúster en los modelos TM<sub>n</sub>-NxV<sub>2</sub>. Los valores calculados de  $\Delta Q$  por átomo de TM para los diferentes tamaños de clúster se representan en la Figura 41. Los códigos de color RGB correspondientes utilizados son rojo, verde y azul para pérdida de carga, sin cambio y ganancia, respectivamente.

Todos los átomos de TM muestran una pérdida de carga al unirse al sustrato durante la primera incorporación de TM. Notablemente, existe una tendencia discernible en la que *TM#1* tiende a perder más carga electrónica en un entorno rico en nitrógeno. Esta tendencia se atribuye principalmente al papel del nitrógeno como aceptador de carga, como se muestra en la primera fila de la Figura 41. En los sustratos nitrogenados, Cu pierde +0.93e mientras que Fe pierde +1.18e. En el sustrato TM<sub>1</sub>-N<sub>0</sub>V<sub>2</sub>, los valores son +0.65e y +0.98e para Cu y Fe, respectivamente.

En contraste con TM<sub>1</sub>-NxV<sub>2</sub>, en los modelos TM<sub>2</sub>-NxV<sub>2</sub>, el *TM#1* reduce su valor de donación de carga al sustrato, y en todos los casos el *TM#2* también muestra un carácter de donador de carga electrónica. Como se describió en la sección estructural, dado que el entorno químico de *TM#2* es distinto en cada modelo TM<sub>2</sub>-NxV<sub>2</sub>, *TM#2* cede diferentes cantidades de carga. En el modelo Cu<sub>2</sub>-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub>, el *Cu#2* (enlazado a *Cu#1* y a un átomo de N) cede +0.14e, sumado a los +0.86e proporcionados por *Cu#1*, el clúster Cu<sub>2</sub> en este modelo cede un total de +1.00e al sustrato (ver Figura 41(a-2)). Mientras tanto, en el modelo Cu<sub>2</sub>-N<sub>0</sub>V<sub>2</sub>, el *Cu#2* (enlazado a *Cu#1* y a dos C<sub>α1</sub>) cede +0.46e, y el *Cu#1* cede +0.61e. Así, el clúster Cu<sub>2</sub> cede al sustrato un total de +1.07e (ver Figura 41(b-2)). En el modelo Fe<sub>2</sub>-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub>, +0.99e y +0.26e son cedidos por *Fe#1* y *Fe#2*, respectivamente, como se muestra en la Figura 41(c-2); por lo tanto, el clúster Fe<sub>2</sub> cede +1.25e al sustrato. En el modelo Fe<sub>2</sub>-N<sub>0</sub>V<sub>2</sub>, el clúster Fe<sub>2</sub> cede +1.61e, ya que ambos átomos de Fe tienen un entorno químico similar; en consecuencia, el  $\Delta Q$  calculado en cada átomo de Fe es casi idéntico (ver Figura 41(d-2)). Todos los  $\Delta Q$  calculados por átomo de TM y los  $\Delta Q$  de los clústeres se muestran en la Figura 41.

Los clústeres compuestos por un tercer átomo de TM (TM<sub>3</sub>-NxV<sub>2</sub>) presentan un carácter donador de carga, excepto en el modelo Cu<sub>3</sub>-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub>, donde el tercer adátomo presenta una ganancia de electrones de -0.16e, y los valores previos eran +0.19e y +0.89e. Es notable que la coordinación de este átomo es de un solo enlace con el átomo de Cu anterior. En contraste, para los otros modelos TM<sub>3</sub>-NxV<sub>2</sub>, los átomos incorporados están coordinados en dos enlaces con los átomos de TM previos, y la interacción con el sustrato para el segundo y tercer TM también es evidente para los sustratos sin N. Los valores totales de carga del clúster son +0.92, +1.07, +1.50 y +1.87 para Cu<sub>3</sub>-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub>, Cu<sub>3</sub>-N<sub>0</sub>V<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub> y Fe<sub>3</sub>-N<sub>0</sub>V<sub>2</sub>, respectivamente (ver Figura 41(a-d)-4).

Con la cuarta incorporación de TM y la formación de un clúster planar para los modelos estudiados, el átomo *TM#4* no interactúa con el sustrato. Solo está coordinado con dos átomos de TM contiguos, presentando un carácter aceptador de carga. Para Cu<sub>4</sub>-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub> (Figura 41(a-4)), los valores de carga son -0.16e, +0.31e, +0.31e y +0.79e, proporcionando un total de carga del clúster de +1.25e. En Cu<sub>4</sub>-N<sub>0</sub>V<sub>2</sub>, se observa la misma tendencia con valores de carga de -0.08e, +0.29e, +0.29e y +0.60e, para un total de +1.09e para el clúster completo. La misma tendencia se observa en el clúster de Fe, donde los átomos de Fe presentan valores de carga de -0.09e y -0.10e para Fe<sub>4</sub>-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub> y Fe<sub>4</sub>-N<sub>0</sub>V<sub>2</sub>. En consecuencia, los valores de carga del clúster son +1.25, +1.09, +1.47 y +1.77. En este caso, aunque el átomo *TM#4* acepta una carga mínima, su papel como aceptador sugiere una

dinámica única en el sistema. Esto se debe a su posición e interacciones con los átomos vecinos, donde factores como la baja densidad de electrones y las fuerzas electrostáticas pueden influir. Tal comportamiento subraya la complejidad de estos sistemas, donde ligeras variaciones tienen impactos significativos en su comportamiento y propiedades.

La incorporación subsecuente genera los modelos con  $TM\#5$ , donde, excepto para el clúster semitriangular  $Cu_5-N_4V_2$ , en el que el átomo de Cu añadido actúa como donador de carga con un valor de  $+0.16e$ , los clústeres romboédricos con el TM en la punta presentan una ganancia de  $\Delta Q$  de  $-0.05e$ ,  $-0.08e$  y  $-0.04e$  para  $Cu_3-N_0V_2$ ,  $Fe_3-N_4V_2$  y  $Fe_3-N_0V_2$ , respectivamente. Los valores de carga del clúster son  $+1.35$ ,  $+1.47$ ,  $+1.74$  y  $+2.06$ .

Finalmente, para los clústeres formados por seis átomos, se observa que el clúster triangular planar tiene un carácter aceptador de carga en los bordes (átomos de Cu con coordinación doble) con valores de  $-0.07e$ . Los sistemas restantes, con clúster romboédrico, muestran un TM con carga sin cambios,  $\Delta Q = 0$ . Los valores totales de migración de carga son  $+1.23$ ,  $+1.52$ ,  $+1.74$  y  $+2.21$  para  $Cu_3-N_4V_2$ ,  $Cu_3-N_0V_2$ ,  $Fe_3-N_4V_2$  y  $Fe_3-N_0V_2$ , respectivamente.

En general, a lo largo del crecimiento, el clúster  $TM_n$  transfiere carga electrónica a los sustratos. Además, los átomos dentro de cada clúster  $TM_n$  que tienen entornos químicos equivalentes presentan el mismo valor de  $\Delta Q$ .

#### 7.6.4. Propiedades Magnéticas en $TM_n-N_xV_2$ .

Para comprender mejor las propiedades magnéticas a lo largo del crecimiento del clúster en la Figura 42, se caracterizaron los momentos magnéticos de cada átomo en los sistemas  $TM_n-N_xV_2$ . Además, en la Tabla 6, se presentan las contribuciones a la magnetización total tanto del clúster como del sustrato.

Sistema	Cu-N <sub>4</sub> V <sub>2</sub> ( $\mu_B$ )			Cu-N <sub>0</sub> V <sub>2</sub> ( $\mu_B$ )			Fe-N <sub>4</sub> V <sub>2</sub> ( $\mu_B$ )			Fe-N <sub>0</sub> V <sub>2</sub> ( $\mu_B$ )		
	$M_T$	$M_{Cl}$	$M_{subs}$	$M_T$	$M_{Cl}$	$M_{subs}$	$M_T$	$M_{Cl}$	$M_{subs}$	$M_T$	$M_{Cl}$	$M_{subs}$
TM <sub>1</sub>	1.00	0.46	0.54	0.00	0.00	0.00	2.00	1.98	0.02	2.07	1.30	0.77
TM <sub>2</sub>	1.58	0.98	0.60	0.00	0.00	0.00	4.02	3.99	0.03	4.03	4.36	-0.33
TM <sub>3</sub>	0.86	0.34	0.52	0.00	0.00	0.00	7.94	7.95	-0.01	7.99	7.78	0.21
TM <sub>4</sub>	0.73	0.28	0.45	0.00	0.00	0.00	6.07	6.21	-0.14	10.03	10.16	-0.13
TM <sub>5</sub>	-1.00	-0.48	-0.52	0.00	0.00	0.00	3.98	4.01	-0.03	14.04	13.71	0.34
TM <sub>6</sub>	-0.77	-0.35	-0.42	0.00	0.00	0.00	16.01	16.16	-0.15	12.08	12.09	-0.01

Tabla 6: Se detalla la contribución a la magnetización en cada sistema.  $M_T$  denota la magnetización total del sistema,  $M_{Cl}$  representa la magnetización del clúster, y  $M_{subs}$  se refiere a la magnetización asociada con el sustrato.

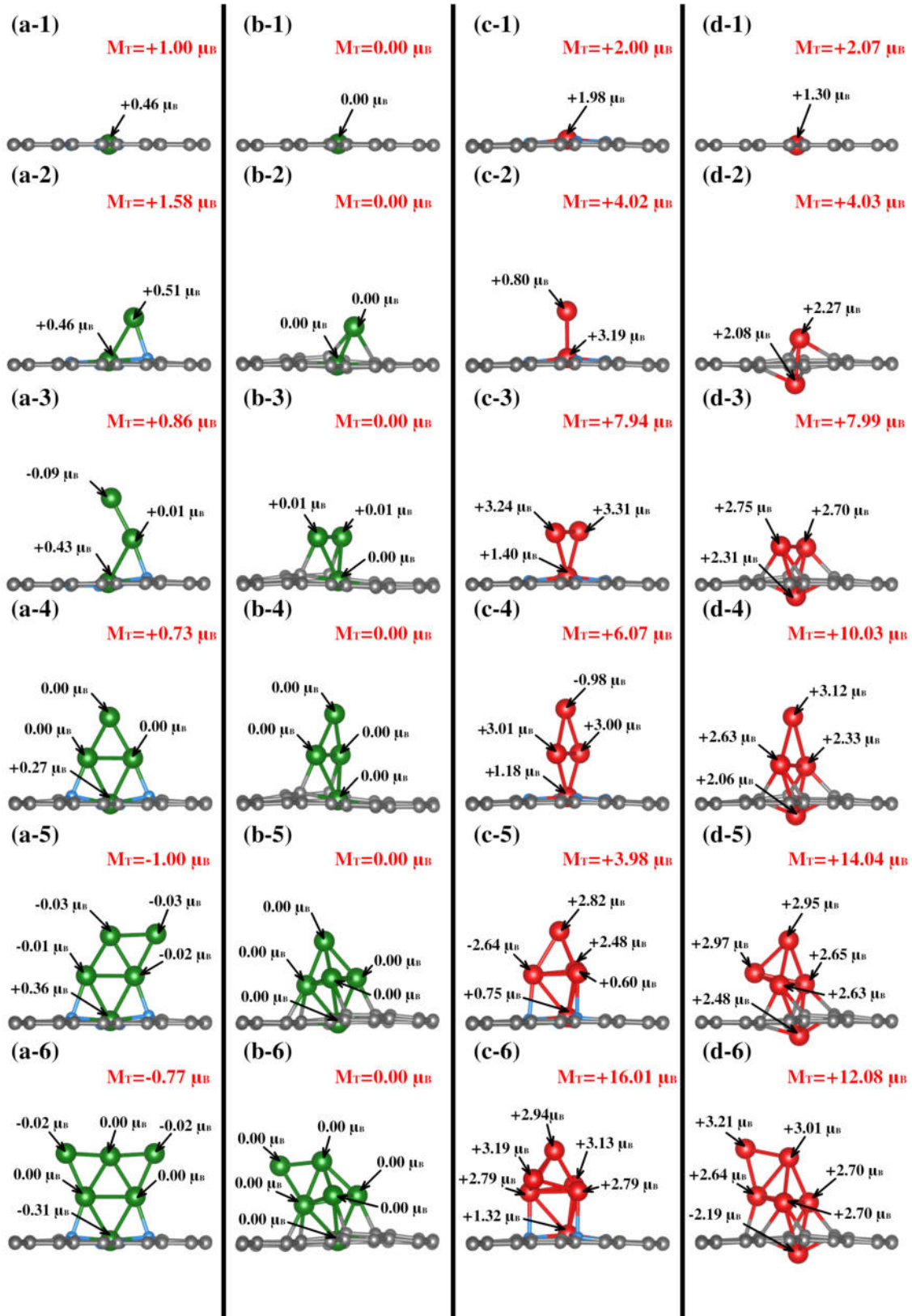


Figura 42: Se presentan los momentos magnéticos de cada sitio metálico para los sistemas  $\text{TM}_n\text{-N}_x\text{V}_2$ . La magnetización total de cada sistema se muestra en rojo. Los paneles (a) a (d) corresponden a  $\text{Cu-N}_4\text{V}_2$ ,  $\text{Cu-N}_0\text{V}_2$ ,  $\text{Fe-N}_4\text{V}_2$ , y  $\text{Fe-N}_0\text{V}_2$ , respectivamente.

Entre los sistemas  $\text{Cu-N}_4\text{V}_2$  y  $\text{Cu-N}_0\text{V}_2$ , la principal diferencia radica en la magnetización total de la estructura. En  $\text{Cu-N}_4\text{V}_2$ , hay consistentemente una magnetización intrínseca en el sistema. En contraste, las estructuras  $\text{Cu-N}_0\text{V}_2$  exhiben una magnetización despreciable a lo largo del crecimiento del clúster, como se muestra en la Figura 42, columnas a y b. Este hecho sugiere que el cobre en un entorno libre de nitrógeno no induce polarización en el sustrato, a diferencia de un entorno con nitrógeno (consulte la Tabla 6). Además, es destacable que a medida que el clúster crece en  $\text{Cu-N}_4\text{V}_2$ , el cobre perteneciente a la monocapa exhibe características magnéticas significativas. Este punto se atribuye a la formación de enlaces con nitrógeno, lo que induce un momento magnético en el cobre. Además, esto se puede observar en las Figuras 42 (a-3), (a-4), (a-5) y (a-6), donde el cobre en la monocapa muestra los momentos magnéticos más altos de  $+0.43 \mu_B$ ,  $+0.27 \mu_B$ ,  $+0.36 \mu_B$  y  $-0.31 \mu_B$ , respectivamente.

En el caso de las estructuras  $\text{Fe-N}_x\text{V}_2$ , la Tabla 6 revela que en las estructuras con N, la contribución principal a la magnetización total proviene del clúster, con una contribución mínima del sustrato. Esto se atribuye a que el hierro es inherentemente magnético y la presencia de N no afecta significativamente su polarización a lo largo del crecimiento del clúster. Por otro lado, en las estructuras  $\text{Fe-N}_0\text{V}_2$ , la Tabla 6 sugiere una contribución más importante del sustrato, como se observa en la Figura 42(d-1). En este caso, el sustrato contribuye con  $+0.77 \mu_B$ , sumándose a los  $+1.30 \mu_B$  de Fe, lo que da como resultado una magnetización total de  $+2.07 \mu_B$ . Es notable que, a diferencia del hierro, la presencia de nitrógeno es crucial para inducir polarización en las especies de cobre.

Esta observación puede ser elucidada al considerar las interacciones electrónicas y químicas dentro de los sistemas Cu-N. El cobre es un metal de transición con orbitales d parcialmente llenos, lo que lo hace inherentemente susceptible a momentos magnéticos. Sin embargo, en ausencia de influencias externas específicas, el comportamiento magnético del cobre podría permanecer relativamente atenuado. La introducción de nitrógeno en el sistema crea un entorno dinámico donde los átomos de Cu interactúan con los átomos de nitrógeno, formando enlaces Cu-N. Estos enlaces pueden introducir electrones desapareados y alterar la configuración electrónica de los átomos de Cu. La interacción con el nitrógeno induce una polarización magnética en las especies de Cu, mejorando sus características magnéticas.

En contraste, el hierro es una especie magnética conocida debido a sus momentos magnéticos intrínsecos derivados de su configuración electrónica. Por lo tanto, en los sistemas Fe-N, el impacto del nitrógeno en el comportamiento magnético del hierro puede ser comparativamente menos pronunciado. El magnetismo inherente del Fe es menos influenciado por el nitrógeno, lo que resulta en un comportamiento magnético más consistente a lo largo del crecimiento del clúster.

### 7.6.5. Propiedades Electrónicas en $\text{TM}_n\text{-N}_x\text{V}_2$ .

Para mejorar nuestra comprensión de la estructura electrónica dentro de cada sistema, hemos generado gráficos de densidad de estados a lo largo de todo el mecanismo de crecimiento, como se ilustra en la Figura 43. En el caso del sistema  $\text{Cu-N}_4\text{V}_2$ , como se muestra en la Figura 43(a-1), se puede observar que, en las proximidades del nivel de Fermi, las señales de nitrógeno coinciden con las de cobre, lo que indica la interacción entre Cu y N. En el caso de  $\text{Cu}_2\text{-N}_4\text{V}_2$ , las señales de Cu se intensifican, mostrando picos bien definidos alrededor de  $-2 \text{ eV}$  (Figura 43(a-2)). A medida que aumenta el tamaño del clúster, las señales de Cu continúan creciendo, proporcionando evidencia de

una mayor presencia de Cu en el sistema y, en consecuencia, una interacción más pronunciada entre la monocapa y el clúster.

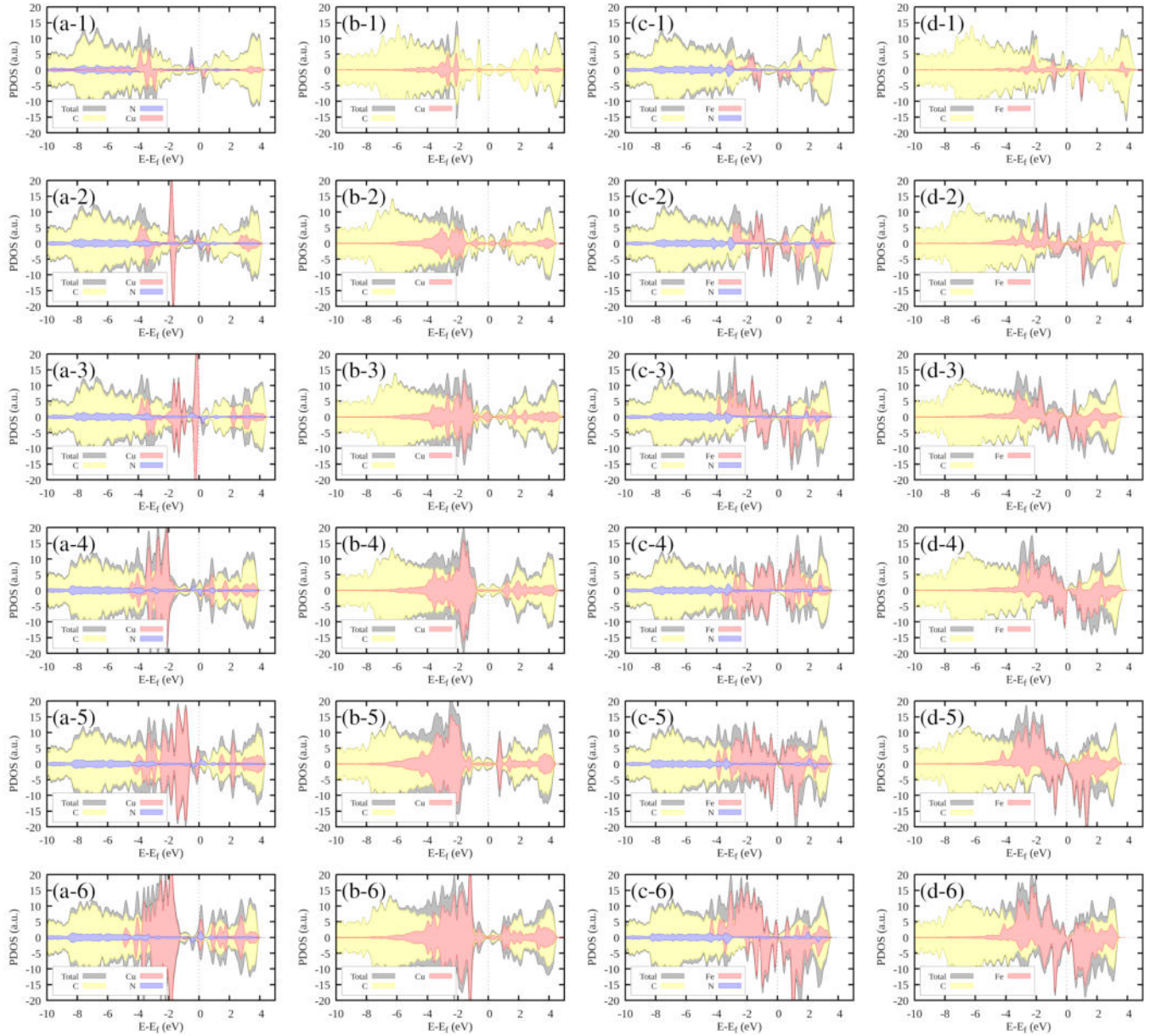


Figura 43: Se presenta la Densidad de Estados Proyectados para los sistemas (a)  $\text{Cu-N}_4\text{V}_2$ , (b)  $\text{Cu-N}_0\text{V}_2$ , (d)  $\text{Fe-N}_4\text{V}_2$ , y (e)  $\text{Fe-N}_0\text{V}_2$ . La contribución total del sistema se indica en negro; el segmento amarillo representa la contribución de los átomos de carbono, y el componente azul señala la contribución de los átomos de nitrógeno. El segmento rojo corresponde al metal de transición TM, que puede ser cobre o hierro.

En el caso de  $\text{Cu-N}_0\text{V}_2$ , donde el nitrógeno está ausente, el cobre exhibe señales en el mismo nivel de energía y ligeramente hacia la derecha (Figura 43(b-1)). Esta observación indica la estabilidad que el cobre adquiere al incorporar nitrógeno incrustado dentro de la monocapa. A medida que el clúster

crece, las señales de Cu aumentan en intensidad, permaneciendo consistentemente alrededor de -2 eV.

En el contexto del sistema Fe-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub>, presentado en la Figura 43(c-1), es relevante destacar la posición de las señales en relación con la formación de enlaces N-Fe. Estas señales se observan aproximadamente a 2 eV, ligeramente a la derecha en comparación con sus contrapartes en el caso del cobre. Esta diferencia en la posición sugiere requisitos energéticos y comportamientos distintos para la formación de enlaces entre nitrógeno y hierro, en contraste con nitrógeno y cobre. Además, a medida que el tamaño del clúster aumenta, observamos un fenómeno interesante: la intensidad de las señales de hierro se incrementa, lo que indica una mayor presencia de átomos de hierro en el sistema. Sin embargo, esta observación es particularmente intrigante porque estas señales no mantienen un nivel de energía uniforme. En cambio, se distribuyen en varios niveles de energía, lo que indica una variedad de configuraciones o estados de enlace dentro del clúster en crecimiento.

Finalmente, en el caso del sistema Fe-N<sub>0</sub>V<sub>2</sub> (Figura 43(d-1)), podemos observar una tendencia similar al escenario anterior. El comportamiento de las señales de Fe se manifiesta en diversos niveles de energía, mostrando una asimetría significativa entre los estados de spin-up y spin-down. Esta asimetría en la distribución de energía subraya aún más las intrincadas propiedades electrónicas del clúster en crecimiento, arrojando luz sobre la complejidad de las interacciones Fe-C en ausencia de nitrógeno.

### 7.6.6. Análisis de Energías de Agregación y Crecimiento.

Para comprender mejor el tamaño del clúster en los modelos de sustrato nitrogenado y no nitrogenado, utilizamos el formalismo de las energías de crecimiento y agregación, según lo descrito por las ecuaciones 112 y 113, respectivamente. De esta manera, nos centramos en identificar el entorno químico que puede promover la dispersión, el crecimiento o la agregación de los clústeres de TM. Este formalismo es esencial por su capacidad para evaluar cuantitativamente los aspectos energéticos de la formación y evolución de los clústeres, lo que facilita un análisis riguroso de la estabilidad y la cinética del proceso de crecimiento de los clústeres [99].

$$E_{grow} \left[ \frac{n}{n-1} \right] = [E(TM_n/slab) + E(slab)] - [E(TM_{n-1}/slab) + E(TM_1/slab)] \quad (112)$$

$$E_{agg} \frac{(n)}{n} = \frac{[E(TM_n/slab) + (n-1)E(slab) - nE(TM_1/slab)]}{n} \quad (113)$$

Los valores de  $E_{grow}$  y  $E_{agg}$  denotan las energías de crecimiento y agregación, respectivamente.  $E_{grow}$  compara el clúster TM<sub>n</sub> con TM<sub>n-1</sub> con un TM disperso para analizar el mecanismo de crecimiento de un átomo. Por su parte,  $E_{agg}$  compara los clústeres TM<sub>n</sub> con el n-TM disperso. Según se expresan las ecuaciones, los valores negativos de  $E_{grow}$  o  $E_{agg}$  indican una configuración termodinámicamente más favorable, es decir, el crecimiento o la agregación son viables, respectivamente.  $E(TM_n/slab)$  es la energía total de TM<sub>n</sub>-N<sub>x</sub>V<sub>2</sub>, y  $E_{slab}$  es la energía del sustrato.

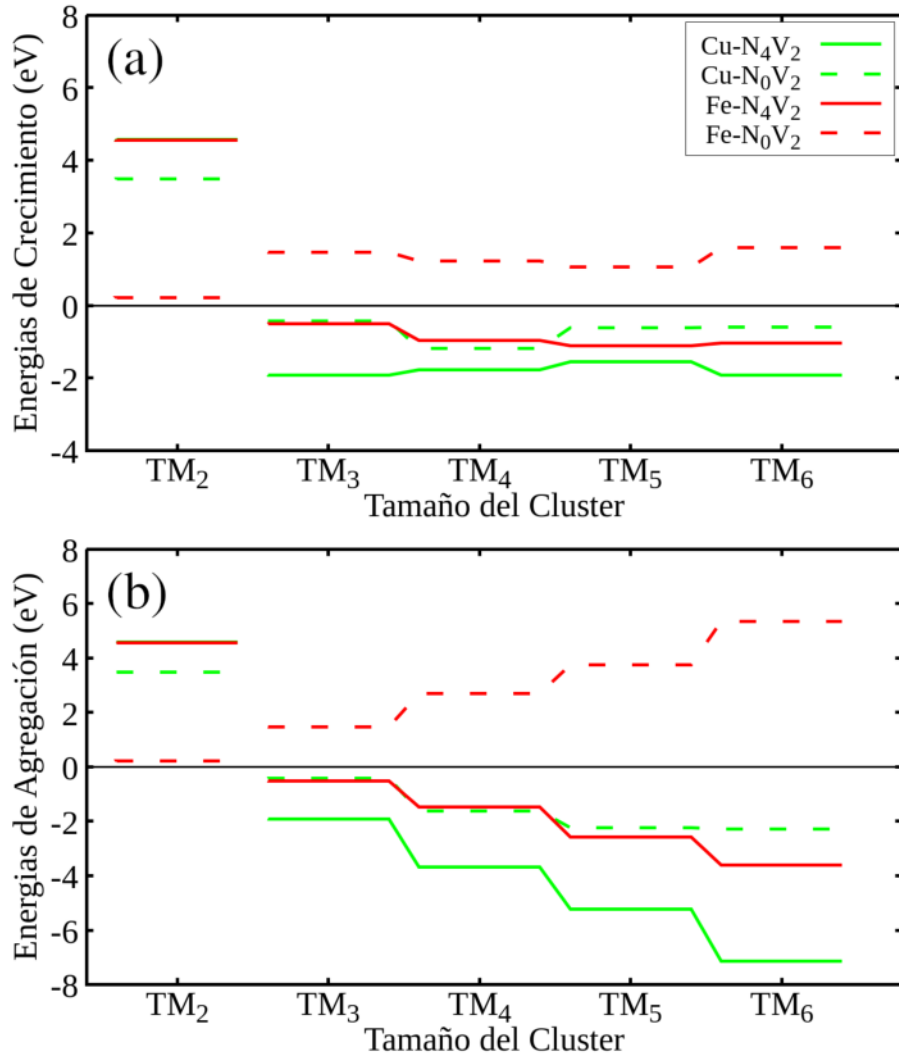


Figura 44: Energías de (a) Agregación y (b) Crecimiento.

Primero mostraremos los resultados de  $E_{grow}$ . En cuanto a las energías de crecimiento, como se muestra en la Figura 44(a), es evidente que en el paso inicial, todos los sistemas TM<sub>2</sub>-N<sub>x</sub>V<sub>2</sub> exhiben energías de crecimiento positivas. Físicamente, considerando la ecuación 112, esto significa una mayor probabilidad de que los átomos adicionales lleguen a las vacantes en lugar de fomentar el crecimiento del clúster. En este caso, los valores de energía positivos indican que la afluencia de átomos adicionales favorece la saturación de las vacantes antes que el crecimiento del clúster, una tendencia observada en todos los sistemas.

Si se pudiera lograr una incorporación controlada de TM en sustratos de carbono mediante métodos de síntesis de alto vacío como la pulverización catódica, la condensación de gas inerte y técnicas de aterrizaje suave, entonces se podrían obtener catalizadores de un solo átomo altamente dispersos, siempre y cuando haya dos vacantes de carbono presentes en el sustrato. Es notable que el sistema Fe<sub>2</sub>-N<sub>0</sub>V<sub>2</sub> tiene el valor de  $E_{grow}$  más bajo, de 0.21 eV. Mientras tanto, los sustratos nitrogenados presentan los valores más altos de  $E_{grow}$ .

El crecimiento del clúster solo ocurrirá una vez que las vacantes estén llenas con el primer TM. De ahora en adelante, consideraremos TM<sub>1</sub>-N<sub>x</sub>V<sub>2</sub> como  $E_{slab}$  en la ecuación 112. Una vez que las vacantes estén saturadas y se incorporen más átomos de TM en el sistema, el crecimiento del clúster de un átomo se vuelve factible para Cu independientemente de la presencia de nitrógeno, como lo evidencia el valor negativo de  $E_{grow}$ . Mientras tanto, el crecimiento del clúster de Fe solo es viable en el sustrato nitrogenado, ya que los valores de  $E_{grow}$  para Fe-N<sub>0</sub>V<sub>2</sub> son positivos.

En términos de las energías de agregación, como se describe en la ecuación 113 e ilustrado en la Figura 44(b), podemos observar que los valores de  $E_{agg}$  para los clústeres de dos átomos son positivos. Esta observación confirma que es imperativo saturar primero las vacantes con un TM antes del crecimiento o agregación de clústeres en cualquier sistema. Una vez que se ha logrado este paso, la agregación de clústeres de TM se vuelve factible para los clústeres de Cu en ambos sustratos y para el clúster de Fe en la monocapa nitrogenada debido al valor negativo de  $E_{agg}$ .

Estos hallazgos sobre las energías de agregación y crecimiento sugieren que, una vez que todas las vacantes están saturadas por un TM, un entorno rico en nitrógeno promueve el mecanismo de crecimiento de clústeres, permitiendo que los sistemas logren una mayor estabilidad a medida que avanza el proceso de crecimiento. Esta observación se alinea con los resultados de estudios publicados que han destacado el papel del nitrógeno en la modulación de las propiedades y la reactividad química de los materiales [86]. Específicamente, estos estudios han enfatizado la influencia del nitrógeno en la selectividad de reacciones específicas, como la reacción de reducción de oxígeno, donde se ha demostrado que la presencia de nitrógeno en materiales de carbono grafitico dopados con nitrógeno afecta la vía de reacción preferida [86]. Esta consistencia entre los hallazgos subraya la importancia del nitrógeno en la ingeniería de materiales para aplicaciones específicas en campos como la energía y el medio ambiente.

## 7.7. Conclusión.

En este estudio, investigamos la dinámica de crecimiento de clústeres de Cu y Fe sobre una monocapa de grafeno, examinando específicamente escenarios con y sin dopaje de nitrógeno (TM<sub>n</sub>-N<sub>x</sub>V<sub>2</sub>). Nuestro análisis revela patrones de crecimiento intrigantes, especialmente en sistemas basados en Cu. Cuando está presente el nitrógeno, los clústeres de Cu muestran un crecimiento estructurado hacia arriba, asemejándose a un ensamblaje ordenado como bloques de construcción, formando un plano estable perpendicular a la monocapa. Por el contrario, en entornos deficientes en nitrógeno, los clústeres de Cu exhiben un crecimiento menos organizado, pareciendo más formaciones aglomeradas. Mientras tanto, los clústeres de hierro demuestran formaciones tipo clúster independientemente de la presencia de nitrógeno, pero el nitrógeno mejora significativamente la estabilidad estructural, reduciendo las deformaciones que a menudo se observan sin nitrógeno.

Utilizando el formalismo de las energías de agregación y crecimiento, exploramos la dinámica de estabilidad del sistema. El nitrógeno emerge como un factor clave en la mejora de la estabilidad, favoreciendo particularmente el crecimiento de clústeres de Cu. Es notable que, a medida que aumenta el tamaño del clúster, este efecto estabilizador disminuye, lo que podría indicar una transición hacia un comportamiento similar al del material en bulto, similar al del Fe. Las implicaciones de esta investigación se extienden a diversos dominios, especialmente en el diseño de electrocatalizadores.



Estudiar la dinámica de crecimiento de clústeres ofrece conocimientos sobre factores fundamentales que afectan la estabilidad y reactividad del material. Por ejemplo, entender el tamaño mínimo del clúster antes de la transición al comportamiento metálico, similar al del hierro en bulto, es crucial. Esta transición puede eliminar los efectos de tamaño, influyendo en la reactividad y las propiedades catalíticas del material. Estos conocimientos ayudan a diseñar materiales para mejorar el rendimiento electrocatalítico, con aplicaciones que van desde la generación de energía renovable hasta la limpieza ambiental.

## 8. Efecto de Partículas Plasmonicas en la Selectividad de la ORR.

### 8.1. Resumen.

En esta investigación, se explora cómo la excitación de la resonancia de un plasmón de superficie localizado (LSPR) asociado a una nanopartícula presente en la vecindad de un sistema grafitico dopado con nitrógeno puede mejorar la eficiencia de las reacciones catalíticas en dichos sistemas grafiticos dopados con nitrógeno mediante la activación molecular del  $O_2$  adsorbido. Utilizando la teoría funcional de la densidad, se analiza la capacidad de una nanopartícula Plasmonica al inyectar un electrón ante la excitación del LSPR en el sistema grafitico para reducir las barreras de activación y facilitar la disociación del  $O_2$ , lo que podría transformar la eficiencia catalítica y abrir nuevas vías para aplicaciones en la conversión de energía y la síntesis de productos químicos. Para simular adecuadamente estas interacciones, se emplea la metodología  $\Delta$ SCF, que permite el estudio de estados excitados, superando así las limitaciones de DFT, que se enfoca principalmente en el estado base.

### 8.2. Antecedentes.

Los plasmones, excitaciones colectivas de electrones en metales que interactúan con la luz, presentan un potencial significativo para mejorar la eficiencia de las reacciones catalíticas en sistemas grafiticos dopados con nitrógeno en su vecindad. Surgen cuando los electrones libres en un metal oscilan en resonancia con el campo electromagnético de la luz incidente, concentrando la energía lumínica en escalas nanométricas. Esta capacidad única de concentrar energía en una pequeña región espacial permite a los plasmones transferirla como carga de un electrón al sistema catalítico vecino, facilitando procesos químicos que de otro modo serían ineficientes o requerirían condiciones más extremas. Esto es crucial, ya que los sistemas catalíticos a menudo enfrentan el desafío de la adsorción de  $O_2$ , que suele ser el paso limitante en las reacciones catalíticas heterogéneas.

### 8.3. Planteamiento del Problema.

La adsorción de  $O_2$  en sistemas catalíticos grafiticos dopados con nitrógeno es crucial pero problemática debido a las altas barreras de activación que limitan la eficiencia de la reacción. La excitación de la LSPR en su vecindad con su capacidad única de concentrar energía y transferirla a los electrones del sistema, pueden activar molecularmente el  $O_2$  adsorbido en el sistema grafitico. Sin embargo, se requiere una comprensión más profunda de cómo optimizar esta interacción para mejorar significativamente la eficiencia catalítica promovida por la luz ante la presencia de partículas plasmonicas.

### 8.4. Hipótesis.

Se postula que la interacción entre la LSPR de alguna nanopartícula plasmónica vecina y los sistemas catalíticos grafiticos dopados con nitrógeno puede reducir efectivamente las barreras de activación para la adsorción, disociación y participación del  $O_2$  en la reacción catalítica. Esta interacción no solo optimizará la selectividad y eficiencia de las reacciones, sino que también proporcionará nuevas estrategias para el diseño de catalizadores más eficientes.

## 8.5. Parámetros Computacionales.

Se realizaron cálculos de primeros principios utilizando la teoría del funcional de la densidad implementada en el código VASP [87, 88] para investigar la reacción de reducción de oxígeno en la superficie de una monocapa de grafeno dopado con N-grafítico en una configuración 4x4. Para determinar las energías de intercambio y correlación, utilizamos la aproximación de gradiente generalizado con la parametrización de Perdew-Burke-Ernzerhof [82]. Se empleó el método de la supercelda para simular la superficie de grafeno dopado con N; para constituir la supercelda se utilizó una monocapa de aproximadamente 10 Å y un espacio de vacío de 20 Å. Para considerar las interacciones de los electrones del núcleo, seleccionamos pseudopotenciales derivados del método de ondas aumentadas y proyectadas (PAW) [89]. Se utilizó una energía de corte de onda plana de 450 eV junto con una malla de Monkhorst-Pack de 8x8x1 y 3x3x1 para tratar el grafeno en bulto y la supercelda de grafeno dopado con N, respectivamente [90]. También se consideraron los efectos del tipo Van der Waals, incluyendo las correcciones de dispersión tipo Grimme DFT-D3 [83, 100] y el parámetro de red para el grafeno en bulto fue de 2.46 Å. Asimismo, todos los cálculos son de espín polarizado.

## 8.6. Resultados y Discusión.

### 8.6.1. Ruta de Reacción.

Dado que estamos interesados en explorar las diferencias en la reacción de reducción de oxígeno (ORR) al introducir electrones adicionales en la reacción, realizamos un estudio detallado de la ORR en dos entornos distintos: uno neutro y otro cargado electrónicamente. Estos entornos se etiquetan como vía de reacción neutra (NPR) y vía de reacción excitada (EPR), respectivamente.

En la vía de reacción neutra (NPR), se examina la ORR sin la adición de electrones extra, lo que representa un entorno estándar y equilibrado. Por otro lado, en la vía de reacción excitada (EPR), se analiza la ORR en presencia de electrones adicionales, lo que permite observar cómo la carga extra influye en la dinámica y eficiencia de la reacción. Este enfoque comparativo nos permite identificar y entender mejor los mecanismos de la ORR bajo diferentes condiciones electrónicas, proporcionando una visión más completa de cómo se comporta el grafeno dopado con N-grafítico en estos escenarios.

### 8.6.2. Ruta de Reacción Neutra.

La Figura 45 muestra el mecanismo de la vía de reacción neutra (NPR). El proceso comienza con la fisisorción de O<sub>2</sub>. La molécula permanece a una distancia de 2.80 Å del sustrato, sobre el átomo de N. Se analizaron diferentes configuraciones de quimisorción, pero el O<sub>2</sub> se aleja del sustrato después de la optimización estructural, como se ha documentado en informes previos. La longitud del enlace O-O del O<sub>2</sub> fisisorbido permanece sin cambios respecto a su fase gaseosa, con un valor calculado de 1.26 Å (Figura 45-a).

En el siguiente paso (Figura 45-b), se incorporó un átomo de H al sistema, enlazando el O<sub>2</sub> para formar OOH. El H genera una redistribución de la densidad de carga en la molécula, lo que induce la elongación de la longitud del enlace O-O a 1.40 Å. El OOH permanece en una configuración de fisisorción a la misma distancia del sustrato que en el paso anterior. Finalmente, un nuevo átomo de

H se une a la molécula para formar  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Figura 45-c).

El mecanismo de reacción encontrado indica que la ORR en grafeno dopado con N-grafítico sigue la vía de 2 electrones, en concordancia con informes teóricos y experimentales previos. Cabe destacar que la ORR en el entorno químico de grafeno dopado con N-grafítico procede a través de estados de fisiorción sin formar ningún enlace covalente entre la molécula y el sustrato. La ruptura del enlace O-O en la molécula es esencial para la formación de moléculas de agua y la ruptura del enlace O-O en una molécula fisioadsorbida es inviable.

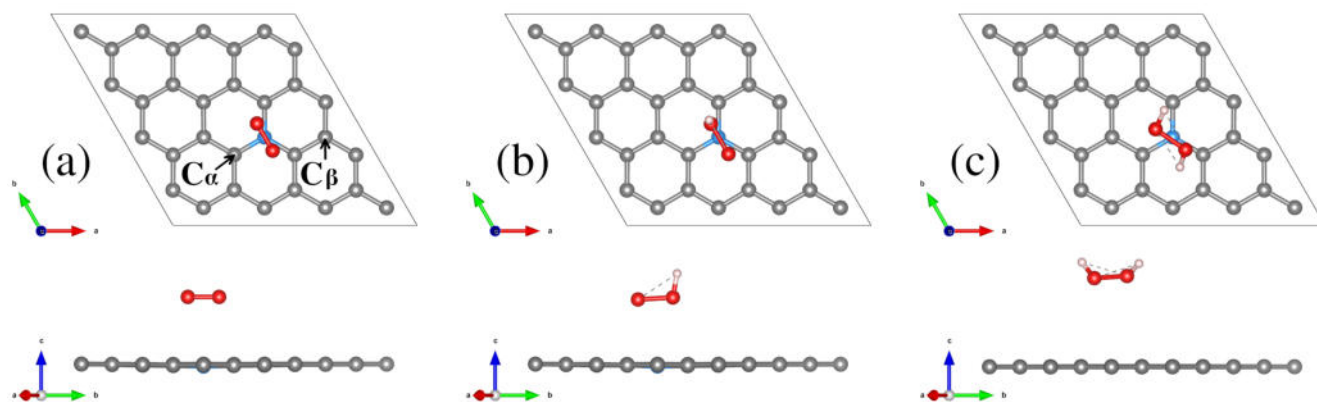


Figura 45: Mecanismo de reacción de la ORR en un entorno neutro. (a) fisiorción de  $\text{O}_2$ , (b)  $\text{OOH}$  y (c)  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

### 8.6.3. Ruta de Reacción Excitada.

El modelo catalítico estudiado puede ubicarse experimentalmente junto con una partícula plasmónica, la cual puede proporcionar diferentes densidades de carga electrónica a la monocapa de grafeno dopado con N-grafítico mediante un mecanismo conocido como inyección de electrones [101]. Este nuevo entorno químico puede modificar el proceso catalítico debido al exceso de electrones, que es el efecto particular que nos interesa investigar. Para simular la ORR en la vía de reacción excitada (EPR), se incorporó un electrón extra en los modelos gráfiticos dopados con N.

En primer lugar, en la Figura 46-(a), la molécula permanece sin interactuar con el sustrato a una distancia perpendicular a la monocapa de  $3.54 \text{ \AA}$ , mientras que la distancia O-O es de  $1.29 \text{ \AA}$ . Posteriormente, cuando la molécula interactúa con el sustrato, se disocia en átomos de O aislados y quimisorbidos (\*). Un  $\text{O}^*$  se posiciona sobre un  $\text{C}_\alpha$ , con una distancia C-O calculada de  $1.33 \text{ \AA}$ . Las longitudes de enlace ideales reportadas teóricamente para enlaces triples  $\text{C}\equiv\text{O}$ , dobles  $\text{C}=\text{O}$  y simples  $\text{C}-\text{O}$  son  $1.12 \text{ \AA}$ ,  $1.24 \text{ \AA}$  y  $1.42 \text{ \AA}$ , respectivamente; por lo tanto, este enlace C-O específico podría representar un enlace doble  $\text{C}=\text{O}$  alargado.

Por otro lado, el segundo  $\text{O}^*$  se mueve a una posición de puente, adoptando una configuración epoxi, uniéndose a un  $\text{C}_\alpha$  y un  $\text{C}_\beta$  como se muestra en la Figura 46-(b) con una longitud de enlace calculada de  $1.47 \text{ \AA}$ , describiendo un enlace simple C-O ligeramente alargado. El exceso de carga electrónica provoca el estiramiento de los enlaces C-O. Esta configuración es  $0.04 \text{ eV}$  más estable que

la descrita en la Figura 46-(a).

Después de la disociación de la molécula, el primer átomo de H incorporado se une al O\* en la posición superior, formando OH\* y transformando el enlace doble C=O en un enlace simple C–O con una longitud calculada de 1.47 Å (Figura 46-(c)).

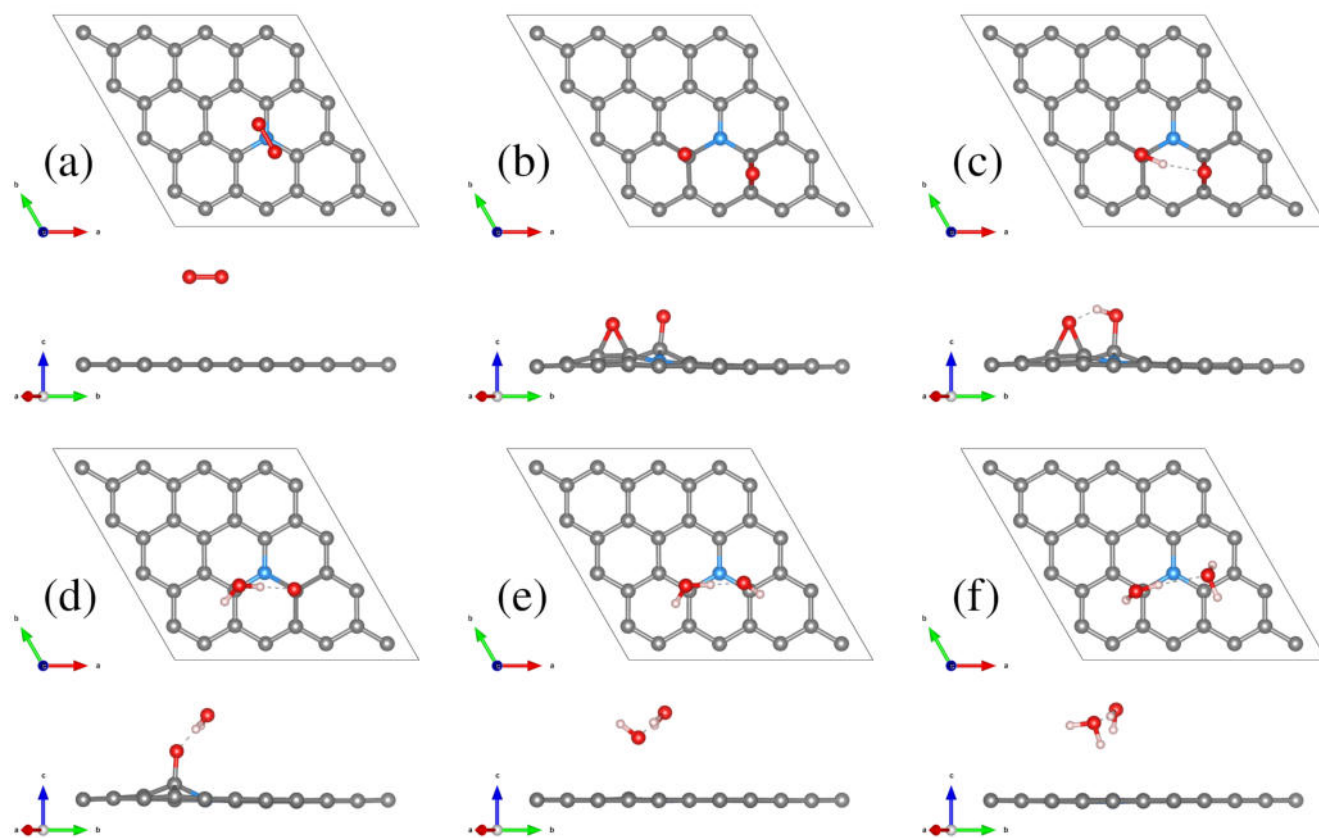


Figura 46: El mecanismo de reacción de la ORR en un entorno cargado electrónicamente: (a) O<sub>2</sub> en fisiorción, (b) O\* en posición superior y epoxi, (c) OH\* y O\* epoxi, (d) O\* en posición superior y la primera molécula de H<sub>2</sub>O generada, (e) OH y H<sub>2</sub>O, (f) el modelo con dos moléculas de H<sub>2</sub>O.

El OH\* forma un enlace de hidrógeno con el O\* epoxi. El segundo átomo de H añadido forma la primera molécula de H<sub>2</sub>O fisiorbida (Figura 46-(d)), siendo esta configuración estructural 1.47 eV más estable en contraste con la formación de 2OH\*. Una vez que el H<sub>2</sub>O se libera, el O\* epoxi migra a una posición superior con una longitud de enlace calculada de 1.33 Å, lo que denota un enlace doble C=O alargado en un C<sub>α</sub>. La molécula de H<sub>2</sub>O se orienta de manera que un H forma un enlace de hidrógeno con el O\*.

El tercer átomo de H incorporado se une al O\* formando un OH. La molécula de H<sub>2</sub>O, junto con el alargamiento en el enlace C–O causado por el exceso de carga electrónica, juega un papel esencial en el modelo ya que la débil atracción de largo alcance entre el H<sub>2</sub>O y el OH es lo suficientemente fuerte como para romper el enlace C–O, liberando el OH del sustrato como se muestra en la Figura 46-(e). Si se retira el H<sub>2</sub>O, el OH quedaría quimisorbido en el C<sub>α</sub> con una longitud de enlace C–O

de 1.52 Å.

La creación de la segunda molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  se logra con la llegada del cuarto átomo de H (Figura 46-(f)), lo que revela la reacción a través de la vía de 4 electrones.

El estado de quimisorción encontrado en la vía de reacción excitada (EPR) también se calculó en la vía de reacción neutra (NPR), resultando ser energéticamente menos favorable que el estado de fisiorción para NPR. Un resultado destacado es que, mientras no hay estado de quimisorción en el mecanismo de NPR, lo que causa que la ORR genere peróxido, las configuraciones de quimisorción son favorecidas al agregar un electrón al sistema, desplazando la ORR hacia la vía de cuatro electrones. En consecuencia, la selectividad de la vía de reacción de la ORR en el catalizador de grafeno dopado con N-grafítico puede ajustarse mediante el efecto de agregar electrones adicionales al sistema, los cuales podrían ser suministrados directamente por las partículas plasmónicas.

#### 8.6.4. Distribución de Carga.

Dado que la distribución de la densidad electrónica desempeña un papel crucial en la reacción catalítica, se llevaron a cabo cálculos de cargas de Bader en ambos casos, tanto en la vía de reacción neutra como en la vía de reacción excitada. Estos cálculos permiten estudiar cómo se distribuye la carga electrónica a lo largo del mecanismo de reacción, proporcionando información detallada sobre cómo la introducción de electrones adicionales afecta la densidad de carga en el catalizador de grafeno dopado con N-grafítico. Este análisis es fundamental para comprender mejor los cambios electrónicos que tienen lugar durante la ORR y cómo estos cambios pueden modular la actividad catalítica del material.

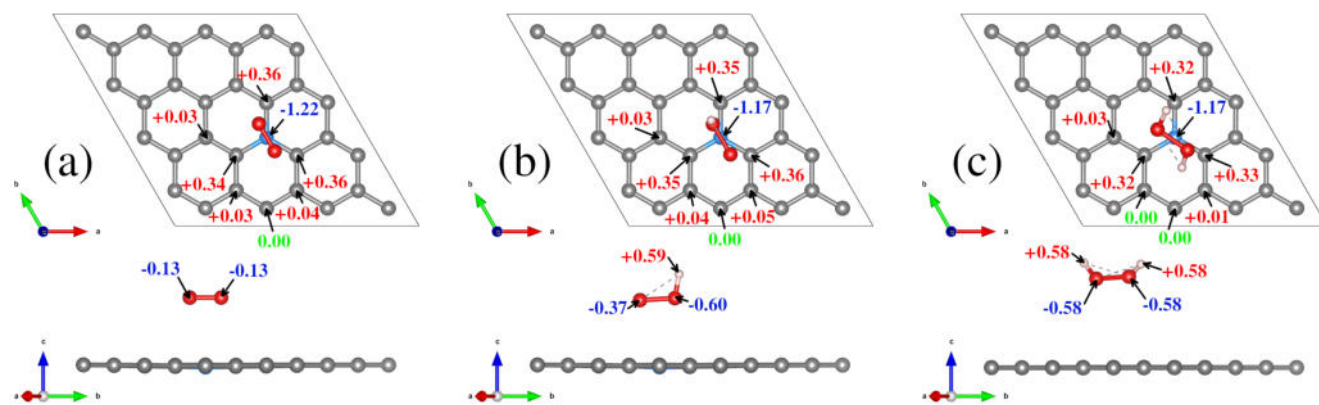


Figura 47: Las cargas de Bader para la vía de reacción neutra (NPR): (a)  $\text{O}_2$ , (b)  $\text{OOH}$ , (c)  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Los valores de la diferencia de carga de Bader se registran en un código RGB, donde el azul denota la ganancia de carga electrónica, el verde representa la ausencia de cambios de carga, y el rojo indica la pérdida de carga electrónica.

En la Figura 47, se graficaron los valores de las cargas de Bader por átomo para cada etapa de la vía de reacción neutra. En la primera instancia, en la Figura 47-(a), se observa que cada  $C_\alpha$  tiene una carga de Bader calculada de +0.34e y +0.36e; mientras tanto, los  $C_\beta$  tienen cargas que van desde

+0.03e hasta +0.04e. La diferencia en la cantidad de carga perdida se debe a su proximidad al N, cuya carga de Bader calculada es -1.22e, indicando una adquisición de carga desde los átomos de C. Al mismo tiempo, cada O de la molécula  $O_2$  presenta una carga de Bader estimada de -0.13e. La pequeña cantidad de carga electrónica sustraída del catalizador por la molécula es característica de una configuración de fisisorción debido a la interacción de largo alcance entre la molécula y el sustrato.

Las condiciones de densidad electrónica en la red grafitica permanecen casi inalteradas una vez formado el OOH y posteriormente el  $H_2O_2$ , como se muestra en las Figuras 47-(b,c). Las diferencias más notables en la redistribución de la carga ocurren en la molécula debido a los electrones proporcionados por la llegada de cada átomo de H.

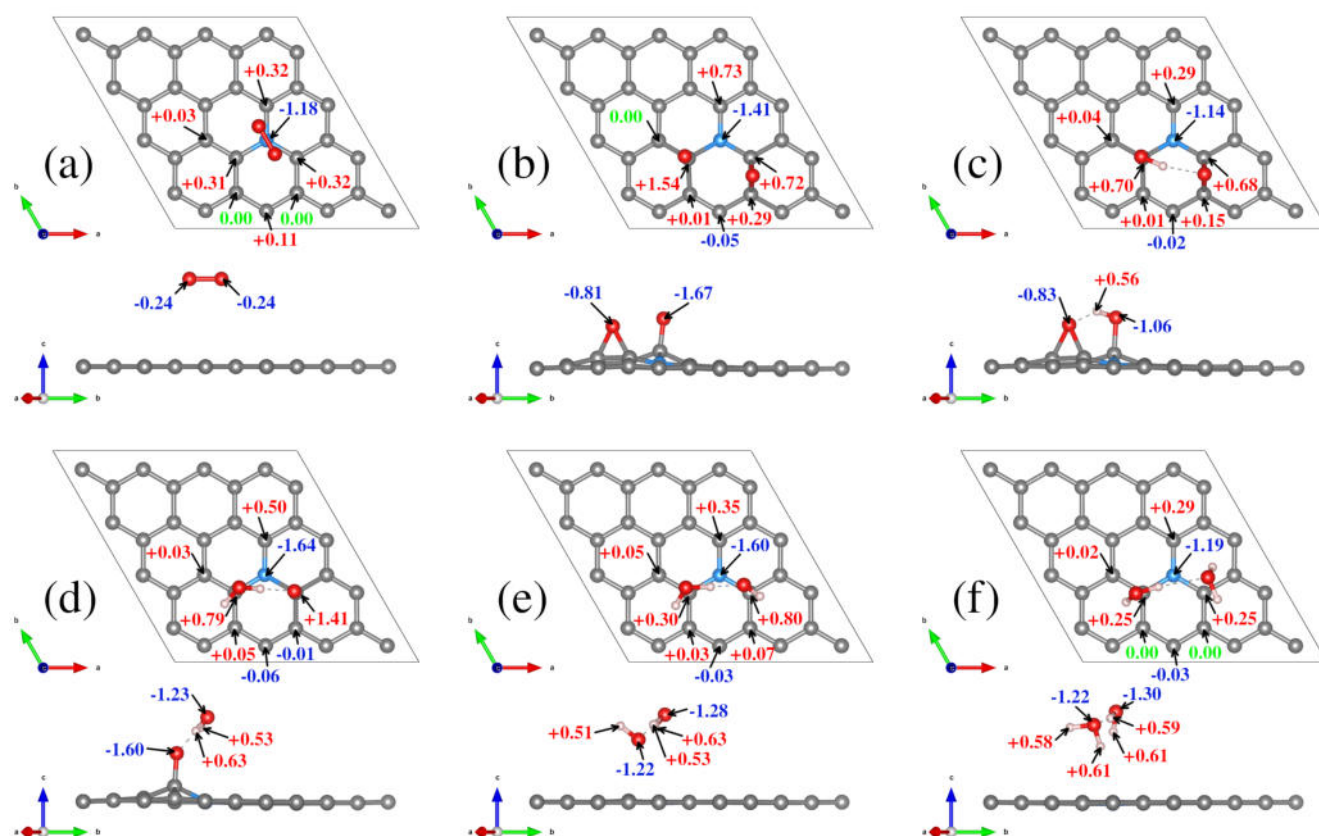


Figura 48: Cargas de Bader para EPR. (a)  $O_2$ , (b)  $2O^*$ , (c)  $OH^*+O^*$ , (d)  $O^*+H_2O$ , (e)  $OH+H_2O$ , (f)  $2H_2O$ . Los valores de diferencia de carga de Bader se registran en un código RGB, donde el azul denota ganancia de carga electrónica, verde indica ausencia de cambios de carga, y rojo señala pérdida de carga electrónica.

Para la vía de reacción excitada, en el primer paso mostrado en la Figura 48-(a), se observa que la molécula presenta un ligero aumento de carga respecto al caso neutro debido al electrón adicional en el sistema. Por lo tanto, cada átomo de O muestra un valor de carga de Bader de -0.24e. La carga adicional en el  $O_2$  provoca el ligero alargamiento del enlace O-O y permite la quimisorción y disociación de la molécula.

En la Figura 48-(b), el átomo de N presenta un valor de carga de Bader de  $-1.41e$ , mayor que en el caso de la NPR. El  $C_\alpha$  con el  $O^*$  en la posición superior muestra un valor de Bader de  $+1.54e$ . Esta alta pérdida de electrones puede atribuirse a la electronegatividad del  $O^*$ , que está adsorbiendo  $1.67e$  del sustrato, principalmente de los  $C_\alpha$  unidos. Por otro lado, el  $O^*$  epoxi adquiere  $-0.81e$  del sustrato. Una población electrónica más significativa se centraliza en un enlace covalente doble  $C=O$  que en un enlace covalente simple  $C-O$ . Como se describió en la sección anterior, el epoxi está compuesto por dos enlaces simples alargados, y el  $O^*$  en la posición superior representa un enlace doble alargado; por lo tanto, el valor de carga de Bader calculado en el  $O^*$  en la posición superior es mayor que en el  $O^*$  epoxi.

Con la llegada del primer átomo de H que forma el  $OH^*$ , el H cede carga electrónica al O al que está unido, lo que induce una reducción en la diferencia de carga en el resto del modelo (Figura 48-(c)). Es decir, los átomos de C (N) pierden (ganan) menos carga.

Después de la liberación de la primera molécula de  $H_2O$  (Figura 48-(d)), el  $C_\alpha$  unido al  $O^*$  cede  $+1.41e$  una vez que pasa de una posición epoxi a una posición superior debido a la formación del enlace doble  $C=O$ , mientras que el átomo de N gana  $-1.64e$ . Con la llegada del tercer átomo de H, en la Figura 48-(e), se libera una molécula de OH fisisorbida en la parte superior de un  $C_\alpha$ , con el O apuntando hacia el sustrato, y con un valor de carga de Bader calculado de  $-1.22e$ , de los cuales obtiene  $0.51e$  del H al que está unido, adquiriendo el resto de la carga del entorno que tiene una densidad de carga electrónica adicional.

Con la formación de la segunda molécula de  $H_2O$ , la distribución de carga electrónica del catalizador comienza a recuperar su configuración inicial debido a la débil interacción de largo alcance entre las moléculas de agua y el sustrato; dado que las interacciones de largo alcance están presentes a lo largo del mecanismo de reacción propuesto y la diferencia en la electronegatividad entre O y H causa una distribución asimétrica de carga formando un enlace covalente polar que induce un dipolo eléctrico en las moléculas  $H_2O$  y  $OH$ , con la carga negativa rodeando al átomo de O, la orientación de los dipolos en los modelos también juega un papel en la reacción. Por lo tanto, hemos graficado el mapa de potencial electrostático para describir los dipolos en el mecanismo de reacción para NPR y EPR.

### 8.6.5. Mapas de Potencial Electrostático.

Las isosuperficies del Mapa de Potencial Electrostático (EPM) se muestran en las Figuras 49 y 50, utilizando un esquema de colores RGB para representar la acumulación de densidad de carga electrónica. Este esquema está asociado con un potencial negativo de EPM (color rojo) para indicar una mayor acumulación de electrones, y un potencial positivo de EPM (color azul) para indicar una carencia de densidad electrónica.

Estas representaciones son fundamentales para comprender la distribución de la densidad electrónica a lo largo de las diferentes etapas del mecanismo de reacción. Permiten visualizar cómo la carga electrónica se redistribuye en respuesta a la interacción entre las moléculas y el sustrato. Además, al comparar los mapas de potencial electrostático para las vías de reacción neutra y excitada, se pueden identificar diferencias clave en la manera en que los electrones adicionales afectan la reactividad y la selectividad del catalizador de grafeno dopado con N-graftico.



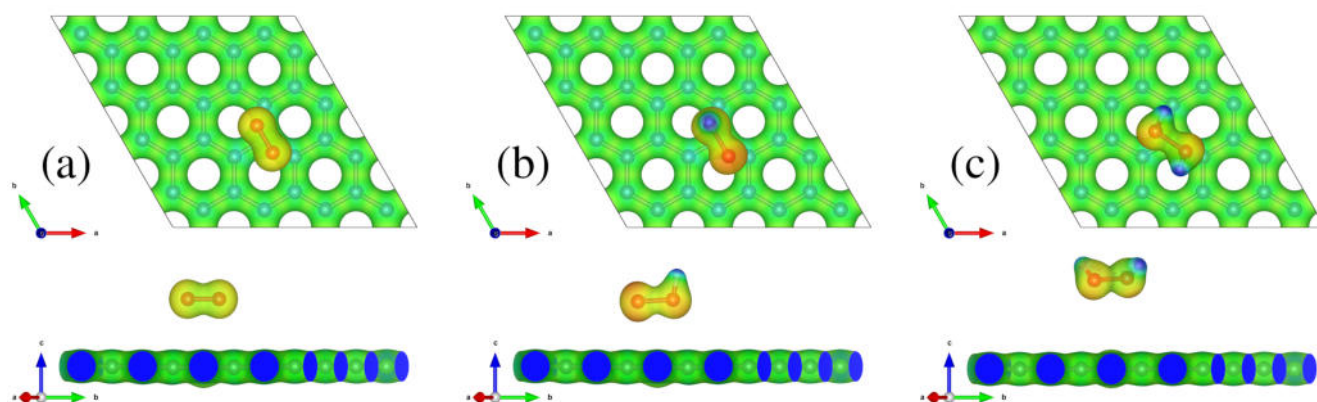


Figura 49: Mapas de potencial electrostático en la NPR: (a)  $O_2$  fisioadsorbido, (b)  $OOH$ , y (c)  $H_2O_2$  en el catalizador neutro. Se utiliza un isovalor de 0.01 para trazar la isosuperficie, y un esquema RGB para colorear la isosuperficie, donde los colores rojo, verde y azul denotan potencial negativo, neutro y positivo, respectivamente.

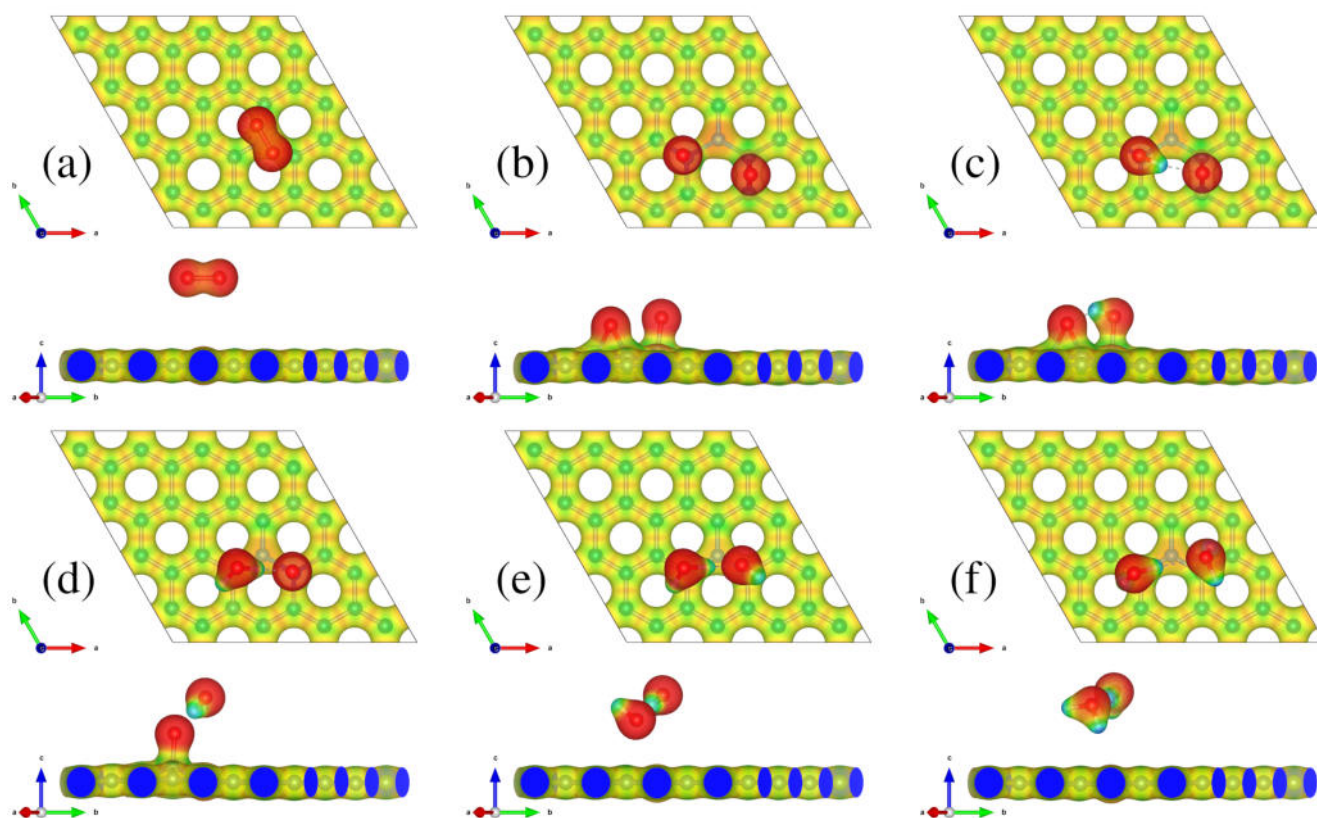


Figura 50: Mapas de potencial electrostático en la EPR: (a)  $O_2$  fisioadsorbido, (b)  $2O^*$  quimiosorbido y disociado, (c)  $OH^*+O^*$ , (d)  $O^*+H_2O$ , (e)  $OH+H_2O$ , y (f)  $2H_2O$  para el catalizador cargado electrónicamente. Se utiliza un isovalor de 0.01 para trazar la isosuperficie, y un esquema RGB para colorear la isosuperficie, donde los colores rojo, verde y azul denotan potencial negativo, neutro y positivo, respectivamente.

Las isosuperficies catalíticas del mecanismo de reacción en la NPR se muestran con una coloración uniforme en verde, lo que indica que la distribución de carga de la monocapa mantiene un potencial neutro (Figura 49). Mientras tanto, la molécula de  $O_2$  se muestra con una superficie homogénea en rojo claro, denotando un potencial negativo debido a la distribución equitativa de carga electrónica en la molécula (Figura 49(a)). En las etapas de OOH y  $H_2O_2$ , se puede identificar un momento dipolar bien definido, con un potencial negativo alrededor del O y un potencial positivo en los átomos de H.

Por otro lado, en la EPR, la monocapa se convierte en una isosuperficie de color amarillo, y la molécula de  $O_2$  exhibe una isosuperficie más intensa en rojo (Figura 50). La adaptación del color de la isosuperficie se atribuye al electrón adicional en el modelo, que se distribuye homogéneamente a lo largo de la monocapa y la molécula, generando un potencial más negativo en los modelos. Debido al aumento en la densidad electrónica, el ligero incremento del potencial negativo en la superficie contribuye al proceso de quimisorción. Las moléculas fisioadsorbidas se orientan de tal manera que el primer OH o  $H_2O$  con potencial positivo apunta hacia el potencial negativo de la segunda molécula.

Esta visualización es crucial para entender cómo se redistribuye la carga electrónica durante las etapas de la reacción, lo cual afecta directamente la reactividad y la eficiencia del catalizador. Al identificar los cambios en el potencial electrostático, se pueden diseñar estrategias para optimizar el rendimiento catalítico y mejorar la selectividad del proceso de reducción de oxígeno (ORR).

## 8.7. Conclusión.

El mecanismo de la reacción de reducción de oxígeno con una estructura gráfica dopada con nitrógeno como catalizador ha sido investigado exhaustivamente debido a su relevancia en aplicaciones electroquímicas, como las celdas de combustible y las baterías de metal-aire. Se ha documentado que la selectividad de la reacción, es decir, el control para que la reacción proceda por la vía de dos electrones o por la vía de cuatro electrones, puede ser manipulada por diversos factores. Entre estos factores se incluyen el tipo de dopaje con N presente en el catalizador, la inclusión de átomos de transición metálicos como catalizadores de un solo átomo o el entorno químico del adátomo metálico.

Nuestros resultados demuestran que la monocapa de carbono dopada con N-gráfitico, que inicialmente conduce la ORR por la vía de dos electrones, puede ser inducida a proceder por la vía de cuatro electrones mediante la adición de electrones al catalizador. Esta observación es crucial, ya que la vía de cuatro electrones es más eficiente para la reducción completa de  $O_2$  a  $H_2O$ , lo cual es altamente deseable en muchas aplicaciones electroquímicas.

La adición de carga electrónica al catalizador provoca cambios significativos en el mecanismo de reacción. En condiciones neutras, el  $O_2$  se fisioadsorbe a la superficie del catalizador, manteniendo una interacción débil y sin formar enlaces covalentes fuertes. Sin embargo, cuando se añaden electrones adicionales al sistema, se facilita la quimisorción del  $O_2$ , lo que significa que el oxígeno se adhiere más firmemente a la superficie del catalizador. Esta quimisorción es un paso crítico que permite la disociación de la molécula de  $O_2$ , dividiéndola en átomos de oxígeno individuales que pueden ser reducidos a  $H_2O$ .

El aumento en la densidad de carga electrónica no solo facilita la quimisorción y disociación del  $O_2$ , sino que también altera la distribución de carga en todo el sistema catalítico. Este cambio en la distribución de carga puede ser monitoreado mediante el análisis de las cargas de Bader, que muestra cómo los electrones adicionales afectan a los diferentes átomos del sistema. En el caso de la EPR, los átomos de oxígeno adquieren una mayor cantidad de carga negativa, lo que les permite interactuar más fuertemente con los átomos de carbono del catalizador y facilita su reducción.

Nuestros hallazgos subrayan la importancia de la carga electrónica en la modulación de la selectividad de la ORR. Al añadir electrones al catalizador, es posible controlar la ruta de reacción, favoreciendo la vía de cuatro electrones y mejorando la eficiencia del proceso de reducción de oxígeno. Estos resultados abren nuevas posibilidades para el diseño de catalizadores más eficientes y selectivos mediante la modificación de su carga electrónica.

## 9. Fuerza de Reacción y Flujo Electrónico de la ORR en TM-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub>.

### 9.1. Resumen.

En este estudio se investigará la influencia de los momentos magnéticos de los metales de transición en la adsorción y activación del oxígeno molecular (O<sub>2</sub>) en sistemas de catalizadores de átomos únicos soportados en grafeno dopado con nitrógeno, utilizando cálculos basados en la teoría del funcional de la densidad. Se llevará a cabo una exploración detallada de las energías de adsorción, las profundidades del potencial de Morse y la fuerza de reacción para comprender el papel crítico de los momentos magnéticos de los metales de transición en la determinación del rendimiento catalítico y en la caracterización de la naturaleza del enlace químico entre el centro metálico y el oxígeno. Además, se realizará un análisis comparativo de la fuerza del enlace oxígeno-metal y de la actividad electrónica, con el objetivo de identificar elementos cruciales que puedan utilizarse para mejorar el efecto catalítico en la captura de O<sub>2</sub>. Esta investigación proporcionará conocimientos valiosos para optimizar los SACs en las reacciones de reducción de oxígeno y en otras aplicaciones de conversión de energía.

### 9.2. Antecedentes.

La investigación sobre la ORR se ha centrado en el desarrollo de catalizadores que optimicen la conversión de oxígeno molecular, un paso crítico en la producción de energía y procesos industriales. Los catalizadores tradicionales basados en platino, aunque altamente eficaces, enfrentan limitaciones en términos de coste y durabilidad. Esto ha impulsado la búsqueda de alternativas más económicas y sostenibles. Los materiales basados en carbono, en particular el grafeno dopado con nitrógeno, han sido identificados como prometedores debido a sus propiedades mejoradas para la adsorción y activación de oxígeno. La caracterización detallada de los caminos de reacción y la naturaleza química de los enlaces M-O es crucial para entender los mecanismos catalíticos y mejorar la eficiencia de los catalizadores. El análisis de la fuerza de reacción (RFA) y el flujo electrónico de reacción (REF) ofrecen perspectivas valiosas sobre las propiedades electrónicas y estructurales que influyen en la actividad catalítica.

### 9.3. Planteamiento del Problema.

A pesar de los avances en el desarrollo de catalizadores basados en materiales económicos y sostenibles, la comprensión completa del mecanismo de la ORR y la identificación de materiales óptimos siguen siendo desafíos importantes. La falta de comprensión detallada sobre cómo los diferentes factores, como el dopaje con nitrógeno y la presencia de átomos de metal individuales en el grafeno, afectan la adsorción y activación del oxígeno limita el progreso en la optimización de catalizadores. Además, la necesidad de alternativas al platino que sean económicamente viables y que no sufran de envenenamiento de los sitios activos en las celdas de combustible hace que sea imperativo desarrollar y caracterizar nuevos materiales con propiedades catalíticas mejoradas.

## 9.4. Hipótesis.

Se plantea que el dopaje con nitrógeno y la incorporación de átomos de metal individuales en el grafeno influyen significativamente en la adsorción y activación del oxígeno, lo que a su vez afecta la eficiencia de la ORR. Se sugiere que los átomos de metal con momentos magnéticos más altos en el grafeno dopado con nitrógeno mejorarán la adsorción de O<sub>2</sub> al facilitar la alineación del spin y fortalecer el proceso de adsorción. Además, se sugiere que el análisis mediante RFA y REF proporcionará una comprensión más precisa de los mecanismos electrónicos y estructurales que rigen la actividad catalítica, permitiendo la identificación de condiciones óptimas para mejorar la actividad catalítica y desarrollar materiales alternativos al platino con mayor eficiencia y selectividad.

## 9.5. Parámetros Computacionales.

Los cálculos se realizaron utilizando la teoría del funcional de la densidad, implementada en el Software Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP). Los estados electrónicos se expandieron utilizando una base de ondas planas con una energía de corte de 450 eV. Para el tratamiento de los electrones de núcleo, se emplearon pseudopotenciales de ondas aumentadas por proyectores (PAW). Las energías de intercambio-corrección se calcularon utilizando la aproximación del gradiente generalizado (GGA) con la parametrización de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE). Se utilizó una supercelda de grafeno de 5×5 para construir los sistemas modelo. Para la optimización estructural de la supercelda de grafeno, se empleó una malla de puntos k de 3×3×1 para muestrear la zona de Brillouin, siguiendo el esquema de Monkhorst-Pack. Las posiciones atómicas se relajaron hasta que las fuerzas convergieron a menos de 0.0001 eV/Å. Para la caracterización electrónica de las estructuras optimizadas, se empleó una malla de puntos k más densa de 9×9×1. Para eliminar interacciones espurias debidas a las condiciones periódicas de contorno, se incluyó un espacio de vacío de 20 Å perpendicular a la monocapa de grafeno, lo cual asegura la ausencia de auto-interacciones entre las imágenes periódicas de la monocapa. Para considerar las interacciones de van der Waals, se incluyeron correcciones por dispersión mediante el método DFT-D3 de Grimme.

## 9.6. Formalismo de la Fuerza de Reacción y el Flujo Electrónico de Reacción.

Para obtener una comprensión más profunda del fenómeno de adsorción, empleamos el formalismo de fuerza de reacción (RFA) ampliamente aceptado [102]. Este marco integral nos permite analizar las fuerzas involucradas en el proceso de adsorción, cuantificar y caracterizar con alta precisión las interacciones entre el adsorbato y el sustrato, y dividir el coordenado de reacción en regiones distintas. Eventualmente, cada región puede representar diferentes mecanismos y eventos químicos que ocurren en diversas etapas de la reacción [103-105]. Al identificar cuándo y dónde ocurren estos eventos a lo largo del camino de reacción, podemos dilucidar el mecanismo completo de la reacción y obtener valiosas perspectivas sobre los factores que influyen en la eficiencia y selectividad del proceso catalítico [106, 107].

En la adsorción de oxígeno en un sustrato, el proceso se define por un estado inicial, donde la molécula de oxígeno está significativamente distante del sustrato, y un estado final, donde se ha logrado la quimisorción. La progresión del estado inicial al estado final se cuantifica utilizando un

coordenado de reacción. Este coordenado mide y representa de manera efectiva el progreso real de la reacción de adsorción. Esto nos permite derivar un perfil de energía a lo largo del coordenado de reacción  $E(\xi)$ . En consecuencia, para cada perfil de energía, existe un perfil de fuerza de reacción correspondiente  $F(\xi)$ , que se obtiene al diferenciar numérica o analíticamente  $E(\xi)$  [102]:

$$F(\xi) = -\frac{dE(\xi)}{d\xi} \quad (114)$$

El perfil de fuerza de reacción identifica puntos críticos que son esenciales para definir regiones distintas a lo largo de  $E(\xi)$ , donde pueden operar diferentes mecanismos. Es importante destacar que el integral definida de la fuerza de reacción a lo largo de intervalos específicos en  $\xi$  proporciona información sobre la energía asociada con eventos químicos particulares que influyen en la reacción dentro de esos intervalos [108].

Por ejemplo, este enfoque define los trabajos de reacción dentro del intervalo  $[\xi_i, \xi_i + \delta\xi]$  como:

$$W_i = -\int_{\xi_i}^{\xi_i + \delta\xi} F(\xi) d\xi \quad (115)$$

Esto cuantifica el gasto energético de procesos químicos específicos que ocurren en varios puntos a lo largo del coordenado de reacción. De manera general, los trabajos de reacción se definen dentro de regiones donde predominan influencias estructurales o electrónicas. Esta distinción permite entender las características físicas inherentes de estas energías clave en relación con la prominencia de efectos estructurales contra electrónicas, proporcionando una nueva perspectiva sobre los procesos de adsorción. En esencia, el RFA ofrece un marco robusto para investigar diversos mecanismos de reacción que podrían estar activos en diferentes segmentos del camino de reacción [109-111].

Además, empleamos el formalismo del flujo electrónico de reacción (REF), que cuantifica la actividad electrónica a lo largo del coordenado de reacción [112-114]. Este enfoque es esencial para desvelar el mecanismo del proceso y se define como:

$$J(\xi) = -\frac{d\mu}{d\xi} \quad (116)$$

donde  $\mu$  es el potencial químico electrónico, que refleja la tendencia de los electrones a escapar del equilibrio. Este parámetro proporciona información sobre la fuerza impulsora detrás del movimiento de electrones y se define como [115-117]:

$$\mu = \left( \frac{dE}{dN} \right)_{v(\vec{r})} \approx -\frac{1}{2}(IP + EA) \approx (\epsilon_H + \epsilon_L) \quad (117)$$

Aquí,  $E$  es la energía total,  $N$  es el número de electrones,  $IP$  es el potencial de ionización,  $EA$  es la afinidad electrónica; en sistemas moleculares,  $\epsilon_H$  y  $\epsilon_L$  son las energías de los orbitales moleculares más altos ocupados y más bajos desocupados, respectivamente. En sistemas sólidos o extendidos,  $\epsilon_H$  y  $\epsilon_L$  pueden ser reemplazados por la energía de las bandas de valencia y de conducción [118-120]. La expresión del lado derecho de la ecuación 117 se obtiene mediante la aproximación de diferencia finita y el teorema de Koopmans [121, 122]. Por lo tanto, conocer las energías de los orbitales moleculares fronterizos a lo largo de  $\xi$  es suficiente para obtener un perfil del potencial químico,  $\mu(\xi)$ ,

que proporciona información crucial sobre la actividad electrónica que impulsa una reacción química [123-125]. Los valores positivos de  $J(\xi)$  indican una actividad electrónica espontánea impulsada por procesos de fortalecimiento o formación de enlaces, mientras que los valores negativos indican una actividad no espontánea impulsada por procesos de debilitamiento o ruptura de enlaces [111, 125].

## 9.7. Adsorción de O<sub>2</sub>.

Para comprender mejor el comportamiento catalítico de los sistemas TM-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub>, se investigó la adsorción de la molécula de oxígeno en estos materiales, que habían sido estudiados previamente debido a sus interesantes propiedades electrónicas y magnéticas. Estos sistemas fueron seleccionados por su capacidad para estabilizar diferentes configuraciones de átomos metálicos individuales, permitiendo explorar su potencial catalítico en la reacción de reducción de oxígeno.

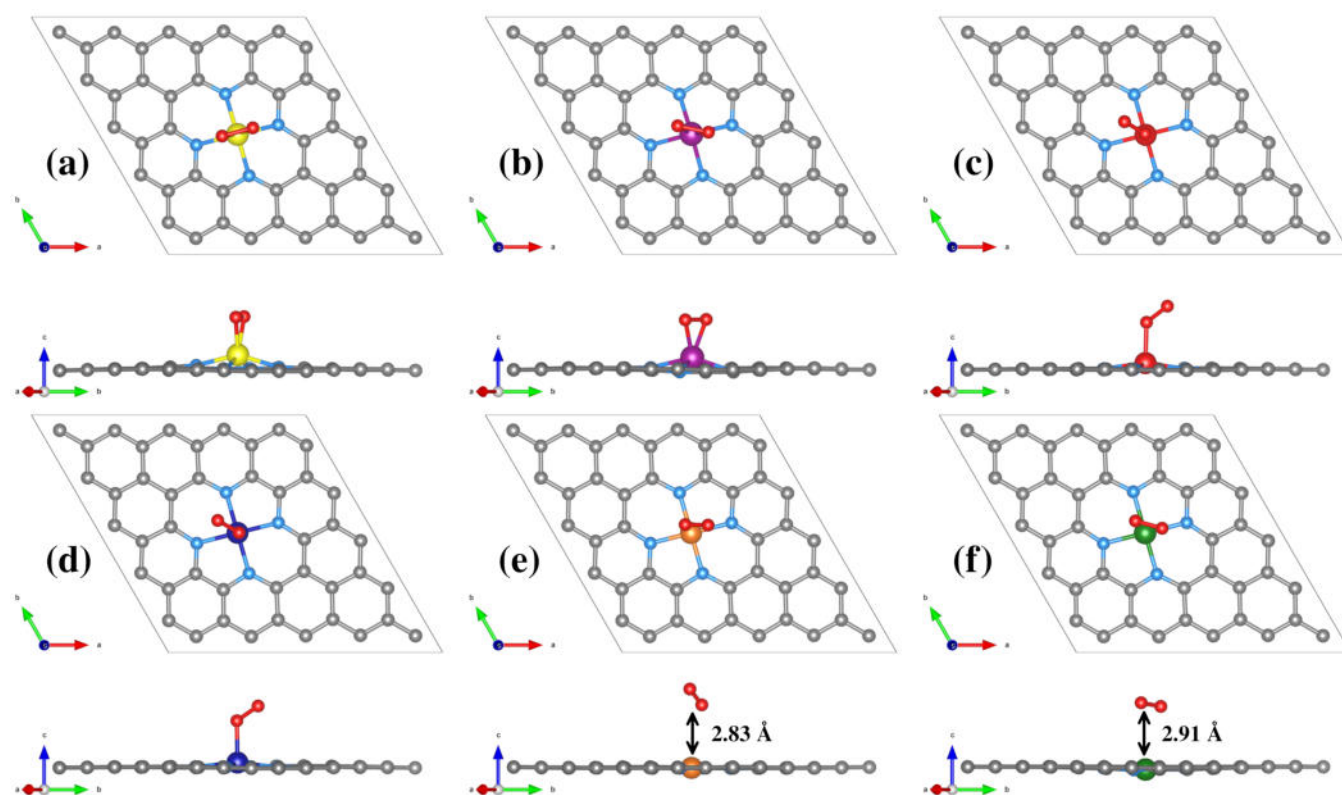


Figura 51: Adsorción de oxígeno en los sistemas TM-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub>, para (a) Cr, (b) Mn, (c) Fe, (d) Co, (e) Ni y (f) Cu.

Los estudios de adsorción se llevaron a cabo permitiendo que el sistema se relajara completamente, sin imponer restricciones, con el fin de identificar las configuraciones más estables y energéticamente favorables en una variedad de sitios no equivalentes. Esta metodología permite capturar la verdadera naturaleza de la interacción O<sub>2</sub>-sustrato, evitando limitaciones artificiales que podrían afectar los resultados. Análisis previos del sistema TM-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub> indicaron que este material es un candidato prometedor para implementar los formalismos de fuerza de reacción y flujo electrónico de reacción, herramientas fundamentales para entender la dinámica y los mecanismos de adsorción a nivel cuántico.

tico.

La Figura 51 muestra una interacción robusta entre O<sub>2</sub> y los catalizadores de átomo único en configuraciones que contienen Cr, Mn, Fe y Co, en concordancia con lo reportado en la literatura existente. En contraste, para los sistemas con Ni y Cu (véase la Figura 51 (e) y (f)), la interacción no posee la fuerza suficiente para inducir quimisorción, lo que resulta en moléculas de O<sub>2</sub> manteniendo distancias de 2.83 Å y 2.91 Å de sus respectivos sustratos.

Es importante destacar que, a medida que aumenta el momento magnético del metal de transición, la quimisorción de O<sub>2</sub> en el sustrato provoca una elongación de la distancia del enlace O-O (véase la Tabla 7). Esta elongación facilita la disociación subsiguiente de la molécula de oxígeno durante el proceso de hidrogenación. Esta observación subraya el papel crítico del momento magnético en el sustrato, que promueve la selectividad hacia la ruta de 4 electrones. En consecuencia, en los sistemas TM-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub>, el mecanismo de reacción está predominantemente gobernado por las propiedades magnéticas.

Además, esta tendencia también se manifiesta en las energías de adsorción, donde para los sustratos que quimisorben O<sub>2</sub>, la energía de adsorción sigue una tendencia similar a la de la magnetización, como se muestra en la última columna de la Tabla 7. Estas observaciones nos llevan a utilizar indicadores de actividad electrónica para caracterizar mejor el enlace O<sub>2</sub>-sustrato y explorar posibles correlaciones entre la magnetización, la fuerza del enlace/energía de adsorción y la actividad electrónica.

Sistema	Distancias de Enlace (Å)					$E_{ads}$ (eV)	TM ( $\mu_B$ )
	C-C	C-N	TM-N	TM-O	O-O		
Cr-N <sub>4</sub> V <sub>2</sub>	1.42	1.38	1.99	1.84	1.43	-2.35	3.44
Mn-N <sub>4</sub> V <sub>2</sub>	1.42	1.37	1.97	1.85	1.40	-2.05	3.00
Fe-N <sub>4</sub> V <sub>2</sub>	1.42	1.37	1.93	1.88	1.36	-1.41	1.92
Co-N <sub>4</sub> V <sub>2</sub>	1.42	1.37	1.90	1.87	1.28	-0.96	0.70
Ni-N <sub>4</sub> V <sub>2</sub>	1.42	1.37	1.88	~	1.24	-0.00	0.00
Cu-N <sub>4</sub> V <sub>2</sub>	1.42	1.36	1.92	~	1.25	-0.00	0.52

Tabla 7: Distancias de enlace durante la interacción O<sub>2</sub>-sustrato. La energía de adsorción se calculó utilizando la fórmula  $E_{ads} = E_{slab} - E_{mono} - E_{O_2}$ , donde  $E_{slab}$  es la energía del sistema compuesto,  $E_{mono}$  es la energía de la monocapa limpia, y  $E_{O_2}$  es la energía del O<sub>2</sub> aislado. La última columna muestra el momento magnético del adatomo metálico.

## 9.8. Análisis de la Fuerza de Reacción.

Después de analizar la adsorción de oxígeno en los sistemas TM-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub>, se mapeó el potencial de interacción O<sub>2</sub>-sustrato en función de la distancia perpendicular desde la monocapa. Este mapeo tuvo como objetivo construir un perfil energético que caracterizara la interacción molécula-sustrato. Los cálculos se realizaron considerando distancias desde cuando la molécula se encuentra lejos del sustrato (10 Å) hasta cuando está cerca (1 Å), con un mapeo más denso cerca del sustrato y más disperso a medida que la molécula se aleja.

Posteriormente, se utilizó el potencial de Morse para realizar un análisis de ajuste sobre nuestro



conjunto de datos. El potencial de Morse se define como:

$$V(r) = D_e(1 - e^{-\alpha(r-r_e)})^2 \quad (118)$$

y describe la energía potencial entre átomos o moléculas en función de su distancia  $r$ .  $D_e$  representa la energía de disociación, indicando el mínimo de energía cuando las partículas están unidas en la distancia de equilibrio  $r_e$ . El parámetro  $\alpha$  controla la rigidez del enlace, influyendo en la curvatura de la curva de energía potencial;  $r$  denota la distancia actual entre los átomos o moléculas, mientras que  $r_e$  indica la longitud de enlace de equilibrio donde la energía potencial alcanza su punto más bajo. A partir de estos cálculos, se puede determinar cada parámetro del potencial de Morse asociado a cómo la molécula de O<sub>2</sub> interactúa con cada variación del sustrato. Con la obtención de este potencial, su derivada negativa nos proporciona la fuerza de reacción, definida como:

$$F(r) = -\frac{dV(r)}{dr} = D_e(-2e^{-\alpha(r-r_e)} + e^{-2\alpha(r-r_e)}) \quad (119)$$

En nuestro análisis de la interacción O<sub>2</sub>-sustrato, definida por las Ecuaciones 118 y 119, podemos identificar distintas áreas donde predominan diferentes tipos de interacciones. La región en la que la curva de energía potencial transita desde el infinito hasta la longitud de enlace de equilibrio  $r_e$  se caracteriza por interacciones atractivas, hasta que los átomos se acercan lo suficiente como para que las fuerzas repulsivas se vuelvan significativas. Más allá de  $r_e$ , hasta el punto crítico donde la curva de fuerza de reacción alcanza su mínimo, las interacciones están dominadas por la actividad electrónica. En esta región, las interacciones de enlace, que son principalmente de naturaleza electrónica, juegan un papel crucial en la estabilización del sistema. Desde el punto de inflexión (mínimo de la curva de RF) hasta el máximo, los reajustes estructurales gobiernan las interacciones. En esta región, los átomos ajustan sus posiciones para alcanzar la configuración más estable, influenciados principalmente por los aspectos estructurales de la interacción.

Mediante el uso de la ecuación 115, podemos asignar pesos relativos a estos mecanismos, cuantificando cómo las fuerzas repulsivas, las actividades electrónicas y los reajustes estructurales contribuyen al proceso de interacción. Esto proporciona una comprensión integral de los mecanismos subyacentes.

Así, construimos potenciales de interacción y las correspondientes fuerzas de reacción para cada tipo de sistema, como se muestra en la Figura 52. Adicionalmente, la Tabla 8 detalla los parámetros y energías de reacción derivadas de los gráficos, facilitando comparaciones directas.

Para el sistema Cr-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub>, representado en la Figura 52(a), la curva de potencial revela que la molécula de O<sub>2</sub> alcanza el equilibrio a 1.78 Å, con una profundidad de pozo potencial de 2.35 eV. Esta caracterización se extiende a la curva de fuerza de reacción, que ilustra contribuciones de trabajo distintas en varias regiones. Específicamente, los trabajos de reacción combinados, estructural y electrónico,  $W_1$  (1.77 eV) y  $W_2$  (0.58 eV), suman 2.35 eV, proporcionando información sobre la estabilidad del sistema tras la adsorción de O<sub>2</sub>. Se ha establecido previamente que  $W_1$  está principalmente asociado con efectos estructurales mientras que  $W_2$  se debe mayormente a efectos electrónicos, y  $D_e = W_1 + W_2$ . Estos hallazgos concuerdan con los valores de  $E_{ads}$  obtenidos previamente, indicando

que este sistema exhibe el valor de  $E_{ads}$  más alto (ver Tabla 7).

Para el sistema con Mn, como se muestra en la Figura 52, se observa una distancia de equilibrio similar a la de Cr. Sin embargo, presenta una menor profundidad del pozo potencial (2.05 eV), lo cual se correlaciona con el momento magnético menor de Mn en comparación con Cr (ver Tabla 7). En consecuencia, los trabajos de reacción obtenidos también son menores en comparación con Cr, específicamente  $W_1 = 1.54$  eV y  $W_2 = 0.51$  eV para las contribuciones estructurales y electrónicas, respectivamente, sumando un total de 2.05 eV.

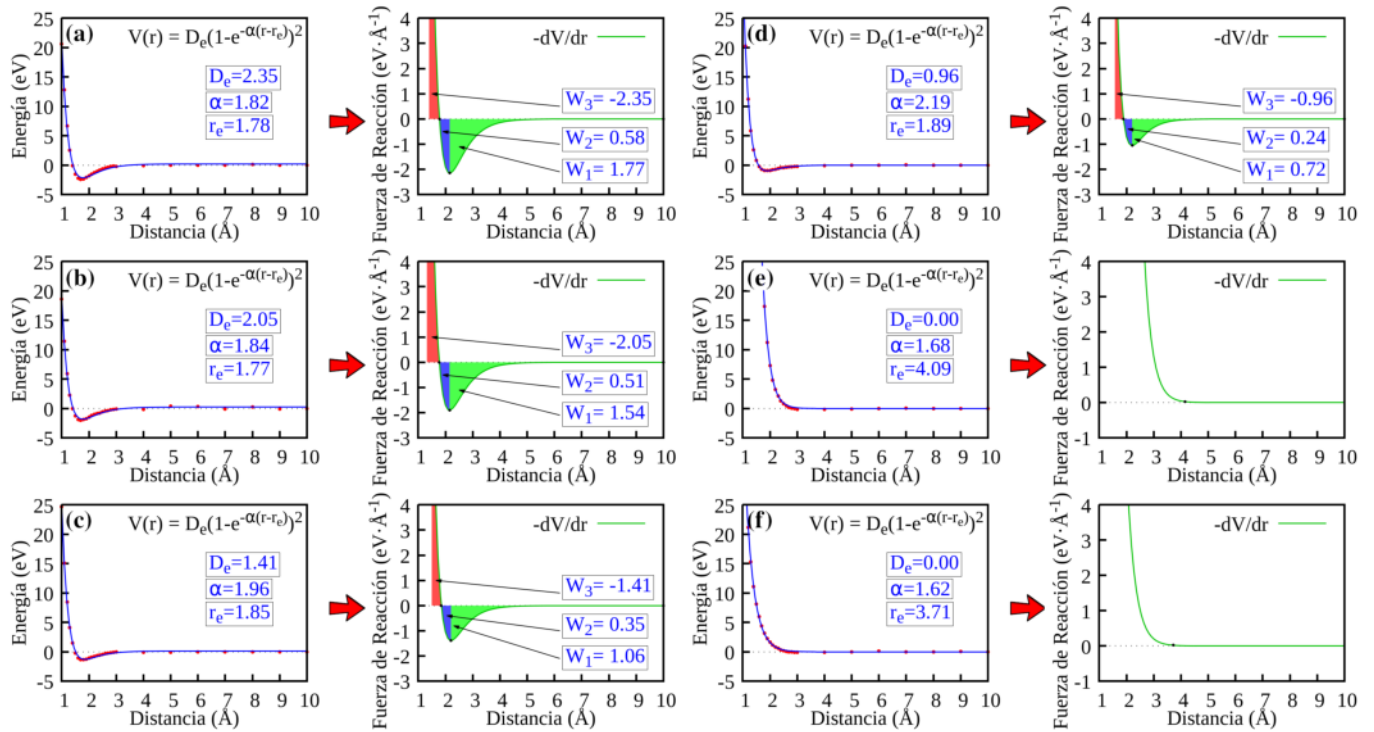


Figura 52: Análisis del Potencial de Interacción y Fuerza de Reacción para sistemas TM-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub>: (a) Cr, (b) Mn, (c) Fe, (d) Co, (e) Ni, y (f) Cu.

Para Fe y Co (Figuras 52(c) y (d)), se observa una tendencia similar debido a sus menores momentos magnéticos. Estos exhiben mayores distancias de equilibrio en comparación con los casos anteriores (1.85 Å y 1.89 Å) y pozos potenciales menos profundos (1.41 eV y 0.96 eV). Esto contribuye a una disminución constante en los trabajos de reacción a medida que disminuye el momento magnético, arrojando trabajos estructurales y electrónicos de  $W_1 = 1.06$  eV y  $W_2 = 0.35$  eV para Fe, y  $W_1 = 0.72$  eV y  $W_2 = 0.24$  eV para Co, sumando un total de 1.41 eV y 0.96 eV, respectivamente.

Un caso especial se observa con Ni y Cu, donde debido a la ausencia de un estado de quimisorción, la curva de potencial carece de un mínimo bien definido, y las distancias de equilibrio son mayores (4.09 Å y 3.71 Å). Esto indica una repulsión significativa a medida que la molécula de O<sub>2</sub> se aproxima al sustrato, lo que lleva a la ausencia de trabajos de reacción asociados con cada región (Figuras 52(e) y (f)).

Es importante destacar que tanto las distancias de equilibrio y los pozos de potencial en la forma del potencial de Morse, como los trabajos de reacción en el análisis de fuerza de reacción, siguen la misma tendencia relacionada con los momentos magnéticos de cada metal de transición. Esto confirma la relevancia de la selectividad de espín en la interacción con la molécula de O<sub>2</sub> y cómo los aspectos magnéticos gobiernan el mecanismo de reacción, específicamente la adsorción, en estos sistemas.

Sistema	Parámetros del Potencial de Morse			Trabajos de Reacción (eV)		
	$D_e$ (eV)	$\alpha$ (Å <sup>-1</sup> )	$r_e$ (Å)	W1 (3/4 $D_e$ )	W2 (1/4 $D_e$ )	W3 (- $D_e$ )
Cr-N <sub>4</sub> V <sub>2</sub>	2.35	1.82	1.78	1.77	0.58	-2.35
Mn-N <sub>4</sub> V <sub>2</sub>	2.05	1.84	1.77	1.54	0.51	-2.05
Fe-N <sub>4</sub> V <sub>2</sub>	1.41	1.96	1.85	1.06	0.35	-1.41
Co-N <sub>4</sub> V <sub>2</sub>	0.96	2.19	1.89	0.72	0.24	-0.96
Ni-N <sub>4</sub> V <sub>2</sub>	0.00	1.68	4.09	0.00	0.00	0.00
Cu-N <sub>4</sub> V <sub>2</sub>	0.00	1.62	3.71	0.00	0.00	0.00

Tabla 8: Parámetros del potencial de Morse obtenidos mediante ajuste, y trabajos de reacción asociados con la fuerza de reacción derivada de este potencial.

Además, al evaluar la segunda derivada del potencial de Morse en la distancia de equilibrio  $r_e$ , podemos determinar la constante de fuerza, la cual mide la rigidez del enlace. Este parámetro es crucial para comprender la fuerza del enlace y la estabilidad general del sistema, ya que ayuda a predecir cómo responderá la molécula ante cambios y es fundamental para modelar con precisión las interacciones de adsorción. La constante de fuerza se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$k = \left. \frac{d^2V}{dr^2} \right|_{r=r_e} = 2 \cdot D_e \cdot \alpha^2 (2e^{\alpha(r_e-r)} - 1) \cdot e^{\alpha(r_e-r)} \quad (120)$$

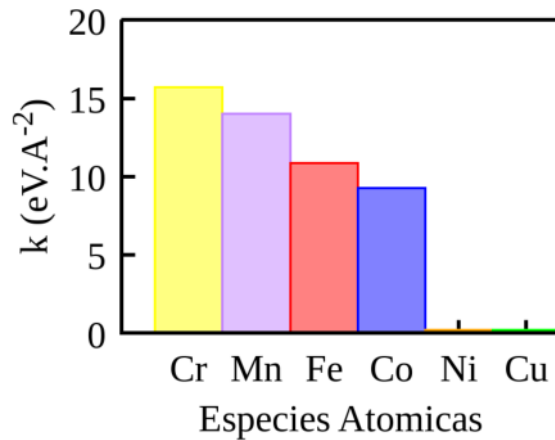


Figura 53: (a)

Los valores de la constante de fuerza se presentan en la Figura 53, donde es evidente que dichos valores siguen la misma tendencia que la magnetización. Esta correlación confirma el aumento de la rigidez del enlace O<sub>2</sub>-TM a medida que aumenta el momento magnético localizado en el adatomo. Además, se utilizó la fórmula

$$\alpha = \sqrt{\frac{k}{2D_e}} \quad (121)$$

para validar la precisión de los resultados, asegurando la consistencia de la relación entre  $k$ ,  $\alpha$  y  $D_e$ . Este enfoque permitió confirmar la solidez de los resultados obtenidos, fortaleciendo así la fiabilidad de las conclusiones derivadas del análisis.

### 9.9. Flujo Electrónico de Reacción.

Para dilucidar la reactividad del enlace O<sub>2</sub>-TM en los sistemas TM-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub>, se realizó un análisis exhaustivo del potencial químico  $\mu$  en los diferentes metales de transición. La Figura 54 presenta el mapeo del potencial químico en el rango de 1.0 Å a 2.0 Å para todos los sistemas TM-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub>: (a) Cr, (b) Mn, (c) Fe, (d) Co, (e) Ni y (f) Cu. El potencial químico se determinó considerando la dispersión de bandas en cada punto del sistema. Específicamente, se calculó  $\mu$  como el punto medio entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción, asegurando una comprensión integral de la estructura electrónica para cada centro metálico.

Los datos del potencial químico, representados por los puntos negros, se ajustaron linealmente para obtener una recta. De acuerdo con la ecuación 116, el flujo electrónico  $J(\xi)$  se mantiene constante cuando el potencial químico presenta este ajuste lineal. Este flujo constante  $J(\xi)$  se ilustra como la línea verde en cada gráfico. La magnitud de  $J(\xi)$ , indicada en rojo en cada gráfica, proporciona una medida cuantitativa de la reactividad del enlace O<sub>2</sub>-TM.

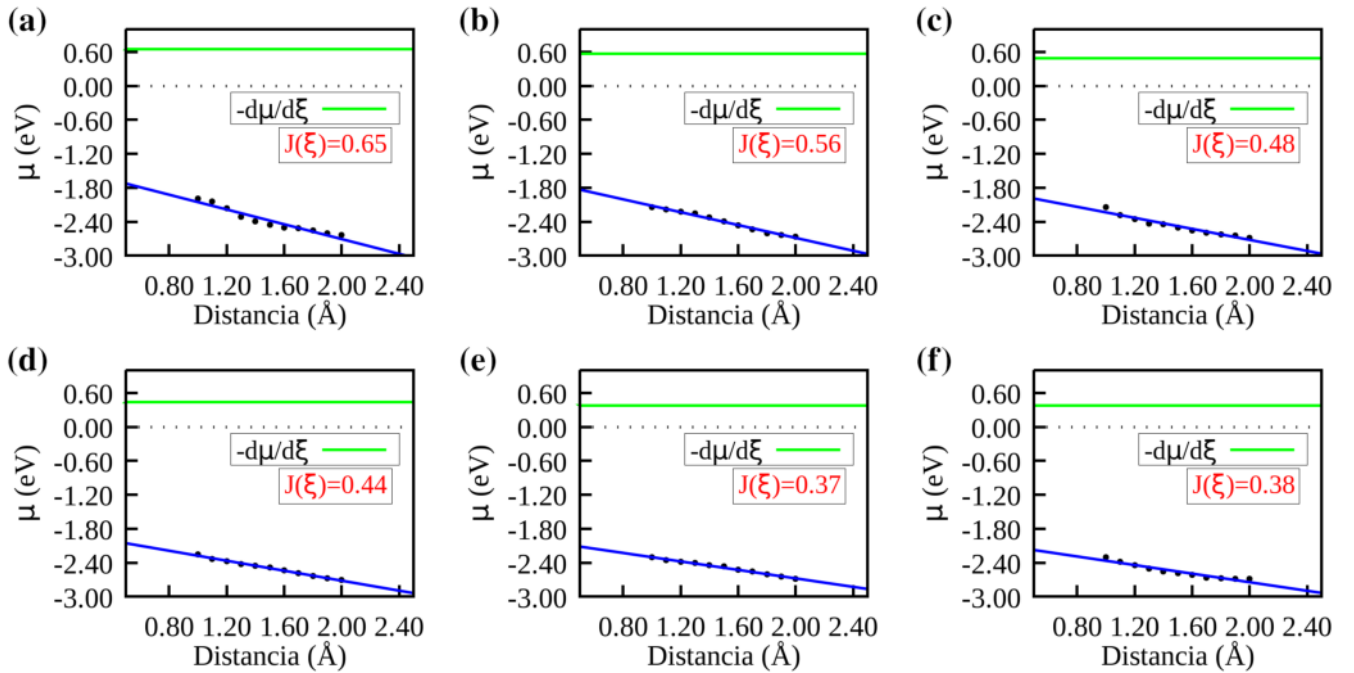


Figura 54: Flujo electrónico de reacción para la interacción O<sub>2</sub>-sustrato en los sistemas TM-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub>. Los paneles ilustran el comportamiento para diferentes metales de transición: (a) Cr, (b) Mn, (c) Fe, (d) Co, (e) Ni y (f) Cu.

Nuestros resultados revelan que el Cr presenta el mayor flujo electrónico de reacción ( $J(\xi) = 0.65 \text{ eV}$ ), seguido por Mn ( $J(\xi) = 0.56 \text{ eV}$ ), Fe ( $J(\xi) = 0.48 \text{ eV}$ ), Co ( $J(\xi) = 0.44 \text{ eV}$ ), Cu ( $J(\xi) = 0.38 \text{ eV}$ ), y Ni ( $J(\xi) = 0.37 \text{ eV}$ ). Esta tendencia sugiere que los metales de transición con mayores momentos magnéticos, como Cr y Mn, demuestran una mayor reactividad en el enlace O<sub>2</sub>-TM y una adsorción más fuerte de O<sub>2</sub>. Por el contrario, Cu y Ni, con momentos magnéticos bajos o nulos, exhiben interacciones más débiles con O<sub>2</sub>. Esta reactividad es coherente con las constantes de fuerza calculadas previamente, proporcionando una comprensión integral de cómo estos metales en el sustrato TM-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub> interactúan con la molécula de O<sub>2</sub>. La naturaleza de esta interacción es crucial, ya que afecta la selectividad de la reacción, el mecanismo de la reacción y el sobrepotencial asociado. Además, se observa que los valores de  $J$  están bien correlacionados con el trabajo de reacción  $W_2$ , confirmando así la naturaleza de  $W_2$  como predominantemente debido a efectos electrónicos.

Estudios previos han demostrado cómo el entorno químico puede influir en la ruta de la reacción de reducción de oxígeno, y cómo esta ruta puede estar gobernada por aspectos magnéticos o potenciales electrostáticos fuertes, ambos altamente localizados en el metal de transición. Sin embargo, un aspecto fundamental para comprender la ruta sigue siendo la adsorción de O<sub>2</sub>. Esta adsorción es tanto un paso determinante en la selectividad de la ruta como un factor limitante en la eficiencia del catalizador. Si la adsorción es demasiado fuerte, el sistema gana una estabilidad excesiva, lo que conduce a altos sobrepotenciales. En el estudio de estos sistemas, se ha identificado al Fe, entre los metales no preciosos, como un buen catalizador para la ORR a través de la ruta de 4 electrones. Esto se debe a su valor óptimo para la adsorción de O<sub>2</sub>, asegurando una evolución favorable en los diagramas de energía libre, siguiendo la metodología propuesta por Nørskov.

Por lo tanto, a través del análisis de flujo electrónico de reacción, podemos determinar el flujo electrónico como un indicador importante de esta interacción O<sub>2</sub>-sustrato. Un valor ideal de  $J(\xi) = 0.48 \text{ eV}$  se asocia con un buen desempeño para la ORR mediante la ruta de 4 electrones. Valores superiores a este impedirían el avance de la reacción al saturar el sistema con O<sub>2</sub>, llevando a altos sobrepotenciales (como se observa en los casos de Cr y Mn). Por el contrario, valores inferiores a este comprometerían la selectividad de la ruta debido a una quimisorción insuficiente de O<sub>2</sub> (como se observa en los casos de Ni y Cu).

## 9.10. Influencia del Momento Magnético en la Adsorción de O<sub>2</sub>.

A lo largo de este estudio, hemos destacado que la adsorción de oxígeno está influenciada por las propiedades magnéticas de la monocapa en los sistemas TM-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub>. Estas monocapas presentan un momento magnético altamente localizado en el metal de transición, que actúa como un sitio catalítico magnético de átomo único. Los momentos magnéticos siguen la tendencia Cr > Mn > Fe > Co > Cu > Ni, como se ilustra en las isosuperficies de espín representadas en la Figura 55, junto con las de la molécula de oxígeno. En todas las monocapas, excepto en la de Ni, que exhibe magnetización nula, se observa una isosuperficie de espín hacia arriba, representada por una región roja localizada en el TM. Esta isosuperficie delimita la fuerte interacción entre O<sub>2</sub> y la monocapa, influyendo en la forma de adsorción de O<sub>2</sub> a medida que la molécula tiende a alinear su espín con el sitio del TM.

La isosuperficie de espín se expande proporcionalmente con el aumento del momento magnético en el TM, facilitando la quimisorción de O<sub>2</sub> en todos los sistemas representados en las Figuras 55 (a-b-c-d), con excepción de Ni y Cu, mostrados en las Figuras 55 (e-f). Como era de esperar, Ni presenta

una isosuperficie nula, indicando la ausencia de interacción magnética, mientras que Cu muestra una pequeña isosuperficie localizada en el TM, lo que sugiere una interacción débil entre O<sub>2</sub> y el sustrato. Esta observación coincide con las distancias de equilibrio  $r_e$  obtenidas para estos sistemas, donde O<sub>2</sub> no se adsorbe en Cu, pero mantiene una distancia de equilibrio más corta en comparación con Ni (ver Tabla 8). La ausencia de un momento magnético en Ni no facilita la proximidad entre O<sub>2</sub> y el sustrato.

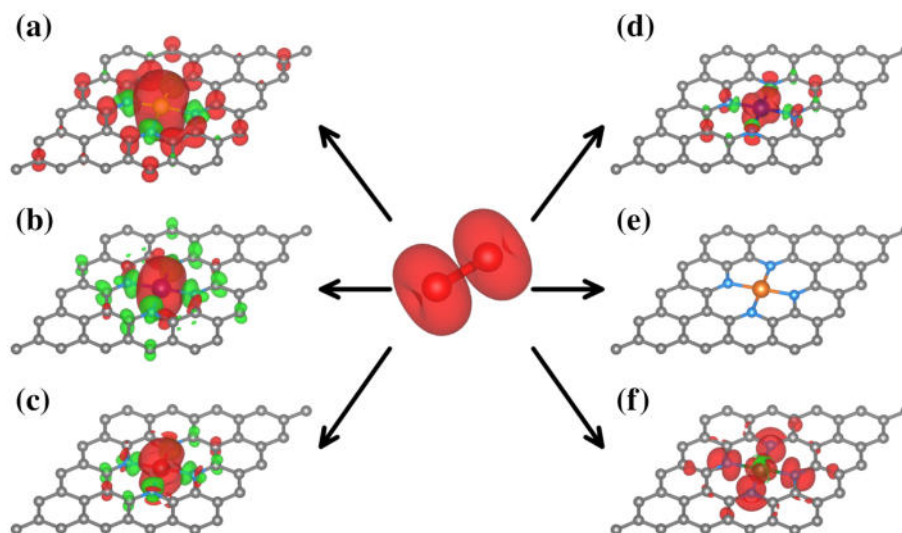


Figura 55: Superficies de espín para los sistemas TM-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub>: (a) Cr, (b) Mn, (c) Fe, (d) Co, (e) Ni y (f) Cu. La superficie para la molécula de O<sub>2</sub> se muestra en el centro.

En concordancia con este marco, la Figura 56 muestra las tendencias de  $D_e$  y  $J(\xi)$  para la adsorción de oxígeno en sitios de átomos individuales. Estas tendencias presentan una clara correlación con los valores de momento magnético de cada especie, como se detalla en la Tabla 7. La disminución observada en  $D_e$  y  $J(\xi)$  al disminuir el momento magnético sugiere que estos descriptores, RFA y REF, son indicadores valiosos de la fuerza de interacción y las capacidades de transferencia de carga en sistemas catalíticos.

Las tendencias observadas en las figuras indican que, a medida que el momento magnético disminuye, se produce una reducción correspondiente tanto en la profundidad del pozo de potencial como en el flujo electrónico. Esto podría indicar un debilitamiento en la interacción de enlace y una disminución en la capacidad del material para facilitar la transferencia de carga, ambos factores cruciales en el rendimiento catalítico. Al correlacionar estos descriptores con los momentos magnéticos conocidos, podemos derivar información valiosa sobre las propiedades electrónicas que rigen la actividad catalítica.

Estudios previos han utilizado ampliamente diagramas de energía libre para predecir la actividad catalítica, destacando especialmente a Fe como un excelente candidato para la ruta de cuatro electrones en la ORR. Estos diagramas y las graficas tipo Volcan proporcionan un marco comprensivo para entender los mecanismos catalíticos. Sin embargo, el cálculo de  $D_e$  y  $J(\xi)$ , como se ha explorado en este estudio, ofrece un enfoque complementario y potencialmente menos demandante computacionalmente. Estos descriptores pueden proporcionar ideas iniciales sobre la fuerza de interacción entre los intermedios y los materiales catalíticos, sirviendo como una herramienta de filtrado preliminar

antes de realizar cálculos más detallados de energía libre.

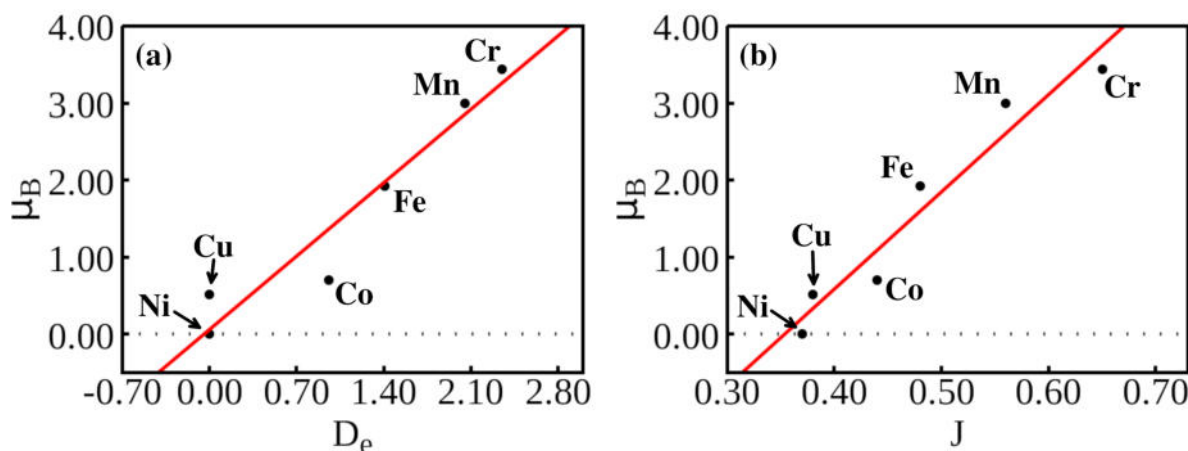


Figura 56: Tendencias en (a) la profundidad del pozo de potencial ( $D_e$ ) y (b) el flujo electrónico ( $J(\xi)$ ) para la adsorción de oxígeno en sitios de un solo átomo. Los valores ploteados muestran tendencias en  $D_e$  y  $J(\xi)$ , que están correlacionados con los valores del momento magnético de cada especie. Los valores del momento magnético se encuentran en la Tabla 7.

Además, aunque los diagramas de energía libre siguen siendo un estándar de referencia para predecir la actividad catalítica, el uso de descriptores como  $D_e$  y  $J(\xi)$ , derivados del análisis de la fuerza de reacción y el flujo electrónico de reacción, ofrece un enfoque complementario prometedor. Estos descriptores pueden integrarse con métodos establecidos para proporcionar un marco más comprensivo y eficiente para el diseño de catalizadores. Al utilizar ambos conjuntos de herramientas, es posible cuantificar y optimizar de manera más confiable la interacción entre los intermedios y los materiales catalíticos, acelerando potencialmente el desarrollo de catalizadores de alto rendimiento para la ORR y otras reacciones críticas.

## 9.11. Conclusión.

En conclusión, nuestro estudio destaca el papel crucial de los momentos magnéticos de los metales de transición en la interacción O<sub>2</sub>-sustrato dentro de los sistemas de catalizadores de átomos únicos soportados en grafeno dopado con nitrógeno. Hemos demostrado que los metales con momentos magnéticos más altos en el sistema TM-N<sub>4</sub>V<sub>2</sub>, como Cr y Mn, exhiben una mayor afinidad y estabilización de la adsorción de O<sub>2</sub> debido a su capacidad para inducir interacciones magnéticas fuertes con el estado triplete del oxígeno molecular. Este hallazgo subraya la importancia del acoplamiento de espín entre el metal de transición y O<sub>2</sub>, donde mayores momentos magnéticos facilitan la alineación del espín y refuerzan el proceso de adsorción. Por el contrario, los metales con momentos magnéticos más bajos o nulos, como Ni y Cu, muestran una capacidad disminuida para adsorber eficazmente O<sub>2</sub>. Nuestro análisis de la fuerza de reacción y el flujo electrónico de reacción apoya consistentemente estas observaciones, revelando una clara correlación entre las propiedades magnéticas de los metales de transición con los parámetros de enlace y energía, así como con los descriptores de actividad electrónica.

En el contexto de la ORR, la adsorción de O<sub>2</sub> es un paso crítico que limita la velocidad de la reacción y está directamente relacionado con la selectividad de la misma. La energía de los intermediarios clave en la reacción sigue patrones predecibles descritos por relaciones de escalado lineal. Estas relaciones indican que los cambios en la energía de un intermediario están correlacionados linealmente con los cambios en la energía de otros intermediarios. En términos prácticos, entender cómo varía la energía de un intermediario específico permite predecir los cambios en la energía de otros intermediarios. Las relaciones de escalado lineal son esenciales para entender y predecir el comportamiento de diferentes materiales como catalizadores, ya que proporcionan un marco para racionalizar las tendencias en la eficiencia y actividad catalítica. La incorporación de metodologías de Análisis de Fuerza de Reacción (RFA) y Flujo Electrónico de Reacción (REF) añade una capa adicional de detalle a este análisis. Estos enfoques profundizan nuestra comprensión de por qué ciertos materiales siguen tendencias generales y cómo pueden optimizarse para mejorar el rendimiento más allá de las limitaciones identificadas en estudios previos. Además, las metodologías RFA y REF pueden descubrir factores limitantes en la eficiencia del catalizador que pueden no ser evidentes solo con el análisis de energía. Ofrecen una visión medible de cómo diversos factores, como la energía de adsorción de oxígeno, se relacionan con propiedades intrínsecas del sistema, como el magnetismo. Esta capa adicional de comprensión proporciona un camino más claro para diseñar nuevos catalizadores con mejoras significativas en eficiencia y selectividad.



## 10. Conclusión General.

En esta investigación, hemos explorado diversas estrategias para mejorar las propiedades catalíticas del grafeno, enfocándonos en su aplicación en la reacción de reducción de oxígeno. A través del uso de cálculos basados en la teoría del funcional de la densidad, hemos analizado las modificaciones estructurales y electrónicas del grafeno, incluyendo vacancias, dopaje con nitrógeno, catalizadores de un solo átomo y el crecimiento de clusters metálicos, así como el impacto de cargas electrónicas adicionales.

En el capítulo 5, para las vacancias en el grafeno, se optimizaron 24 monocapas y se analizó su estabilidad. Se encontró que la estabilidad disminuye con el aumento del tamaño del poro. Los modelos estudiados muestran que las moléculas de  $O_2$  se quimisorben y se disocian en átomos de O, los cuales se enlazan con  $C_\alpha$ . La incorporación de hidrógeno convierte estos átomos de O en OH quimisorbido y luego en moléculas de  $H_2O$  fisorbidas. El dopaje con N no promueve la reducción de  $O_2$ , pero proporciona estabilidad a la monocapa de carbono, pudiéndose encontrar  $C_\alpha$  en sitios de una sola vacancia con uno o dos nitrógenos piridinicos.

En el capítulo 6, para el análisis de  $TM-N_4V_2$  como SACs para la ORR, se encontró que la reacción ocurre en el átomo metálico. Para  $TM = Cr, Mn, Fe$  o  $Co$ , se promueve la quimisorción de  $O_2$ , mientras que para  $TM = Cu$  o  $Ni$ ,  $O_2$  se fisorbe. Los sistemas con  $O_2$  quimisorbido permiten la reducción en dos moléculas de  $H_2O$  (ruta de cuatro electrones). El magnetismo correlaciona con la fuerza de adsorción de  $O_2$ , sugiriendo que elegir el átomo adecuado puede controlar la selectividad de la ORR hacia la ruta de cuatro electrones.  $TM = Fe$  y  $Mn$  se destacan como los mejores electrocatalizadores debido a sus bajos sobrepotenciales.

En el Capítulo 7, en el estudio de  $TM-N_3V_1$ , se investigaron estructuras con un átomo de C vacante, tres átomos de N piridinicos y un átomo de TM ( $Fe, Ni$  o  $Cu$ ). Todos los catalizadores investigados siguen la ruta de cuatro electrones. El entorno químico del átomo de TM influye significativamente en el mecanismo de reacción. Un adátomo metálico con un momento magnético intrínseco o un potencial electrostático altamente localizado mejora la quimisorción de  $O_2$ , permitiendo su reducción a  $H_2O$ .

En el Capítulo 8, en el análisis del crecimiento de clusters de Cu y Fe en una monocapa de grafeno, se encontraron patrones de crecimiento interesantes. En presencia de nitrógeno, los clusters de Cu crecen de manera estructurada, mientras que los clusters en ambientes deficientes en nitrógeno son menos organizados. Los clusters de Fe muestran formaciones tipo clúster independientemente del nitrógeno, pero el nitrógeno mejora la estabilidad estructural.

En Capítulo 9, se investigó el mecanismo de la ORR con una estructura gráfica dopada con N. La adición de carga electrónica puede manipular la selectividad de la reacción, permitiendo la conversión de la ruta de dos electrones a la ruta de cuatro electrones mediante la quimisorción y disociación del  $O_2$ .

Finalmente, en el capítulo 10, se muestra cómo la combinación del análisis de fuerza de reacción y flujo electrónico ofrece una visión detallada de los mecanismos implicados, facilitando la optimización de catalizadores y mejorando su eficiencia y selectividad en aplicaciones de reducción de oxígeno. Nuestro estudio demuestra que los momentos magnéticos de los metales de transición desempeñan un papel crucial en la interacción  $O_2$ -sustrato en catalizadores de átomos únicos soportados en gra-

feno dopado con nitrógeno. Metales con momentos magnéticos altos, como Cr y Mn, favorecen una adsorción más estable de O<sub>2</sub>, mientras que metales con momentos bajos, como Ni y Cu, muestran una menor capacidad de adsorción.

Este estudio proporciona una base sólida para el diseño de nuevos materiales catalíticos basados en grafeno, con aplicaciones potenciales en diversos procesos químicos e industriales, así como en dispositivos de generación de energía. La capacidad de desarrollar materiales que sean altamente selectivos y eficientes tanto para la ruta de cuatro electrones como para la de dos electrones en la ORR es crucial para mejorar las tecnologías de conversión de energía, como las celdas de combustible y las baterías de aire-metal. Además, la comprensión detallada del mecanismo de reacción y la influencia de los modificadores estructurales y electrónicos permite la creación de catalizadores más eficaces y sostenibles. Estos avances no solo tienen el potencial de incrementar la eficiencia energética, sino también de reducir costos y mitigar impactos ambientales, ofreciendo soluciones innovadoras para la producción de energía limpia y la industria química.

## 11. Producción Científica.

### Artículos:

- Influence of the Atomic Local Environment on the ORR Activity of Single-Atom Catalysts in N-Doped Graphene en *ACS Applied Energy Materials*. paginas: 4794–4802 volumen: 7 año: 2024 doi: 10.1021/acsaem.4c00518.
- Density Functional Theory Study of Single-Atom Transition Metal Catalysts Supported on Pyridine-Substituted Graphene Nanosheets for Oxygen Reduction Reaction en *ACS Applied Nano Materials*. paginas: 338–347 volumen: 7 año: 2023 doi: 10.1021/acsanm.3c04535.
- Adsorption and Inactivation of Pollutant Molecules on the Hexagonal Borophene/Al(111) Superstructure en *Surfaces and Interfaces*. paginas: 103730 volumen: 44 año: 2023 doi: 10.1016/j.surfin.2023.103730.
- Mn Induces a  $1 \times 3$  Reconstruction in the Ferromagnetic  $L_{21}$   $Mn_2FeGa$  (001) Surface en *Surfaces and Interfaces*. paginas: 103532 volumen: 43 año: 2023 doi: 10.1016/j.surfin.2023.103532.
- Exploring nitrogen-mediated effects on Fe and Cu cluster development in graphene: a DFT study en *Nanoscale*. año: 2024 doi: 10.1039/D4NR02713B.

### Congresos:

- ACS Fall 2023 San Francisco, CA. 2023
- VI Coloquio de Simulaciones Computacionales en Ciencias Ensenada, BC 2023
- Congreso Nacional de Física Zacatecas, MX 2022

### Estancias:

- Pontificia Universidad Católica de Chile, Santiago de Chile, Marzo-Julio 2024

---

## Bibliografía

- (1) Kulkarni, A. et al. Understanding Catalytic Activity Trends in the Oxygen Reduction Reaction. *Chemical Reviews* **2018**, *118*, 2302-2312.
- (2) Debe, M. K. Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells. *Nature* **2012**, *486*, 43-51.
- (3) Gasteiger, H. A. et al. Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. *Applied Catalysis B: Environmental* **2005**, *56*, 9-35.
- (4) Seh, Z. W. et al. Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design. *Science* **2017**, *355*, DOI: 10.1126/science.aad4998.
- (5) Lv, H. et al. Recent advances in the design of tailored nanomaterials for efficient oxygen reduction reaction. *Nano Energy* **2016**, *29*, 149-165.
- (6) Melchionna, M. et al. The Rise of Hydrogen Peroxide as the Main Product by Metal-Free Catalysis in Oxygen Reductions. *Advanced Materials* **2018**, *31*, DOI: 10.1002/adma.201802920.
- (7) Jiang, Y. et al. Selective Electrochemical H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Production through Two-Electron Oxygen Electrochemistry. *Advanced Energy Materials* **2018**, *8*, DOI: 10.1002/aenm.201801909.
- (8) Wu, K.-H. et al. Highly Selective Hydrogen Peroxide Electrosynthesis on Carbon: In Situ Interface Engineering with Surfactants. *Chem* **2020**, *6*, 1443-1458.
- (9) Markovic, N. Surface science studies of model fuel cell electrocatalysts. *Surface Science Reports* **2002**, *45*, 117-229.
- (10) Nie, Y. et al. Recent advancements in Pt and Pt-free catalysts for oxygen reduction reaction. *Chemical Society Reviews* **2015**, *44*, 2168-2201.
- (11) Casalongue, H. S. et al. Direct observation of the oxygenated species during oxygen reduction on a platinum fuel cell cathode. *Nature Communications* **2013**, *4*, DOI: 10.1038/ncomms3817.
- (12) Winter, M. y Brodd, R. J. What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors? *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 4245-4270.
- (13) Jaouen, F. et al. Recent advances in non-precious metal catalysis for oxygen-reduction reaction in polymer electrolyte fuelcells. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 114-130.
- (14) Guo, S. y Sun, S. FePt Nanoparticles Assembled on Graphene as Enhanced Catalyst for Oxygen Reduction Reaction. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 2492-2495.
- (15) Cao, R. et al. Recent Progress in Non-Precious Catalysts for Metal-Air Batteries. *Advanced Energy Materials* **2012**, *2*, 816-829.
- (16) Wang, Z.-L. et al. Oxygen electrocatalysts in metal-air batteries: from aqueous to nonaqueous electrolytes. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7746-7786.
- (17) Gong, K. et al. Nitrogen-Doped Carbon Nanotube Arrays with High Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction. *Science* **2009**, *323*, 760-764.
- (18) Liu, X. y Dai, L. Carbon-based metal-free catalysts. *Nature Reviews Materials* **2016**, *1*, DOI: 10.1038/natrevmats.2016.64.
- (19) Guo, D. et al. Active sites of nitrogen-doped carbon materials for oxygen reduction reaction clarified using model catalysts. *Science* **2016**, *351*, 361-365.
- (20) Nørskov, J. K. et al. Origin of the Overpotential for Oxygen Reduction at a Fuel-Cell Cathode. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 17886-17892.
- (21) Ao, X. et al. Unraveling the high-activity nature of Fe-N-C electrocatalysts for the oxygen reduction reaction: the extraordinary synergy between Fe-N<sub>4</sub> and Fe<sub>4</sub>N. *Journal of Materials Chemistry A* **2019**, *7*, 11792-11801.
- (22) Ioroi, T. et al. Electrocatalysts for PEM Fuel Cells. *Advanced Energy Materials* **2018**, *9*, DOI: 10.1002/aenm.201801284.
- (23) Fu, J. et al. Electrically Rechargeable Zinc-Air Batteries: Progress, Challenges, and Perspectives. *Advanced Materials* **2016**, *29*, DOI: 10.1002/adma.201604685.

- 
- (24) Ma, R. et al. A review of oxygen reduction mechanisms for metal-free carbon-based electrocatalysts. *npj Computational Materials* **2019**, *5*, DOI: 10.1038/s41524-019-0210-3.
- (25) Li, Y. y Dai, H. Recent advances in zinc–air batteries. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5257-5275.
- (26) Zhang, J. et al. Carbon-based electrocatalysts for advanced energy conversion and storage. *Science Advances* **2015**, *1*, DOI: 10.1126/sciadv.1500564.
- (27) Qu, L. et al. Nitrogen-Doped Graphene as Efficient Metal-Free Electrocatalyst for Oxygen Reduction in Fuel Cells. *ACS Nano* **2010**, *4*, 1321-1326.
- (28) Sheng, Z.-H. et al. Catalyst-Free Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene via Thermal Annealing Graphite Oxide with Melamine and Its Excellent Electrocatalysis. *ACS Nano* **2011**, *5*, 4350-4358.
- (29) Yu, D. et al. Highly Efficient Metal-Free Growth of Nitrogen-Doped Single-Walled Carbon Nanotubes on Plasma-Etched Substrates for Oxygen Reduction. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 15127-15129.
- (30) Ma, R. et al. Novel synthesis of N-doped graphene as an efficient electrocatalyst towards oxygen reduction. *Nano Research* **2016**, *9*, 808-819.
- (31) Gu, D. et al. Facile Synthesis of N-Doped Graphene-Like Carbon Nanoflakes as Efficient and Stable Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction. *Nano-Micro Letters* **2017**, *10*, DOI: 10.1007/s40820-017-0181-1.
- (32) Yang, L. et al. Boron-Doped Carbon Nanotubes as Metal-Free Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 7132-7135.
- (33) Jeon, I.-Y. et al. Edge-Selectively Sulfurized Graphene Nanoplatelets as Efficient Metal-Free Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction: The Electron Spin Effect. *Advanced Materials* **2013**, *25*, 6138-6145.
- (34) Novoselov, K. S. et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **2004**, *306*, 666-669.
- (35) Geim, A. K. y Novoselov, K. S. The rise of graphene. *Nature Materials* **2007**, *6*, 183-191.
- (36) Choi, H.-J. et al. Graphene for energy conversion and storage in fuel cells and supercapacitors. *Nano Energy* **2012**, *1*, 534-551.
- (37) Geim, A. K. Graphene: Status and Prospects. *Science* **2009**, *324*, 1530-1534.
- (38) Geng, D. et al. Potential of metal-free “graphene alloy” as electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, *3*, 1795-1810.
- (39) Wei, Q. et al. Nitrogen-Doped Carbon Nanotube and Graphene Materials for Oxygen Reduction Reactions. *Catalysts* **2015**, *5*, 1574-1602.
- (40) Song, Z. et al. Recent Progress on MOF-Derived Nanomaterials as Advanced Electrocatalysts in Fuel Cells. *Catalysts* **2016**, *6*, 116.
- (41) Tong, X. et al. The New Graphene Family Materials: Synthesis and Applications in Oxygen Reduction Reaction. *Catalysts* **2016**, *7*, 1.
- (42) Liu, J. et al. Strategies for chemical modification of graphene and applications of chemically modified graphene. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 12435.
- (43) Usachov, D. et al. Nitrogen-Doped Graphene: Efficient Growth, Structure, and Electronic Properties. *Nano Letters* **2011**, *11*, 5401-5407.
- (44) Lim, D.-H. y Wilcox, J. Mechanisms of the Oxygen Reduction Reaction on Defective Graphene-Supported Pt Nanoparticles from First-Principles. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 3653-3660.
- (45) Zhang, L. et al. Role of lattice defects in catalytic activities of graphene clusters for fuel cells. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17*, 16733-16743.
- (46) Girit, Ç. Ö. et al. Graphene at the Edge: Stability and Dynamics. *Science* **2009**, *323*, 1705-1708.
- (47) Ugeda, M. M. et al. Missing Atom as a Source of Carbon Magnetism. *Physical Review Letters* **2010**, *104*, DOI: 10.1103/physrevlett.104.096804.
- (48) Gass, M. H. et al. Free-standing graphene at atomic resolution. *Nature Nanotechnology* **2008**, *3*, 676-681.
- (49) Meyer, J. C. et al. Direct Imaging of Lattice Atoms and Topological Defects in Graphene Membranes. *Nano Letters* **2008**, *8*, 3582-3586.
-

- 
- (50) Hou, Z. et al. Interplay between Oxidized Monovacancy and Nitrogen Doping in Graphene. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118*, 19795-19805.
- (51) Coraux, J. et al. Structural Coherency of Graphene on Ir(111). *Nano Letters* **2008**, *8*, 565-570.
- (52) Červenka, J. et al. Room-temperature ferromagnetism in graphite driven by two-dimensional networks of point defects. *Nature Physics* **2009**, *5*, 840-844.
- (53) Shao, Y. et al. Progress in Nonmetal-Doped Graphene Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction. *ChemSusChem* **2019**, *12*, 2133-2146.
- (54) Yang, W. et al. Efficient Metal-Free Oxygen Reduction in Alkaline Medium on High-Surface-Area Mesoporous Nitrogen-Doped Carbons Made from Ionic Liquids and Nucleobases. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *133*, 206-209.
- (55) Wang, S. et al. Vertically Aligned BCN Nanotubes as Efficient Metal-Free Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction: A Synergetic Effect by Co-Doping with Boron and Nitrogen. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 11756-11760.
- (56) Wang, X. et al. One-pot synthesis of nitrogen and sulfur co-doped graphene as efficient metal-free electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 4839-4842.
- (57) Wang, H. et al. Review on Recent Progress in Nitrogen-Doped Graphene: Synthesis, Characterization, and Its Potential Applications. *ACS Catalysis* **2012**, *2*, 781-794.
- (58) Lai, L. et al. Exploration of the active center structure of nitrogen-doped graphene-based catalysts for oxygen reduction reaction. *Energy & Environmental Science* **2012**, *5*, 7936.
- (59) Asghar, A. et al. Determining the feasibility of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production at a graphite cathode using bond dissociation energy: comparing simple and nitrogen doped cathodes. *Research on Chemical Intermediates* **2019**, *45*, 3311-3327.
- (60) Yam, K. et al. Graphene-Based Heterogeneous Catalysis: Role of Graphene. *Catalysts* **2020**, *10*, 53.
- (61) Lugo-Solis, A. y Vasiliev, I. Ab initio study of K adsorption on graphene and carbon nanotubes: Role of long-range ionic forces. *Phys. Rev. B* **2007**, *76*, 235431.
- (62) Gierz, I. et al. Atomic Hole Doping of Graphene. *Nano Letters* **2008**, *8*, 4603-4607.
- (63) Johll, H. et al. Density functional theory study of Fe, Co, and Ni adatoms and dimers adsorbed on graphene. *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 245416.
- (64) Krasheninnikov, A. V. et al. Embedding Transition-Metal Atoms in Graphene: Structure, Bonding, and Magnetism. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 126807.
- (65) Chan, K. T. et al. First-principles study of metal adatom adsorption on graphene. *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 235430.
- (66) Qiao, B. et al. Single-atom catalysis of CO oxidation using Pt<sub>1</sub>/FeO<sub>x</sub>. *Nature Chemistry* **2011**, *3*, 634-641.
- (67) Yang, X.-F. et al. Single-Atom Catalysts: A New Frontier in Heterogeneous Catalysis. *Accounts of Chemical Research* **2013**, *46*, 1740-1748.
- (68) Zhuo, H.-Y. et al. Theoretical Understandings of Graphene-based Metal Single-Atom Catalysts: Stability and Catalytic Performance. *Chemical Reviews* **2020**, *120*, 12315-12341.
- (69) Wang, Y. et al. Catalysis with Two-Dimensional Materials Confining Single Atoms: Concept, Design, and Applications. *Chemical Reviews* **2018**, *119*, 1806-1854.
- (70) Wang, Y. et al. Two-dimensional materials confining single atoms for catalysis. *Chinese Journal of Catalysis* **2017**, *38*, 1443-1453.
- (71) Zhang, Q. et al. Graphene-supported single-atom catalysts and applications in electrocatalysis. *Nanotechnology* **2020**, *32*, 032001.
- (72) Zettili, N., *Quantum Mechanics: Concepts and Applications*, 2.<sup>a</sup> ed.; Wiley: 2009.
- (73) Griffiths, D. J., *Introduction to Quantum Mechanics (2nd Edition)*, 2nd; Pearson Prentice Hall: 2004.
- (74) Giannozzi, P. et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2009**, *21*, 395502 (19pp).
-

- 
- (75) Kresse, G. y Hafner, J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 558-561.
- (76) Takeuchi, N. y Romero, A., *Simulaciones computacionales de materiales y nanoestructuras: Takeuchi Noboru, Aldo Humberto Romero*; Ediciones Científicas Universitarias, Serie Texto Científico Universitario; FCE - Fondo de Cultura Económica: 2019.
- (77) Bader, R. F. W., *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, 2.<sup>a</sup> ed.; International Series of Monographs on Chemistry, vol. 1; Oxford University Press, USA: 1994.
- (78) Contreras-García, J. et al. NCIPLLOT: A Program for Plotting Noncovalent Interaction Regions. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2011**, *7*, PMID: 21516178, 625-632.
- (79) Giannozzi, P. et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2009**, *21*, 395502.
- (80) Hohenberg, P. y Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864-B871.
- (81) Kohn, W. y Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133-A1138.
- (82) Perdew, J. P. et al. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters* **1996**, *77*, 3865-3868.
- (83) Grimme, S. et al. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *The Journal of Chemical Physics* **2010**, *132*, 154104.
- (84) Monkhorst, H. J. y Pack, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 5188-5192.
- (85) Alvarado-Leal, L. A. et al. Density Functional Theory Study of Single-Atom Transition Metal Catalysts Supported on Pyridine-Substituted Graphene Nanosheets for Oxygen Reduction Reaction. *ACS Applied Nano Materials* **2023**, *7*, 338-347.
- (86) Fernandez-Escamilla, H. N. et al. Understanding the Selectivity of the Oxygen Reduction Reaction at the Atomistic Level on Nitrogen-Doped Graphitic Carbon Materials. *Advanced Energy Materials* **2021**, *11*, 2002459.
- (87) Kresse, G. y Hafner, J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Physical Review B* **1993**, *47*, 558-561.
- (88) Kresse, G. y Furthmüller, J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science* **1996**, *6*, 15-50.
- (89) Blöchl, P. E. Projector augmented-wave method. *Physical Review B* **1994**, *50*, 17953-17979.
- (90) Monkhorst, H. J. y Pack, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B* **1976**, *13*, 5188-5192.
- (91) Lin, Y.-C. et al. Structural and Chemical Dynamics of Pyridinic-Nitrogen Defects in Graphene. *Nano Letters* **2015**, *15*, 7408-7413.
- (92) Wang, H. et al. Doping Monolayer Graphene with Single Atom Substitutions. *Nano Letters* **2011**, *12*, 141-144.
- (93) Deng, D. et al. A single iron site confined in a graphene matrix for the catalytic oxidation of benzene at room temperature. *Science Advances* **2015**, *1*, DOI: 10.1126/sciadv.1500462.
- (94) Wang, H. et al. Review on Recent Progress in Nitrogen-Doped Graphene: Synthesis, Characterization, and Its Potential Applications. *ACS Catalysis* **2012**, *2*, 781-794.
- (95) Wu, H. et al. Highly doped and exposed Cu(i)-N active sites within graphene towards efficient oxygen reduction for zinc-air batteries. *Energy and Environmental Science* **2016**, *9*, 3736-3745.
- (96) Li, F. et al. Boosting oxygen reduction catalysis with abundant copper single atom active sites. *Energy and Environmental Science* **2018**, *11*, 2263-2269.
- (97) Henkelman, G. et al. A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density. *Computational Materials Science* **2006**, *36*, 354-360.
- (98) Yu, M. y Trinkle, D. R. Accurate and efficient algorithm for Bader charge integration. *The Journal of Chemical Physics* **2011**, *134*, DOI: 10.1063/1.3553716.
- (99) Jin, C. et al. Adsorption of Transition-Metal Clusters on Graphene and N-Doped Graphene: A DFT Study. *Langmuir* **2022**, *38*, PMID: 35285652, 3694-3710.
-

- 
- (100) Guļāns, A. Van der Waals interactions in density-functional theory: implementation and applications. **2012**, 115.
- (101) Linic, S. et al. Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy. *Nature Materials* **2011**, *10*, 911-921.
- (102) Toro-Labbé, A. Characterization of Chemical Reactions from the Profiles of Energy, Chemical Potential, and Hardness. *The Journal of Physical Chemistry A* **1999**, *103*, 4398-4403.
- (103) Rincón, E. et al. Reaction Force Analysis of the Effect of Mg(II) on the 1, 3 Intramolecular Hydrogen Transfer in Thymine. *The Journal of Physical Chemistry A* **2006**, *110*, 9478-9485.
- (104) Toro-Labbé, A. et al. The reaction force and the transition region of a reaction. *Journal of Molecular Modeling* **2008**, *15*, 707-710.
- (105) Politzer, P. et al. Driving and retarding forces in a chemical reaction. *Journal of Molecular Modeling* **2014**, *20*, DOI: 10.1007/s00894-014-2351-0.
- (106) Durán, R. y Herrera, B. Theoretical Study of the Mechanism of Catalytic Enantioselective N-H and O-H Insertion Reactions. *The Journal of Physical Chemistry A* **2019**, *124*, 2-11.
- (107) Villegas-Escobar, N. et al. Catalytic Mechanism of H<sub>2</sub> Activation by a Carbenoid Aluminum Complex. *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 26598-26604.
- (108) Herrera, B. y Toro-Labbe, A. The role of the reaction force to characterize local specific interactions that activate the intramolecular proton transfers in DNA basis. *The Journal of Chemical Physics* **2004**, *121*, 7096-7102.
- (109) Villegas-Escobar, N. et al. Formation of Formic Acid Derivatives through Activation and Hydroboration of CO<sub>2</sub> by Low-Valent Group 14 (Si, Ge, Sn, Pb) Catalysts. *The Journal of Physical Chemistry A* **2020**, *124*, 1121-1133.
- (110) Hernández Mancera, J. P. et al. <scp>Diels-Alder</scp> reaction mechanisms of substituted chiral anthracene: A theoretical study based on the reaction force and reaction electronic flux. *Journal of Computational Chemistry* **2020**, *41*, 2022-2032.
- (111) Guzmán-Angel, D. et al. Hydrogenation and hydration of carbon dioxide: a detailed characterization of the reaction mechanisms based on the reaction force and reaction electronic flux analyses. *Journal of Molecular Modeling* **2019**, *25*, DOI: 10.1007/s00894-018-3891-5.
- (112) Cerón, M. L. et al. The reaction electronic flux in chemical reactions. *Science China Chemistry* **2011**, *54*, 1982-1988.
- (113) Vogt-Geisse, S. y Toro-Labbé, A. Chemical potential and reaction electronic flux in symmetry controlled reactions. *Journal of Computational Chemistry* **2016**, *37*, 1794-1800.
- (114) Echeagaray, E. y Toro-Labbé, A. Reaction Electronic Flux: A New Concept To Get Insights into Reaction Mechanisms. Study of Model Symmetric Nucleophilic Substitutions. *The Journal of Physical Chemistry A* **2008**, *112*, 11801-11807.
- (115) Calais, J.-L. Density-functional theory of atoms and molecules. R.G. Parr and W. Yang, Oxford University Press, New York, Oxford, 1989. IX + 333 pp. Price £45.00. *International Journal of Quantum Chemistry* **1993**, *47*, 101-101.
- (116) Geerlings, P. et al. Conceptual Density Functional Theory. *Chemical Reviews* **2003**, *103*, 1793-1874.
- (117) Parr, R. G. et al. Electronegativity: The density functional viewpoint. *The Journal of Chemical Physics* **1978**, *68*, 3801-3807.
- (118) Shafiee, A. et al. Bell's theorem and chemical potential. *Journal of Physics A: Mathematical and General* **2002**, *35*, 8627-8634.
- (119) Kotta, E. et al. Metallic chemical potentials in an insulating topological state. **2022**, DOI: 10.21203/rs.3.rs-1239795/v1.
- (120) Lee, K. et al. Chemical potential and quantum Hall ferromagnetism in bilayer graphene. *Science* **2014**, *345*, 58-61.
- (121) Janak, J. F. Proof that  $\frac{\partial E}{\partial n_i} = \epsilon$  in density-functional theory. *Phys. Rev. B* **1978**, *18*, 7165-7168.
-



- (122) Koopmans, T. Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms. *Physica* **1934**, *1*, 104-113.
- (123) Villegas-Escobar, N. et al. Double Gold Activation of 1-Ethynyl-2-(Phenylethynyl)Benzene Toward 5-exo-dig and 6-endo-dig Cyclization Reactions. *Chemistry - A European Journal* **2017**, *23*, 13360-13368.
- (124) Herrera, B. y Toro-Labbé, A. The Role of Reaction Force and Chemical Potential in Characterizing the Mechanism of Double Proton Transfer in the Adenine-Uracil Complex. *The Journal of Physical Chemistry A* **2007**, *111*, 5921-5926.
- (125) Matute, R. A. et al. Reaction Electronic Flux Perspective on the Mechanism of the Zimmerman Di- $\pi$ -methane Rearrangement. *The Journal of Organic Chemistry* **2018**, *83*, 5969-5974.

## Agradecimientos

El autor así como los miembros del equipo de investigación que participaron en el presente trabajo agradecemos a los proyectos IN101019 y IA100920 de DGAPA-UNAM y Conacyt A1-S-9070 por su apoyo financiero parcial. Los cálculos se realizaron en el proyecto del centro de supercomputación DGCTIC-UNAM LANCAD-UNAMDGTIC-051 y LANCAD-UNAM-DGTIC-368. Se agradecen los recursos informáticos, la experiencia técnica y el apoyo brindado por el Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste de México, miembro de CONACYT de la red de laboratorios nacionales. Se reconoce profundamente al centro de supercomputación THUBAT KAAL IPICYT por sus recursos computacionales así como a E. Murillo y A. Rodríguez Guerrero por su asistencia técnica y discusiones útiles.