



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTILÁN**

Estudio químico cuántico de un cúmulo de grafeno dopado con
nitrógeno y boro como posible sensor químico del monóxido de
carbono

TESIS

Para obtener el título de: **QUÍMICO**

Presenta:

Leslie Fernanda Velázquez López

Asesor: Dra. Esther Agacino Valdés

Cuautitlán Izcalli, Estado de México 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Agradecimientos:

Principalmente agradezco a la Dra. Esther Agacino Valdés que, como mi asesora y directora de esta tesis, me ha orientado, apoyado y corregido en mi labor científica con un gran interés, dedicación y entrega que sobrepasan, con mucho, las expectativas que deposité en su persona.

A mis padres Marco Arturo Velázquez Farfán, María de los Ángeles López Aguirre y hermano Diego Arturo Velázquez López por estar en mi vida, sus consejos, apoyo incondicional y sobre todo su paciencia, en general a toda mi familia y amigos a quienes prefiero llamar familia por elección que son mis regalos de vida.

Agradezco a la Coordinación de Supercómputo de la DGTIC en la Universidad Nacional Autónoma de México por los recursos y el tiempo de cómputo otorgados para realizar los cálculos de esta tesis.

ÍNDICE GENERAL

Resumen

Introducción

Capítulo 1. Antecedentes

- 1.1 Descubrimiento, propiedades e importancia de los grafenos
- 1.2 Funcionalización y dopaje de grafenos
- 1.3 Aplicaciones de los grafenos como sensores químicos: Dopaje e interacción con moléculas

Capítulo 2. Objetivos e Hipótesis

- 2.1 Objetivo general
- 2.2 Objetivos particulares
- 2.3 Hipótesis

Capítulo 3. Marco Teórico

- 3.1 Estructura y propiedades electrónicas de los grafenos
- 3.2 Química teórica y computacional
 - 3.2.1 Ecuación de Schrödinger para moléculas
 - 3.2.2 Método variacional para resolver la ecuación de Schrödinger
 - 3.2.3 Ecuación de Hartree-Fock-Roothaan
 - 3.2.4 Teoría de funcionales de la densidad
 - 3.2.4.1 Primer teorema de Hohenberg-Kohn
 - 3.2.4.2 Teorema variacional de Hohenberg-Kohn
 - 3.2.4.3 El método de Kohn-Sham
 - 3.2.4.4 La aproximación densidad Local (LDA) y de densidad de spin local (LSDA)
 - 3.2.4.5 M-GGA Funcionales de gradiente generalizado GGA Y M
 - 3.2.5 Funciones base

Capítulo 4. Detalles Computacionales y Metodología

Capítulo 5. Resultados y Discusión

5.1 Validación de la combinación funcional-base

5.2 Estabilidad de los diferentes sistemas nitrógeno/boro-coroneno

5.3 Análisis de la distribución de las cargas en los sistemas nitrógeno/boro-coroneno

5.3.1 Patrón de cargas estructuras nitrógeno/boro monosustitido

5.3.2 Estructuras nitrógeno/boro disustituido

5.3.2.1 Estructuras tipo coroneno disustituidas con nitrógeno o boro

5.3.2.2 Estructuras de tipo coroneno disustituidas con un átomo de nitrógeno y un átomo de boro

5.3.3 Estructuras nitrógeno/boro trisustituidas

5.4 Estudio de la interacción del monóxido de carbono con el cumulo de grafeno tipo coroneno

5.4.1 Estimación de la distancia de interacción con el monóxido de carbono

5.4.2 Estudio de la interacción entre la molécula de monóxido de carbono y las estructuras tipo coroneno con diferentes sustituciones nitrógeno/boro

5.4.2.1 Adsorción del monóxido de carbono sobre la estructura de coroneno monosustituidos con nitrógeno

5.4.2.2 Adsorción del monóxido de carbono sobre las estructuras coroneno monosustituidas con boro

5.4.2.3 Adsorción del monóxido de carbono sobre la estructura de coroneno disustituidos con dos átomos de boro en posición meta

5.4.2.4 Adsorción del monóxido de carbono sobre la estructura de coroneno disustituido con dos átomos de nitrógeno en posiciones meta, orto y para

5.4.2.5 Adsorción del monóxido de carbono sobre la estructura de coroneno disustituido con un átomo de nitrógeno y uno de boro en posiciones meta, orto y para

5.4.2.6 Adsorción del monóxido de carbono sobre la estructura de coroneno trisustituido con un átomo de boro y dos átomos de nitrógeno, un átomo de nitrógeno y dos átomos de boro y tres átomos de boro

5.5 El efecto de la entrada del monóxido de carbono en la distribución electrónica y conductividad del monóxido de carbono

Conclusiones

Bibliografía

RESUMEN

En la presente tesis, realiza un estudio teórico con base en la Teoría de Funcionales de la Densidad (TFD) de un cúmulo de grafeno tipo "coroneno" ($C_{24}H_{12}$), para evaluar su posible uso como sensor químico del CO, un gas un gas altamente tóxico. Para ello se realizó un dopaje mono-, di- y tri- sustitucional con átomos de boro y nitrógeno y sobre las estructuras dopadas se acercó la molécula de CO. Previamente, para todos los cúmulos de grafeno tipo "coroneno" con dopaje sustitucional, fueron analizadas las energías de unión y las distribuciones de cargas atómicas; las primeras, para evaluar su estabilidad y las segundas, para establecer la posición más efectiva a la adsorción del CO.

Como indicadores de la funcionalidad como sensor del CO, fueron seleccionados el gap (banda prohibida) HOMO-LUMO, los cambios en las cargas atómicas y la energía de adsorción del CO; estos indicadores fueron medidos antes y después del acercamiento del gas contaminante en estudio. Adicionalmente, fueron analizados los potenciales electrostáticos del cúmulo con CO. Todas las estructuras fueron optimizadas totalmente utilizando la combinación de funcional-base PW91/6-31G (d) dentro del paquete *Gaussian 09*.

Los resultados indicaron que se produce una adsorción física, con distancias del carbono del CO a la superficie del cúmulo de grafeno tipo "coroneno" entre 2.0 y 3.5 Å y energías de adsorción entre 60 a 100 meV.

Según el indicador Δ ($\Delta_{\text{HOMO-LUMO}}$), el mejor candidato para ser utilizado como sensor químico del CO fue la estructura "coroneno" disustituida con nitrógenos en posición *orto* (89.8 meV), seguida de la estructura trisustituida con átomos de boro (55.0 meV). Con un comportamiento medio están las estructuras monosustituidas en boro (30.2 meV), disustituidas con nitrógenos en posición *para* (28.0 meV), trisustituida con un arreglo NBB (23.4 meV), y disustituidas con un átomo de nitrógeno y otro de boro en posición *meta* (23.1 meV); por último, los peores candidatos se predice que son las estructuras trisustituida con un arreglo BNN, disustituidas con los átomos de boro en posición *meta* y boro-nitrógeno en posición *orto* y monosustituida en nitrógeno.

Estos resultados permiten concluir, que las posiciones relativas de los átomos de boro y nitrógeno en el cúmulo de grafeno tipo "coroneno" son importantes en el diseño de dispositivos para detectar el CO, ya que activan diferentes canales para el movimiento de las cargas en el material, lo cual es el principio de funcionamiento de estos dispositivos.

INTRODUCCIÓN

Muchos son los factores que han provocado el aumento de la concentración de contaminantes en el aire. En este sentido, la capital de nuestro país es considerada una de las ciudades más contaminadas del mundo, reportándose que en el año 2013 han aumentado los días en que se rebasan los límites de contaminantes en el Valle de México, ya sea por ozono, partículas suspendidas, y otros gases¹. Por otra parte, recientes reportes de la Organización Mundial de la Salud (OMS) dan cuenta de que en 2008, México registró 15 mil muertes prematuras asociadas a la mala calidad del aire. Después de Brasil, el nuestro, es el país latinoamericano con más fallecimientos relacionados con la contaminación del aire².

Según el *Clear Air Institute* (CAI), organización sin fines de lucro que utiliza datos provenientes de la Organización Mundial de la Salud, las principales fuentes de contaminación atmosférica son los procesos industriales y el escape de los coches, donde ocurren procesos de combustión incompleta que generan diversos gases, entre los que podemos señalar el CO, CO₂, SO_x, NO_x, hidrocarburos y compuestos halogenados entre otros contaminantes. Todos estos gases bajo la acción de la luz solar, producen una niebla tóxica conocida como *smog* y particularmente en ambientes cerrados, el consumo de tabaco y el uso de ciertos materiales de construcción contribuyen al aumento de la contaminación del aire. Dentro de las acciones correctivas que han sido tomadas, se encuentran los convertidores catalíticos, cuya función es la de abatir los niveles de gases contaminantes, que emergen fundamentalmente del escape de los coches o de productos secundarios de algunas industrias³, por ello, en las últimas décadas se viene investigando en la búsqueda de materiales que hagan más eficiente este proceso.

Sin embargo, en una dirección paralela al uso de los convertidores catalíticos, están los sensores químicos, que permiten detectar la presencia de gases u otras sustancias en ambientes cerrados y precisamente, el descubrimiento de novedosos nanomateriales de carbono como los nanotubos y los grafenos, han estado acaparando la atención por su posible aplicación como sensores. Aunque inicialmente la producción de grafenos estuvo restringida a nivel laboratorio, una buena noticia es que en la actualidad ya se realizan investigaciones para producirlo a escala industrial y ser comercializado, lo que ampliaría las posibilidades de su utilización en diversas aplicaciones.

La aplicación de los grafenos como sensores químicos, puede relacionarse con su estructura. Como es conocido, el grafeno se presenta en forma de monocapas bidimensionales de hexágonos de átomos de carbono semejantes a una hoja de grafito o con la apariencia de un panal de abejas, pero con un grosor de solo un átomo de carbono, alrededor de 10^{-1} nm. Esta estructura, le proporciona a este nanomaterial, propiedades electrónicas, mecánicas y químicas excepcionales; entre ellas, la facilidad con que se mueven las cargas por su superficie, lo que permite la interacción con sustratos, que pueden quedar adsorbidos³. Este efecto puede producir cambios importantes en la resistividad, razón por la que puede usarse como detectores de ciertas moléculas o biomoléculas, esto es, como sensores químicos; esta aplicación, abre grandes expectativas acerca del uso de los grafenos⁴ en ésta dirección. Particularmente han sido detectados cambios por ejemplo, en la resistividad eléctrica del grafeno, al acercarse muy pequeñas cantidades de ciertos gases a su superficie^{5,6} lo que permitiría construir dispositivos de alta sensibilidad, para detectar incluso, gases contaminantes, en ambientes cerrados⁷. En este sentido, ya se han reportado estudios de la adsorción de NH_3 ⁸, NO_2 ⁹ y CO ¹⁰; particularmente en el caso de CO , se ha encontrado que el monóxido de carbono se adsorbe sobre hojas de grafeno dopadas con titanio¹¹, paladio y otros metales de transición¹²; por otra parte, cuando la hoja de grafeno es dopada con un buen conductor como el cobre se llega a observar una energía de absorción muy fuerte, logrando así una quimisorción entre el monóxido de carbono y el grafeno¹³. Sin embargo, aunque el dopaje con metales es muy efectivo para la adsorción del CO , el reto actual es encontrar otros agentes dopantes que sean menos contaminantes que los metales.

Debido al interés que ha surgido en el mundo por el desarrollo de sensores basados en grafeno¹⁴, en el presente trabajo exploramos su posible utilización para detectar el monóxido de carbono (CO), uno de los principales gases contaminantes del aire; para ello se ha realizado un estudio teórico a nivel químico cuántico que permita evaluar, en primer lugar, las posibilidades potenciales de aplicación de un nanocúmulo de grafeno dopado con boro y nitrógeno como sensor químico del CO y en segundo lugar explicar a nivel electrónico la interacción CO -grafeno dopado con B/N.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

1.1 Descubrimiento, propiedades e importancia de los grafenos

El grafeno no es un material completamente nuevo, al estar formado por átomos de carbono, al igual que otros muchos materiales carbonáceos como el grafito (del cual es obtenido), el diamante, los fullerenos y los nanotubos de carbono, entre otros; lo novedoso está en su estructura, ya que se trata de un material que puede considerarse bidimensional tanto por la disposición de los átomos de carbono que lo forman como por poseer el mínimo espesor correspondiente a una única capa atómica (monocapa).

Como antecedente de los grafenos, puede señalarse a los fullerenos (C_{60}), descubiertos en 1985¹⁵ y a los nanotubos de carbono obtenidos en 1993¹⁶, pero su obtención en estado libre sólo fue posible hace pocos años, acontecimiento que de inmediato centralizó la atención de la comunidad científica y el interés de empresarios, para derivar, de sus notables propiedades, novedosas aplicaciones industriales. Fue descubierto en el año 2004 por dos científicos de la Universidad de Manchester en Gran Bretaña, Andre Geim y Konstantin Novoselov, ambos nacidos en Rusia. Ellos obtuvieron por primera vez, láminas individuales de grafeno¹⁷ y un año después, láminas de grafeno tipo nitruro de boro (NB)¹⁸; este último descubrimiento, abrió la posibilidad para obtener otras estructuras *tipo grafeno*, pero formadas por otros elementos químicos.^{19,20,21} Recientemente Sahin y co.²², realizaron la predicción de nuevos sistemas bidimensionales *tipo grafeno* como el carburo de silicio (SiC) y carburo de germanio (GeC). Particularmente los sistemas de nitruro de boro (NB) *tipo grafeno* han mostrado elevada estabilidad térmica y química.^{23, 24, 25, 26} Mediante estudios teóricos, se ha reportado que estas hojas *tipo grafeno* presentan, al igual que la hoja de *grafeno* prístino, una estructura hexagonal plana.

La característica más interesante del *grafeno* tiene que ver con la conductividad eléctrica.^{27,28} El *grafeno* es tan buen conductor eléctrico como el cobre; su conductividad eléctrica es $9.6 \times 10^{-7} S \cdot m^{-1}$, mientras que la del cobre es de $5.9 \times 10^{-7} S \cdot m^{-1}$ y la del silicio de $1.6 \times 10^{-5} S \cdot m^{-1}$.

Por otra parte, la naturaleza del *grafeno* bicapa o monocapa, genera un efecto estructural que posibilita la transmisión de electrones a través de barreras de energía potencial

(efecto túnel), lo que ofrece la posibilidad de construir dispositivos electrónicos como los transistores²⁹.

Dentro de las propiedades excepcionales del *grafeno*^{30,31} está la gran *dureza* que presenta, dado que es 200 veces más resistente a la rotura que el acero, unido a una gran *flexibilidad*, pudiendo estirarse hasta un 10% de su tamaño normal de forma reversible, mientras que el resto de sólidos raramente llegan a un 3%. Ambas propiedades son de gran interés para uso en nanotecnología ya que podría soportar grandes presiones apenas sin deformarse, algo parecido a los nanotubos; por ejemplo, una hoja de *grafeno* es capaz de soportar que se les coloque encima átomos mucho más pesados que el carbono, por ejemplo el oro, prácticamente sin sufrir una deformación.

Otras propiedades del *grafeno* que merece la pena destacar por su interés para el desarrollo de nuevas aplicaciones son las siguientes:

- Puede reaccionar químicamente con otras sustancias para formar nuevos compuestos químicos con diferentes propiedades.
- Las membranas hechas de óxido de grafeno son impermeables a todos los gases y líquidos, al tratarse de un material con una densidad atómica muy alta.
- Es casi transparente, ya que absorbe casi 2.3% de la intensidad de la luz blanca que llega a su superficie (transmitancia aprox. 97.7%). Esta propiedad, unida a la flexibilidad, ha abierto la posibilidad de fabricar circuitos flexibles y transparentes
- Aunque no es un material magnético, la modificación de su estructura le permite desarrollar nuevas capacidades magnéticas.

Seis años después del descubrimiento de los grafenos, en el año 2010, Geim y Novoselov recibieron el Premio Nobel de Física por el descubrimiento de las propiedades extraordinarias que mostraba el *grafeno*. En la actualidad, el *grafeno* es uno de los nanomateriales más estudiados teórica y experimentalmente, encabezando la lista de investigaciones que se realizan en el mundo, dirigidas a la búsqueda de nuevos nanomateriales con propiedades y aplicaciones novedosas.

1.2 Funcionalización y dopaje de grafenos

Se ha demostrado que las aplicaciones de los grafenos en nano-electrónica, nanobiotecnología, nanocatálisis y nanomateriales pueden ser mejoradas adicionando

grupos funcionales orgánicos, un metal o un cúmulo de metal o sustituyendo un átomo de carbono por otro átomo; en estos casos se estaría presentando un proceso de funcionalización o dopaje. El grafeno ha sido funcionalizado con diversos grupos funcionales como el grupo epóxido, -OH, -OR y -COOH³², para formar los óxidos de grafeno (OG)³³, sistemas aromáticos^{34,35} y tiolatos³⁶; también ha sido dopado con Pd³⁷, Ag³⁸ y otros metales de transición³⁹. Se ha reportado que el dopaje los convierte en semiconductores⁴⁰, con un valor de gap entre 2 y 3 eV.

Las vacancias son un defecto típico en el grafeno, que se produce a partir de la reducción del óxido de grafeno a elevadas. En este sentido, Coleman y co., han creado una vacancia artificial en el grafeno mediante el método del tratamiento ácido, el cual causa una ruptura en el enlace C-C mediante un ataque electrofílico⁴¹.

1.3 Aplicaciones de los grafenos como sensores químicos: dopaje e interacción con moléculas

El uso de grafenos dopados con nitrógeno, boro o una combinación de ambos, puede generar hojas de grafenos con gradientes de carga eléctrica, producto de una distribución no uniforme de la densidad electrónica. Estos gradientes de carga, pueden potenciar las existencias de centros activos que favorezcan la capacidad del material para absorber ciertas moléculas de gas, produciendo cambios en la resistividad del material, que pueden ser detectados por una señal eléctrica, cuya intensidad es proporcional a las concentraciones de los gases adsorbidos⁴².

Lo anterior, unido a su elevada superficie específica (aprox. $2.600 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), convierte al grafeno en un potencial candidato para la elaboración de sensores de gran sensibilidad para gases, moléculas biológicas e incluso de átomos individuales.

Por ello, la construcción de sensores químicos contruidos a partir de grafenos dopados o funcionalizados, ha abierto grandes expectativas en el área de control y detección de gases contaminantes y otras sustancias; en este sentido ya existen reportes experimentales^{43,44,45}.

Actualmente se trabaja en desarrollar prototipos de sensores médicos como los glucómetros, de calidad en alimentos, y como etiquetas de identificación de

radiofrecuencia o etiquetas inteligentes pues las actuales de silicio resultan caras. Un nuevo estudio realizado en Rensselaer Polytechnic Institute de Nueva York, USA, demuestra cómo el grafeno puede ser utilizado en sensores comerciales para gas, detectando sustancias químicas peligrosas y explosivas. Éste descubrimiento abre la puerta para una nueva generación de sensores para gases que puedan ser utilizados por escuadrones antibombas, oficiales de policía y otras organizaciones de defensa, así como algunas industrias⁴⁶.

Se han realizado pruebas de un nuevo sensor hecho de nanoláminas continuas de grafeno que forman una estructura semejante a la de la espuma, y el grosor y tamaño aproximados a un sello postal; este prototipo fue medido en repetidas ocasiones y con éxito, empleando concentraciones muy pequeñas en amoníaco (NH_3) y dióxido de nitrógeno (NO_2) (aproximadamente 20 partes por millón). El sensor de grafeno, al ser tan delgado, es muy sensible a cualquier cambio que se produzca en su superficie y es además flexible, superando las deficiencias que han impedido que los detectores de gas basados en nanoestructuras llegasen al mercado. En las pruebas realizadas, los nuevos sensores han demostrado ser significativamente más sensibles en la detección de amoníaco y dióxido de nitrógeno a temperatura ambiente que los detectores de gas comerciales existentes en el mercado actual⁴⁷.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS E HIPÓTESIS

2.1 Objetivo General

Realizar un estudio teórico, con base en la Teoría de Funcionales de la Densidad (TFD), del proceso de adsorción del monóxido de carbono, sobre un cúmulo de grafeno tipo "coroneno", dopando el hexágono central con átomos de boro y/o nitrógeno, en diferentes arreglos y evaluar la capacidad de estos cúmulos para cambiar sus propiedades electrónicas por la presencia de este gas, para así establecer la posible aplicación potencial de alguno de ellos, como sensor químico del monóxido de carbono.

2.2 Objetivos Particulares

- Modelar y optimizar cúmulos de grafenos tipo "coroneno" dopados con boro y/o nitrógeno, para estimar sus energías de unión, distribución de carga y poder caracterizar su estabilidad, geometría y actividad como adsorbente de gases.
- Modelar y optimizar la adsorción del monóxido de carbono sobre cúmulos de grafenos tipo "coroneno" dopados con boro y/o nitrógeno, evaluando la energía de adsorción, la geometría del complejo de adsorción CO-grafeno/B/N formado y la magnitud de la transferencia de carga producida, y caracterizar así, la naturaleza de las interacciones entre el adsorbato (monóxido de carbono) y el adsorbente (cúmulos de grafeno dopados con B/N).
- Definir y calcular indicadores (Δ ($\Delta_{\text{HOMO-LUMO}}$) y cargas atómicas) que permitan evaluar la posible aplicación del material estudiado en sus diversas formas estructurales, como sensor químico del monóxido de carbono.

2.3 Hipótesis

El dopaje del grafeno con B y/o N genera un gradiente de carga que permite, en presencia de una molécula como el CO, producir un cambio significativo en las propiedades electrónicas del material, y por tanto en su conductividad, lo cual puede ser detectado como una señal eléctrica. Bajo ésta perspectiva, con los métodos de la química cuántica, podemos estudiar las propiedades electrónicas de estos materiales, y estimar indicadores que permitan evaluar su capacidad potencial para actuar como sensor químico del CO.

CAPÍTULO 3

MARCO TEÓRICO

3.1 Estructura y propiedades electrónicas de los grafenos

El grafeno es un material formado por capas hexagonales de átomos de carbono, que comprende desde una hasta 10 capas superpuestas. Sus propiedades están en función de su dimensionalidad (bidimensional). Las capas de grafeno se encuentran unidas por fuerzas de van der Waals, que son muy débiles, comparadas con la fuerza de unión de los átomos de carbono en su enlace covalente. Tomando como base discriminatoria la especificidad de sus propiedades, el grafeno puede ser clasificado en 3 tipos: monocapa, bicapa y aquél que se haya en el rango de 3 a 10 capas.

El grafeno puede considerarse como un bloque constructor, a partir del cual se forman todos los demás materiales gráfiticos. Si se le envuelve a manera del forro de un balón, origina los fullerenos, si se le enrolla cilíndricamente, forma los nanotubos y si se superpone hojas paralelas obtenemos el grafito.

Este bloque constructor es una estructura hexagonal plana, con ángulos de enlace de 120° llevan a considerar mediante la teoría de enlace valencia una hibridación de tipo sp^2 para los átomos de carbono. Como cada uno de los carbonos contiene cuatro electrones de valencia en el estado hibridado, tres de esos electrones se alojan en los estados híbridos sp^2 , y forman el esqueleto de enlaces covalentes de tipo σ de la estructura. El electrón sobrante se aloja en un orbital atómico p perpendicular al plano de los híbridos; el traslape lateral de estos orbitales, da lugar a la formación de orbitales moleculares (OM) tipo π . El OM- π enlazante, es una región de probabilidad que se extiende por todos los átomos de carbono que constituyen la capa de grafeno. Finalmente, los enlaces entre las distintas capas de grafeno apiladas se deben a las fuerzas de van der Waals, aunque también pueden producirse interacciones π entre los hexágonos de una y otra capa.

Desde el punto de vista de la Teoría de Bandas de energía, el grafeno presenta un patrón de bandas singular, con características intermedias entre un conductor y un semiconductor. Esto puede observarse en la Figura 1. Nótese que las bandas presentan formas de cono⁴⁸, en lugar de paraboloides, lo que implica que el nivel de Fermi está justo en el punto de unión entre ambas bandas y no hay gap (banda prohibida); por tanto, los

electrones pueden saltar sin problema de la capa de valencia a la capa de conducción facilitando en gran medida la conducción eléctrica. Se ha podido medir incluso la velocidad a la que se mueven los electrones, la cual es 300 veces inferior a la velocidad de la luz en el vacío⁴⁹.

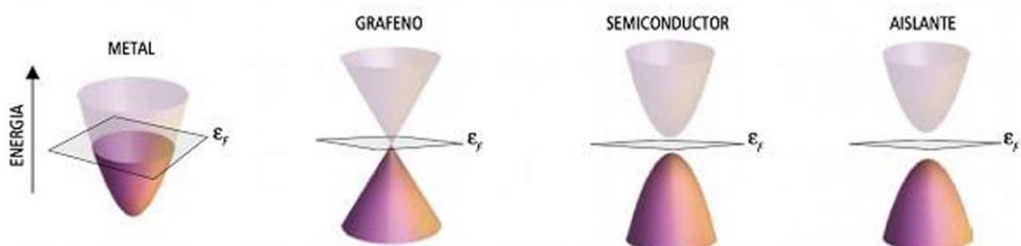


Figura 1. Patrón de bandas de los materiales según su conductividad⁴⁸

El patrón de bandas tan excepcional del grafeno, ha llevado a ser investigado en el campo de la física fundamental; en este sentido, han surgido propuestas acerca de que su elevada conductividad y movilidad electrónica, podría explicarse considerando a los electrones como cuasipartículas de masa casi cero, por lo que le aplicarían ecuaciones relativistas⁵⁰, a pesar de que son 300 veces más lentos que la velocidad de la luz. Sin embargo, no se han hecho distinciones acerca de la diferente movilidad de los electrones involucrados en enlaces σ y π , siendo estos últimos los que se encuentran deslocalizados en la superficies del grafeno y los que serían particularmente responsables de las propiedades de conductividad y movimiento electrónico; sin embargo la red de hexágonos que caracteriza al grafeno está formada por enlaces C-C de tipo σ , podría ser la responsable de su dureza y resistencia mecánica. Considerando que estas teorías tratan de explicar fundamentalmente la interacción con el campo electromagnético y la interacción electrón-electrón y no la capacidad de estos electrones para adicionar sustratos y producir interacciones de naturaleza química, se salen del objetivo de ésta tesis y no serán considerados. Por otra parte, y como se verá más adelante, la interacción electrón-electrón es considerada por la Teoría de Funcionales de la Densidad a través de los términos no clásicos de intercambio y correlación.

Para cerrar esta parte, es importante señalar que a este nivel se maneja el concepto de quiralidad electromagnética del grafeno que no está relacionada con la quiralidad geométrica que se maneja en el campo de la Química.

La ausencia de gap en el grafeno, lo sitúa con un comportamiento más parecido a un metal que a un semiconductor; esto limita sus aplicaciones como sensor químico, donde se requiere que los materiales sean semiconductores, para facilitar el movimiento de cargas por un mecanismo tipo $p-n$ de electrón-hueco. Hasta la fecha, han sido propuestas algunas estrategias para abrir el gap del grafeno y convertirlo en semiconductor; dentro de estas estrategias tenemos el trabajo con formas nanoestructuradas como nanotubos o nanolistas^{51,52,53}, la aplicación de tensiones⁵⁴, la adsorción de sustratos como átomos de hidrógeno, donde se han logrado aperturas del gap de 0.45 eV⁵⁵, el crecimiento de grafeno epitaxial sobre sustratos⁵⁶, el dopaje con átomos como el boro (generador de huecos) y el nitrógeno (generador de estados electrónicos)⁵⁷ a partir de grafeno epitaxial, la generación de láminas de nitruro de boro⁵⁸ o de carburo de silicio⁵⁴ y el diseño de estructuras híbridas de nitruro de carbono grafítico ($g-C_3N_4$) soportadas sobre grafenos, donde el gap fue de 70 meV⁵⁹. De esta forma, lograr la apertura del gap del grafeno y convertirlo en semiconductor se ha convertido en un importante reto.

La explicación más aceptada ha sido la planteada por Balog y co.⁵⁵ sobre la presencia de un sustrato; la apertura de *gap* observada en la adsorción de Hidrógeno sobre grafeno ha sido explicada^{60,61,62} señalando que el enlace C-H cambia la hibridación del átomo de carbono de sp^2 a sp^3 . Esto interrumpe el movimiento deslocalizado de los electrones π en el grafeno, creándose “islas” con propiedades conductoras (nube π) e “islas” con propiedades aislantes. Este proceso de rehibridización de los carbonos unidos a los hidrógenos, saca a ese átomo de carbono del sistema conjugado π ; o como ha señalado van den Brink⁶², saca a ese átomo de carbono del “juego electrónico”.

Pero, mientras algunos piensan que depende del efecto del sustrato, otros insisten en señalar que se debe únicamente a un problema de confinamiento cuántico, por las irregularidades del material (terrazas y bordes), lo que explicaría la dependencia entre el *gap*, la geometría y las dimensiones del material, por ejemplo, en las nanoestructuras. En realidad, aunque este efecto parece ser multifactorial, la hipótesis del efecto del sustrato gana cada vez más aceptación⁶².

Una aplicación del grafeno bicapa en este momento consiste en utilizar su capacidad para absorber moléculas de gas de la atmósfera como sensores químicos; dependiendo de si la transferencia de carga va en la dirección adsorbato \rightarrow adsorbentes o por el contrario

adsorbente → adsorbato, se generarán nuevos estados electrónicos o huecos que definirán los cambios en la resistividad. Como ya se ha señalado, las mediciones de intensidad de la señal permiten determinar con exactitud, las concentraciones de las sustancias adsorbidas y poder así detectarlas o controlar los niveles de las mismas presentes, que es esencialmente la base del funcionamiento del sensor químico.

3.2 Química Teórica y Computacional⁶³

La aplicación del formalismo de la Mecánica Cuántica al cálculo de la estructura electrónica de sistemas moleculares y la predicción de propiedades, reactividades y mecanismos de reacción, constituye la Química Cuántica. La influencia de la química cuántica se manifiesta en todas las ramas de la química; los fisicoquímicos la utilizan para calcular (conjuntamente con el formalismo de la mecánica estadística), propiedades termodinámicas, como la energía libre, la entropía y la capacidad calorífica de los gases; además, los cálculos permiten interpretar los espectros moleculares, caracterizar la estructura de las sustancias, determinando longitudes de enlace y ángulos de enlace, determinar momentos dipolares, barreras de rotación interna, diferencias de energía entre isómeros conformacionales, la magnitud de fuerzas intermoleculares como los enlaces de hidrógeno y finalmente, encontrar estados de transición, derivando de estos últimos, constantes de rapidez; por otra parte, estos cálculos pueden efectuarse considerando sólidos, cúmulos o moléculas y estas últimas pueden efectuarse tanto en fase sólida como en disolución.

El término Química Teórica y Computacional, es un término más general, que aplica herramientas esencialmente teóricas, de la cual la química cuántica forma parte, en forma integrada y con la ayuda de herramientas computacionales. Otros métodos teóricos que se incluyen son los métodos de dinámica molecular.

Mediante el desarrollo de ésta rama de la investigación, que integra la Física, la Química, la Biología y la Matemática, hoy día se dispone de algoritmos que son programados en diversos lenguajes, y tan originales paquetes computacionales que han sido combinados con interfaces gráficas, lo cual hacen más emocionante la actividad de investigación a nivel de los átomos y las moléculas.

3.2.1. Ecuación de Schrödinger para moléculas

A través de 5 postulados, la mecánica cuántica presenta un formalismo que permite determinar la estructura electrónica de átomos y moléculas. Este formalismo está basado en la ecuación de Schrödinger:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

La mecánica cuántica describe el estado de un sistema dependiente de las coordenadas y el tiempo, usando la función de onda $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$, para el estudio de propiedades y reactividades en química, el tiempo no es una variable a considerar ya que en estos casos se trabaja en el estado basal, por lo que se utilizan las ecuaciones en su forma independiente del tiempo.

Con los límites apropiados, la ecuación de Schrödinger queda de la siguiente forma:

$$\hat{H}\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = E\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (2)$$

De particular importancia en la ecuación (2), es el operador energía \hat{H} , llamado operador hamiltoniano, el cual está formado por términos de energía cinética de los electrones y energía potencial, estos últimos, para describir las interacciones electrón-electrón y electrón-núcleo.

El hamiltoniano para un sistema de M núcleos y N electrones en unidades atómicas, se escribe de la forma siguiente forma:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^M \nabla_{\alpha}^2 - \frac{1}{2}\sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{r_{\alpha\beta}} \quad (3a)$$

Dónde:

- ∇_i^2 , representa las segundas derivadas ($\partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$) respecto a las coordenadas del α -ésimo electrón y ∇_{α}^2 se relaciona con los núcleos.
- $r_{i\alpha}$ es el vector de posición del i -ésimo electrón, respecto del α -ésimo núcleo y r_{ij} determina la distancia entre los electrones i -ésimo y j -ésimo.
- $r_{\alpha\beta}$ es la distancia entre los núcleos α -ésimo y β -ésimo, cuyas cargas nucleares son Z_{α} y Z_{β} respectivamente.

Nótese que en la ecuación (3a), en los dos últimos términos, las sumas corren sobre todos los pares no repetidos, para no contar doble las interacciones electrón-electrón y núcleo-núcleo.

Además, se puede demostrar que el primer término es despreciable frente al segundo y que el último por ser de naturaleza clásica puede ser evaluado de forma independiente; considerando además que los cálculos moleculares se realizan para posiciones fijas de los núcleos, el quinto término (V_{NN}) es una constante y se puede evaluar de forma independiente. Por tanto, el operador hamiltoniano electrónico quedaría:

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (3b)$$

A partir del hamiltoniano (3b) se obtiene la energía electrónica $E_{el}(\mathbf{R})$ y añadiendo la energía de interacción núcleo – núcleo V_{NN} se obtiene la energía potencial del sistema, $U(\mathbf{R})$:

$$U(\mathbf{R}) = E_{el}(\mathbf{R}) + V_{NN} \quad (4)$$

La presencia de términos bielectrónicos en ecuación (3B), no permite resolver la ecuación de Schrödinger de manera exacta, por lo que es necesario usar aproximaciones. Una de estas aproximaciones es el Método Variacional, el cual a su vez se basa en la existencia del Principio Variacional.

3.2.2 Método Variacional para resolver la ecuación de Schrödinger

El Método Variacional se desarrolla a partir del Teorema Variacional, el cual enuncia que:

Dado un sistema cuyo operador hamiltoniano \hat{H} es independiente del tiempo, y cuyo valor propio de la energía más bajo es E_0 , si Ψ es cualquier función dependiente de las coordenadas del sistema, normalizada, que satisface las condiciones límite del sistema entonces:

$$\int \Psi^* \hat{H} \Psi dV \geq E_0 \quad (5)$$

Donde Ψ se llama *función de prueba* y E_0 es la energía exacta del sistema en el estado fundamental. Para poder satisfacer las condiciones límites del sistema, esta integral se extiende en todo el espacio atómico o molecular.

De acuerdo con el Teorema Variacional, si disponemos de una función de prueba con parámetros ajustables, cuyos valores deben hacer mínima la energía, podremos encontrar, mediante un proceso iterativo de minimización, un valor de energía y una función muy cercanos al valor exacto.

La función de prueba Ψ expandida como combinación lineal de las funciones atómicas ϕ_i es:

$$\psi = \sum_i C_i \phi_i \quad (6)$$

Y tendremos entonces que:

$$E(\psi) = \sum_{ij} C_i^* C_j \int \phi_i^* \hat{H} \phi_j dV_0$$

Se asumimos que las funciones ϕ_i son funciones ortonormales y propias del operador \hat{H} , entonces:

$$E(\psi) = \sum_{ij} C_i^* C_j E_0 \int \phi_i^* \hat{H} \phi_j dV_0$$

$$E(\psi) = \sum_{ij} C_i^* C_j E_0 S_{ij}$$

Y dado que la función está normalizada, si $i = j$, entonces $\delta_{ij} = 1$ y obtendremos que,

$$E(\psi) = \sum_{ij} C_i^* C_j E_0$$

De donde,

$$E(\psi) \geq E_0 \quad (7)$$

Es decir, la energía de cualquier función de onda aproximada siempre será mayor que E_0 . Por tanto, cualquier variación de la función de prueba respecto a los parámetros C_j , darán un valor de energía más bajo, y por tanto, más próximo al valor exacto.

3.2.3 Ecuaciones de Hartree-Fock-Roothaan

Un procedimiento sistemático de obtener las soluciones de E_i y Ψ mejoradas fue introducido por Hartree en 1928 para sistemas atómicos, conocido como el método del campo autoconsistente.

Si consideramos que \hat{h}_i es un operador unieletrónico que incluye los términos energía cinética y de interacción electrón-núcleo, entonces la sumatoria $\sum_i \hat{h}_i$ se extendería sobre los i electrones de un sistema de n -electrones; por otra parte, reformulamos al

término de interacción electrón-electrón, considerándolo como una especie de potencial repulsivo entre el electrón i y los $(n-1)$ electrones promedio:

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_i \hat{h}_i + \sum_j \sum_{i>j} V_{eff}^{\wedge} \quad (8)$$

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} V_{eff}^{\wedge} = \frac{\sigma}{r_{ij}}$$

Donde σ se relaciona con la carga nuclear de los $n-1$ electrones logran apantallar al electrón i . Nótese que el operador hamiltoniano en (8) se reduce a una suma de operadores monoeléctricos; cada electrón se mueve en un campo eléctrico estático generado por los núcleos y los $n-1$ electrones. Hemos obtenido un operador separable, aunque correspondiente a un sistema “no interactuante”, en el sentido de que cada electrón “ve” simplemente el potencial con el que interactúa como un promedio y no como un efecto instantáneo. Por otra parte, la sumatoria $\sum_i \hat{h}_i$ dará el valor propio de la energía del hamiltoniano “no interactuante”; además, en la energía obtenida, se está contando doble el término de repulsión electrón-electrón, para lo cual se realiza una corrección directa restando el mismo término multiplicado por $1/2$, quedando la siguiente expresión,

$$E = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \iint \frac{[\psi_i]^2 [\psi_j]^2}{r_{ij}} dr_i dr_j$$

La solución de la ecuación diferencial (1) para \hat{h}_i permitirá evaluar una serie nueva de coeficientes y por tanto, de funciones y de valores de σ_i , diferentes de los que se tenían en la función inicial de prueba, lo que originará un nuevo hamiltoniano \hat{h}_i . El proceso se repite hasta obtener la mejor serie de valores propios, siendo cada repetición una *iteración*; cuando el cambio en la energía electrónica este por debajo de cierto valor umbral, decimos que el conjunto de funciones (orbitales) y energías ha convergido y el sistema es autoconsistente o SCF (SCF: SelfConsistent Field). Los criterios de convergencia deben considerar un buen balance entre exactitud y tiempo.

Teniendo en cuenta el Principio de Antisimetría y el espín del electrón, la función Ψ , para un sistema de n -electrones se puede plantear como determinante de Slater; esto fue sugerido por Fock, por lo que el método pasó a llamarse *método de HartreeFock* (HF). Lo interesante de ésta extensión del método de Hartree es que, a través de la función de onda tipo determinante de Slater, la interacción de cada electrón con el potencial

electrostático de los $n-1$ electrones, incluye *efectos de intercambio* que operan sobre el término de repulsión coulombica.

Posteriormente, en 1951, C. J. Roothaan y G. G. Hall desarrollaron los cálculos HF, utilizando una ecuación algebraica matricial y funciones moleculares escritas como una combinación de un conjunto de funciones de base atómicas; ésta representación, referida a los orbitales de una molécula y donde las funciones de base son orbitales atómicos centrados en los átomos de la misma, se conoce como MO-LCAO (Molecular Orbital Linear Combination of Atomic Orbitals) o en español, Orbitales Moleculares como Combinación Lineal de Orbitales Atómicos (OM-CLOA).

El operador de Fock quedó entonces como:

$$\hat{F}(1) = \hat{h}_i(1) + \sum_{j=1}^{n/2} [2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)] \quad (9)$$

Siendo,

$$\hat{J}_j(1) = \int |\phi_j(2)|^2 \frac{1}{r_{12}} dv_2 \quad \text{Y} \quad \hat{K}_j(1) = \phi_j(1) \int \frac{\phi_j(2)}{r_{12}} dv_2$$

Nótese que el operador de Coulomb $\hat{J}_j(1)$ es la energía potencial de interacción entre el electrón 1 y una nube de electrones con densidad electrónica $|\phi_j(2)|^2$; el factor 2 en la ecuación (9) aparece debido a que hay 2 electrones en cada orbital y el operador $\hat{K}_j(1)$ se deriva del efecto de intercambio; esto es, la propiedad de los electrones de intercambiar sus posiciones, dada a través del determinante de Slater.

Así, considerando que $\hat{F}(1)\phi_i(1) = \varepsilon_i\phi_i(1)$ y que $\phi_i(1)$ es función propia del operador \hat{F} , la aplicación del operador sobre la función Ψ , produce,

$$E_{HF} = 2 \sum_{j=1}^{n/2} [dJ_{ij} - K_{ij}] \quad (10)$$

En su forma matricial, las ecuaciones de Roothaan-Hall quedaron como:

$$\sum_{s=1}^b c_{si} \hat{F} \chi_s = \varepsilon_i \sum_{s=1}^b c_{si} \chi_s \quad (11)$$

Cuya integración da:

$$\sum_{s=1}^b c_{si} (\hat{F}_{rs} - \varepsilon_i S_{rs}) = 0$$

Donde cada uno de los términos representan la matriz de Fock, la de coeficientes, la de integrales de traslape y la matriz diagonal de energías orbitales. Las ecuaciones anteriores, forman una serie de ecuaciones lineales y homogéneas, cuyas raíces dan los valores de energía por un cálculo SCF y una vía matricial: $\mathbf{det}(\mathbf{F}-\epsilon\mathbf{S}) = 0$

Una de las limitaciones de las ecuaciones HF-Roothaan es que en la realidad, los electrones no están exactamente moviéndose dentro de una distribución estadística de carga, sino que interaccionan uno con otro instantáneamente y *acomodan constantemente sus posiciones para minimizar la energía del sistema* (efecto denominado correlación electrónica), además intercambian constantemente sus posiciones; estas interacciones electrón - electrón, generan un tipo de movimiento en el que los electrones *a la vez que se repelen mutuamente, correlacionan sus movimientos para evitar estar próximos, e intercambian sus posiciones constantemente*. Este efecto no tiene análogo clásico y debe ser descrito dentro del hamiltoniano, por lo que se requirieron de otros métodos más allá *Hartree-Fock-Roothaan*.

3.2.4 Teoría de Funcionales de la Densidad (TFD)

El método del funcional de la densidad DFT es una alternativa apropiada para el tratamiento de los sistemas atómicos o moleculares. El método del DFT no intenta calcular la función de onda molecular, sino que parte de la densidad de probabilidad electrónica molecular, $\rho(x, y, z)$, para calcular la energía electrónica molecular.

La idea de expresar la energía en función de la densidad electrónica se remonta a los comienzos de la Mecánica Cuántica con los trabajos de Thomas-Fermi en 1927. Esta posibilidad resulta muy atractiva porque reduce la dimensionalidad y complejidad de un problema de $3N$ variables a otro de solo 3 variables, donde N es el número de electrones del sistema.

Thomas y Fermi propusieron escribir la energía como una suma de funciones que dependían de la densidad electrónica $\rho(r)$; estas funciones eran la energía cinética, la de interacción electrón-núcleo y la de interacción electrón-electrón; ésta última fue dividida en dos contribuciones: la contribución coulombica (J) y la de intercambio (K). Las contribuciones electrón-núcleo y coulombica fueron representadas como distribuciones de cargas clásicas; sin embargo, el modelo utilizado para describir la energía cinética (el

gas uniforme de electrones), pudo describir el movimiento deslocalizado de los electrones de valencia en los metales, pero no pudo describir los enlaces químicos. En este escenario, surge en los años 60's los teoremas de Hohenberg y Kohn.

3.2.4.1 Primer Teorema de Hohenberg- Kohn

En 1964, Pierre Hohenberg y Walter Kohn probaron que para moléculas con un estado fundamental no degenerado, la energía molecular de ese estado fundamental, la función de onda y todas las demás propiedades electrónicas son un funcional de la densidad electrónica $\rho_0(x, y, z)$ en el estado fundamental⁶⁴. Así, la energía electrónica del estado fundamental E_0 es un funcional de ρ_0 , lo cual representamos como: $E_0 = E_0[\rho_0]$.

La teoría del funcional de la densidad (DFT) intenta calcular E_0 y otras propiedades moleculares del estado fundamental a partir de la densidad electrónica del estado fundamental. En su demostración, establecieron como resultado que:

- La función de onda en el estado fundamental de una molécula de n -electrones, es una función propia del hamiltoniano electrónico formulado anteriormente por la ecuación (3b).
- La ecuación del funcional de la densidad se resuelve para posiciones fijas de los núcleos y por tanto, las coordenadas nucleares no son variables.

El término interacción electrón - núcleo es denominada *potencial externo*, $v(r_i)$ y puede reescribirse el hamiltoniano como:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n v(r_i) + \sum_j \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (13)$$

$$v(r_i) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}}$$

El potencial externo actúa sobre el electrón i , ya que está producido por las cargas externas al sistema de electrones, las relativas a los núcleos. De ésta forma, para sistemas con un estado fundamental no degenerado, la densidad electrónica en el estado fundamental $\rho_0(r)$ determina el potencial externo y el número de electrones. Por tanto, la función de onda y la energía, están determinadas por la densidad electrónica del estado fundamental.

La energía electrónica del estado fundamental E_0 es, al ser un funcional de la función $\rho_0(r)$, se escribe como $E_0 = E_v[\rho_0]$, donde el subíndice v enfatiza la dependencia de E_0 del potencial externo, el cual cambia de una molécula a otra; de esta forma, podemos formular:

$$E_0 = E[\rho_0] = \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0] + \bar{V}_{ext}[\rho_0]dr \quad (14)$$

Sin embargo, los funcionales $\bar{T}[\rho_0]$ y $\bar{V}_{ee}[\rho_0]$ son desconocidos e independientes del potencial externo, por lo que debe encontrarse, en primer lugar, un procedimiento para encontrar su forma explícita y poderlos evaluar; y en segundo lugar un algoritmo para determinar la energía a partir de la ecuación (14).

3.2.4.2 Teorema Variacional de Hohenberg- Kohn

En un segundo teorema, Hohenberg-Kohn demostraron que la verdadera densidad electrónica del estado fundamental, minimiza el funcional energía, de la misma forma en que, como ya se explicó en la sección 3.4.2, la función de onda minimiza la integral variacional. Dado el funcional variacional de la energía y una densidad electrónica de prueba ρ_{pr} :

$$\frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = 0$$

$$E_{var}[\rho_{pr}] = \bar{T}[\rho_{pr}] + \bar{V}_{ee}[\rho_{pr}] + \int \rho_{pr} v(r)dr$$

$$\text{Entonces, } E_{var}[\rho_{pr}] \geq E_{var}[\rho_0] = E_0 \quad (15)$$

3.2.4.3 El método de Kohn-Sham

En 1965, Kohn y Sham idearon un método práctico para obtener ρ_0 y para obtener E_0 a partir de ρ_0 , considerando la existencia de un funcional desconocido que debía aproximarse⁶⁵. El método de Kohn – Sham (KS) utiliza un sistema de referencia ficticio de *n-electrones* no interactuantes que experimentan la misma energía potencial $v_s(r_i)$ y cuya densidad electrónica en el estado fundamental $\rho_s(r)$, es igual a la exacta, $\rho_0(r)$. Los primeros dos términos en la ecuación (14), son independientes del sistema y por tanto, funcionales universales; sin embargo, no todos son conocidos, por ejemplo,

$$\bar{V}_{ee}[\rho_0] = J[\rho_0] + E_{ncl}[\rho_0] \quad (16)$$

En la ecuación (16), el primer término es el de interacción coulombica y el segundo incluye términos electrón-electrón no clásico (ncl) que ya hemos mencionado anteriormente: el intercambio y la correlación electrónica; además se incluye un término llamado autointeracción (*selfinteraction error*, SIE) que corrige una contribución debida a la interacción de un electrón con él mismo presente en el término de repulsión

electrónica. Por otra parte, la energía cinética, $\bar{T}[\rho_o]$ se desdobla en dos contribuciones: no interactuante e interactuante; la primera, correspondiente sistemas no interactuantes ($T_s[\rho_o]$) puede conocerse, pero desconocemos la correspondiente a la parte interactuante; por tanto, la diferencia ($T[\rho_o] - T_s[\rho_o]$) será el funcional desconocido de la energía cinética que corresponde a la contribución interactuante; ambos términos son agrupados bajo un potencial o funcional llamado de intercambio y correlación (V_{XC}):

$$V_{XC} = (T[\rho_o] - T_s[\rho_o]) + E_{ncl}[\rho_o] \quad (17)$$

Una vez obtenido el funcional de la energía en una forma desglosada, en lo que se conoce como las ecuaciones de Kohn y Sham, éstas pueden resolverse iterativa y variacionalmente con base en el segundo teorema de Hohenberg y Kohn:

$$E[\rho_o] = T_s[\rho_o] + J[\rho_o] + \bar{V}_{ext}[\rho_o] + E_{XC}[\rho_o] \quad (18)$$

Por otra parte, si definimos $\epsilon_{XC}(r)$ como la energía de intercambio y correlación por electrón, una aproximación a $E_{XC}[\rho]$ vendría dada por la integral:

Y es precisamente $\epsilon_{XC}(r)$ es $E_{XC} = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}(\mathbf{r})$ el funcional desconocido y que debe ser encontrado. En los últimos 50 años han aparecido cerca de un centenar de funcionales, por lo que debe escogerse el adecuado, en función de las características del sistema molecular y del tipo de estudio que se va a realizar; para ello se pueden realizar algunos cálculos de prueba o referenciar otros trabajos de validación reportados. Veamos algunos de estos funcionales.

3.2.4.4 La aproximación densidad local (LDA) y de densidad de espín local (LSDA)

En cada punto de una molécula o sólido existe una densidad electrónica definida; cuando la densidad del sistema varía de modo extremadamente lento con la posición y cuando tenemos un sistema de capa cerrada (no hay electrones desapareados), se puede suponer que un electrón en un punto, experimenta la misma respuesta a muchos cuerpos por los electrones que lo rodean; como si la densidad de estos electrones circundantes tuviera el mismo valor en el espacio que en el punto del electrón de referencia. En este caso, la ecuación del funcional depende exclusivamente de la densidad electrónica $\rho(r)$ y da buenos resultados trabajar con un funcional de intercambio y correlación ($E_{XC}[\rho(r)]$) local.

A pesar de que ρ en una molécula no es una función de la posición que varíe suavemente, el LSDA trabaja bien para calcular geometrías de equilibrio molecular, frecuencias vibracionales y momentos dipolares, incluso de compuestos conteniendo metales de transición. Sin embargo en sistemas moleculares puede sobrestimar las energías de enlace.

3.2.4.5 Funcionales de gradiente generalizado GGA y meta-GGA

A fin de mejorar los resultados en moléculas, en la década de los 80, se propusieron otros funcionales que aportan más información acerca de la variación de la densidad electrónica con la posición; para ello se incluyeron en la ecuación de estos funcionales, términos relacionados con el gradiente de la densidad; de ésta forma:

$$E_{XC}[\rho(r), \nabla\rho(r)]$$

Algunos funcionales de intercambio de gradiente corregido, muy empleados son el funcional de Perdew y Wang de 1986, designado como PW86, el funcional de Becke de 1988, denotado como B88, y el funcional de Perdew y Wang 1991 (PW91). Ninguno de ellos tiene parámetros empíricos, lo cual los hace confiables.

Los funcionales de gradiente corregido dan no solo buenas geometrías de equilibrio, frecuencias vibraciones y momentos dipolares, si no también energías de atomización moleculares precisas. Particularmente, en este trabajo fue utilizado el funcional de PW91.

Finalmente, tenemos los funcionales meta-GGA que adicionan además, correcciones a la energía cinética (τ) y pudiendo incluir laplacianos ($\nabla^2\rho$): $E_{XC}[\rho(r), \nabla\rho(r), \nabla^2\rho(r), \tau]$

Otra estrategia que se ha seguido para obtener funcionales ha sido la de combinar en una misma ecuación, contribuciones de correlación obtenidas con un tipo de funcional, con porcentajes de contribuciones de intercambio de otro tipo funcional y con resultados obtenidos de los cálculos HF; estos son los funcionales híbridos:

$$E_{XC}[\rho(r), \nabla\rho(r), \nabla^2\rho(r), \tau, E_X^{HF}]$$

3.2.5 Funciones base

El éxito de los cálculos en los métodos mecanocuánticos, también dependen de la elección adecuada de la función base χ_r , que expresan a los OM, como ya se señaló anteriormente, como combinación lineal de una base de funciones atómicas.

En moléculas diatómicas, las funciones base tomadas como orbitales atómicos generan OM que se puede representar como una combinación lineal de uno o más orbitales de tipo Slater (STO). Pero en moléculas poliatómicas la presencia de más de dos átomos, trabajar con este tipo de funciones, causa problemas en la evaluación de las integrales debido al tiempo de cálculo consumido, elevando el costo de cómputo.

Alrededor de 1950, Boys, propuso usar funciones tipo Gaussiana (GTO) en los orbitales atómicos en lugar de los STO originalmente propuestos por Slater, y así optimizar el tiempo de evaluación de las integrales moleculares. Una gaussiana cartesiana centrada en el átomo b se define como:

$$g_{ijk} = Nx_b^i y_b^j z_b^k e^{-\alpha r^2} \quad (25)$$

Donde i, j y k son enteros no negativos, α es un exponente orbital positivo, y $x_b, y_b, y z_b$ son coordenadas cartesianas con el origen en el núcleo b . La constante de normalización gaussiana cartesiana es:

$$N = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} \left[\frac{(8\alpha)^{i+j+k} i! j! k!}{(2i)!(2j)!(2k)!}\right]^{1/2} \quad (26)$$

Las funciones tipo gaussianas se pueden clasificar en *tipo s*, cuando $i + j + k = 0$; *tipo p* cuando $i + j + k = 1$ y *tipo d* cuando $i + j + k = 2$. Dentro de las *tipo d*, se tienen seis con los factores $x_b^2, y_b^2, z_b^2, x_b y_b, x_b z_b$ y $y_b z_b$, con las que se pueden formar combinaciones lineales y obtener los cinco OA *3d*. De forma similar hay diez gaussianas *tipo f* que pueden combinarse y obtener el comportamiento angular de los siete OA *4f*.

Para representar precisamente un OA, debemos usar una combinación lineal de varias gaussianas. La base mínima consta de un STO para cada OA de capa interna y de capa de valencia de cada átomo. La base doble zeta (DZ) sustituye cada STO de una base mínima por dos STO que difieren en sus exponentes orbitales, lo que da mejoras importantes. Ya que cada función base χ_r en la combinación lineal tiene sus coeficientes variacionales determinados independientemente, los cuales constituyen los parámetros variacionales en el algoritmo variacional, en una función de onda con una base doble

zeta, el número de estos parámetros, será dos veces los de la función de onda en una base mínima. Para la base triple zeta (TZ) se reemplaza cada STO de una base mínima por tres STO que difieren en sus exponentes orbitales.

La base de valencia desdoblada (SV) usa dos o más STO para cada OA de valencia y un STO para cada OA de capa interna (core). Es mínima para los OA de capa interna y doble o triple zeta para cada OA de valencia. De acuerdo al número de STO empleados para cada OA de valencia, la serie de valencia desdoblada se denomina doble Z de valencia (VDZ), triple zeta de valencia (VTZ) y así sucesivamente.

En una base polarizada, se añaden STO a las funciones bases; estas STO tienen números cuánticos mayores que el ℓ máximo de la capa de valencia del estado fundamental del átomo, lo que permite la polarización de los OA; es decir, los OA se distorsionan en su forma y tiene sus centros de carga desplazados lo cual describe mejor las regiones de probabilidad en las moléculas.

Las funciones tipo gaussianas que se obtienen de la combinación lineal de otras gaussianas, g_u , llamadas primitivas, se denominan gaussianas contraídas (CGTF) y se formulan por la expresión: $\chi_r = \sum_u d_{ur} g_u$. En la ecuación anterior, g_u son las gaussianas cartesianas normalizadas o primitivas centradas en el mismo átomo y con los mismos valores i, j, k que las otras, pero diferentes α . d_{ur} son los coeficientes de contracción, unas constantes que se mantiene fijas durante el cálculo. Las CGTF reducen el número de coeficientes variacionales a determinar, ahorrando tiempo de cálculo con poca pérdida de precisión si los coeficientes de contracción d_{ur} se eligen bien.

La clasificación de las bases CGTF es la misma que para las bases STO, reemplazando STO por CGTF en cada definición. En nuestra investigación se trabajó con la función 6-31G (d)

- 6-31G: Cada electrón de la capa interna se describe con una combinación lineal de 6 gaussianas contraídas y cada electrón de la capa de valencia se describe con dos funciones, una interna formada por gaussianas primitivas y una externa con una gaussiana primitiva.
- 6-31G* o 6-31Gd: Añade a la serie 6-31G seis funciones de polarización gaussianas cartesianas tipo d a cada uno de los átomos desde el Li hasta el Ca, y diez funciones de polarización gaussianas cartesianas tipo f para cada uno de los átomos desde el Sc hasta el Zn.

Mientras más extensa es la función, mejor quedará descrito el sistema molecular; sin embargo, al efectuar la selección, se debe analizar simultáneamente nivel de exactitud versus tiempo de cómputo, dado el tamaño del sistema molecular.

CAPÍTULO 4

DETALLES COMPUTACIONALES Y METODOLOGÍA

Todos los cálculos se realizaron con el paquete Gaussian09⁶⁶ instalado en el clúster *MIZTLI*; este es un Clúster Platform *HP*, una supercomputadora con una capacidad de procesamiento de 118 TFlop/s, lo que equivale a 118 billones de operaciones aritméticas por segundo. Cuenta con 5,312 núcleos de procesamiento Intel E5-2670, 16 tarjetas NVIDIA m2090, una memoria RAM total de 15,000 Gbytes y un sistema de almacenamiento masivo de 750 Terabytes⁶⁷, ésta arquitectura permite además, que el programa corra en paralelo, lo cual disminuye considerablemente los tiempos de cálculo respecto a una *PC*. Por otra parte, el Gaussian09 es un paquete computacional que permite realizar cálculos de Química Cuántica en varios niveles de teoría; en nuestro trabajo se utilizó el formalismo de la Teoría de Funcionales de la Densidad, cuyo fundamento conceptual fue expuesto en la sección 3.2.4.

Para determinar la combinación del funcional y base a utilizar, se realizó una validación en la cual fueron empleadas estructuras de grafeno *tipo coroneno* prístino y dopado, mediante la sustitución de un carbono por un nitrógeno o por un boro. Como veremos más adelante, éstas son estructuras representativas de los sistemas estudiados en este trabajo, por lo que el análisis de los resultados obtenidos, permitió escoger la mejor opción de funcional y serie base que conjugara exactitud y costo computacional.

Los cálculos fueron realizados por el método de *cúmulo finito*^{68 77}. Como sabemos, el grafeno es un sólido y por tanto tiene una celda unitaria que se repite infinitamente en el espacio bidimensional, generando hojas o láminas que pueden disponerse en forma de monocapa o n-capas⁶⁹. En el método de cúmulo finito, se selecciona un *cúmulo*, es decir, un fragmento de la estructura extendida en estudio, que contenga toda la información acerca de ésta, y se trata como una molécula, por lo que el formalismo empleado corresponde al de sistemas moleculares. En el caso del grafeno, el fragmento seleccionado fue una estructura *tipo coroneno*, un hidrocarburo aromático policíclico de fórmula $C_{24}H_{12}$, compuesto de anillos aromáticos tipo benceno, como se muestra en la figura 2. Esta estructura ha sido utilizada por varios autores, como referencia de una hoja de grafeno, para estudiar estructuras de grafeno tipo CSi ^{70,71}, CGe ⁷², óxido de grafeno⁷³ y BN ⁷⁴; además se han estudiado procesos de adsorción de hidrógeno atómico⁷⁵ y molecular⁷⁶ sobre una hoja de grafeno prístino y también de la molécula de agua sobre

una hoja de grafeno tipo BN⁷⁷ y no de carbonos. El cúmulo de grafeno tipo BN, fue utilizado con éxito por Chigo^{74,77} para el estudio de propiedades electrónicas de hojas de grafeno dopadas con nitrógeno y boro y de hojas *tipo grafeno* de nitruro de boro dopadas con átomos de carbono.

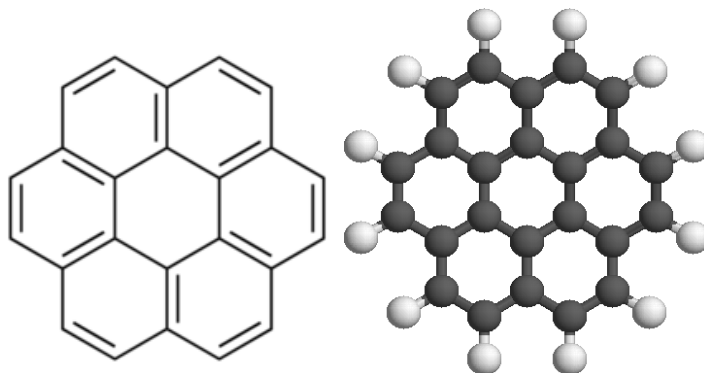


Figura 2. Estructura tipo coroneno: (a) Geometría dibujada⁷⁸; (b) Geometría construida con un visualizador⁷⁹.

El trabajo se dividió en tres etapas:

Etapa 1: validación de la combinación de funcional serie base a utilizar en los cálculos, utilizando cúmulo de grafeno *tipo coroneno* prístino ($C_{24}H_{12}$). Las energías de unión (E_U) (binding energies en inglés), fueron calculadas a partir de las energías obtenidas del proceso de optimización, mediante el concepto de Pauling de enlace químico⁸⁰.

$$E_U = E(C_{24}H_{12}) - 24E(C) - 12E(H) \quad (27)$$

Donde $E(C_{24}H_{12})$ es la energía total para el cúmulo de grafeno *tipo coroneno* prístino y las energías $E(C)$, $E(H)$ son las energías totales del carbono y el hidrógeno respectivamente. Todas las energías son intrínsecamente negativas, por lo que una energía negativa es indicador de que la estructura es estable. También fue utilizado como indicador de validación el GAP (HOMO-LUMO).

Etapa 2: Modelación de las estructuras de grafeno dopadas con boro y/o nitrógeno en diferentes arreglos. Además de las estructuras monosustituidas, también se modelaron estructuras disustituidas con nitrógeno, boro y nitrógeno/boro dispuestos en posiciones orto, meta y para, así como estructuras trisustituidas igualmente con solo átomos de nitrógenos, solo átomos de boro y combinaciones de nitrógeno/boro. En cada caso se determinó la multiplicidad que correspondía, de acuerdo a la combinación C-N-B-H

existente. Igualmente, fueron determinadas, las energías de unión (E_U); la ecuación correspondiente, para un sistema monosustituido con nitrógeno, tomaría la forma:

$$E_U = E(C_{23}NH_{12}) - 23E(C) - E(N) - 12E(H) \quad (28)$$

Esta última ecuación es representativa del cálculo realizado al resto de los sistemas disustituidos y trisustituidos.

Etapa 3: Modelación de la adsorción del CO a la estructura de grafeno tipo coroneno.

Se realizó el acercamiento del CO a la estructura *tipo coroneno* por dos direcciones:

- Sobre un átomo (carbono, nitrógeno o boro, según la estructura y las cargas atómicas de Mulliken).
- Sobre el centro del hexágono central.

Considerando que los cálculos de cargas atómicas fueron únicamente para establecer las posibles posiciones de acercamiento del CO a los átomos del cúmulo de coroneno y no para hacer conclusiones finales sobre reactividades o posiciones más favorecidas, se decidió utilizar las cargas de Mulliken, las cuales aparecen por default en la salida de los cálculos y pueden ser visualizadas de forma muy sencilla y rápida. Como es sabido, las poblaciones de Mulliken suelen sobrestimar las cargas atómicas, razón por la que se hizo previamente, un estudio comparativo con las cargas de Hirshfeld, para los grafenos monosustituidos en Boro y Nitrógeno; este estudio permitió observar que, salvo en uno o dos átomos las tendencias eran semejantes, razón por la que consideramos adecuado utilizar el esquema de poblaciones de Mulliken en ésta etapa exploratoria. El estudio no se incluye por no considerarlo relevante.

Para todas las estructuras anteriores, se realizó la optimización completa del sistema $C_nN_mB_lH_{12}$ -CO. El cálculo de la energía de adsorción del CO se determinó con la ecuación:

$$E_U = E(C_nN_mB_lH_{12}CO) - E(C_nN_mB_lH_{12}) - E(CO) \quad (29)$$

Donde n , m y l representan el número de átomo de carbono, nitrógeno y boro presentes en la hoja de grafeno *tipo coroneno*. Un valor negativo de la energía de adsorción, permite afirmar que el proceso de adsorción es favorable energéticamente, recordado que todas estas energías son intrínsecamente negativas.

Etapa 4. Evaluación de su uso potencial como sensor.

Se analizó, si algunas de las estructuras consideradas eran potencialmente recomendables como sensor químico del CO; para ello se consideraron los siguientes índices:

- Diferencia entre el $\Delta_{\text{HOMO-LUMO}}$ del sistema con y sin CO adsorbido: $\Delta (\Delta_{\text{HOMO-LUMO}})$.
- Análisis del potencial electrostático del sistema antes y después de adsorbido el CO. Tomando en cuenta que las zonas con densidad de carga negativa se muestran en color rojo y las zonas con densidad de carga positiva en azul, las zonas con densidad de carga intermedia varían de amarillo, naranja, verde, azul cielo, etc.

Con el análisis de estos indicadores, se pudo predecir la mejor combinación de C/N/B que puede ser utilizada para diseñar un sensor químico del CO. Recordemos que estos índices están relacionados con la capacidad del sensor químico para cambiar la distribución de su carga electrónica y sus propiedades eléctricas, por la presencia de una molécula que en este estudio fue el monóxido de carbono (CO); de encontrar cambios en algunos de los indicadores señalados, como ya ha sido explicado, podríamos afirmar que potencialmente, la presencia de CO en el material podría ser detectada a través de una señal eléctrica.

Es importante aclarar, que en nuestra investigación, solo se está reportando la posible aplicación potencial como sensor químico del CO, en algunas de las estructuras analizadas, con base en los indicadores señalados; la construcción del dispositivo no está en el alcance de este trabajo.

CAPITULO 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Validación de la combinación funcional-base

Se realizó la validación del funcional y la base, con ayuda del paquete computacional Gaussian 09 y con base en la Teoría de Funcionales de la Densidad; utilizando el cúmulo de grafeno prístino con estructura *tipo coroneno*, se realizaron las optimizaciones de geometría de acuerdo a las combinaciones de los potenciales Perdew-Wang (PW91PW91), Becke-Perdew-Wang (B3PW91) y Beck-Lee-Yang-Parr (B3LYP) con cuatro funciones bases: 6-31G, 6-31G(d), 6-311G y 6-311G(d).

En la Tabla 1 se presentan los resultados de energías totales y energías de unión para el cúmulo señalado y en la Tabla 2, las energías correspondientes a los orbitales-frontera y el *gap* calculado, el cual se está comparando con el valor reportado por otros autores.

Tabla 1. Energía total y energías de unión total y por átomo

Funcional y base	$E_T(\text{HF})/h$	$E_{\text{UNIÓN}}/h$	$E_{\text{UNIÓN}}/eV$	$E_{\text{UNIÓN}}/eV$ por átomo
PW91PW91/6-31G	-921.3712	-7.7473	-210.82	-5.86
PW91PW91/6-31G(d)	-921.5566	-7.9327	-215.86	-6.00
PW91PW91/6-311G	-921.5449	-7.9210	-215.54	-5.99
PW91PW91/6-311G(d)	-921.7276	-8.1037	-220.51	-6.13
B3PW91/6-31G	-921.3476	-7.7238	-210.18	-5.84
B3PW91/6-31G(d)	-921.5511	-7.9272	-215.71	-5.99
B3PW91/6-311G	-921.5054	-7.8815	-214.47	-5.96
B3PW91/6-311G(d)	-921.7096	-8.0857	-220.02	-6.11
B3LYP/6-31G	-921.6885	-8.0646	-219.45	-6.10
B3LYP/6-31G(d)	-921.8978	-8.2739	-225.15	-6.25
B3LYP/6-311G	-921.8644	-8.2405	-224.24	-6.23
B3LYP/6-311G(d)	-922.0718	-8.4480	-229.88	-6.39
Ref.(79)Coroneno	---	---	---	-6.87
Ref.(80)Hoja de grafeno	---	---	---	-7.46
Ref.(80) Hoja de grafeno	---	---	---	-7.74
Ref.(80)Diamante	---	---	---	-7.50

Los resultados de la Tabla 1, indican que en todos los casos, las funciones polarizadas dan resultados más negativos de energía de unión, siendo la 6-311G(d) la que presenta los valores más negativos; las energías de unión por átomo están alrededor de 6 eV; S. Sanyal y co.⁸¹, utilizando la combinación de base y funcional B3LYP//6-31+G(d,p), obtuvieron una energía de unión de -6.87 eV para el coroneno; para una hoja de grafeno⁸² las energías de unión por átomo están entre 7.46 eV en un cálculo de Monte Carlo y 7.74 eV en un cálculo DFT utilizando el funcional PBE. Finalmente, la Tabla 1 realiza la comparación además con el diamante, observándose que los cúmulos *tipo coroneno*, tienen menor energía de unión por átomo que la hoja de grafeno y entre el grafeno y el diamante esta diferencia es de solo 0.6 eV aproximadamente.

Por tanto, podemos decir que la estructura *tipo coroneno*, presenta una elevada energía de cohesión y estabilidad. Nótese que la hoja de grafeno tiene una energía de cohesión mayor que el diamante, lo que corresponde con las propiedades excepcionales que tiene este material, y de las que ya hablamos anteriormente.

En la Tabla 2 se presentan las energías de los orbitales-frontera y el *gap* (HOMO-LUMO), calculado a partir de estos. Puede observarse que el funcional de intercambio y correlación PW91 dio los menores errores absolutos, respecto del cálculo de Kosugi y co.⁸³. Estos autores, emplearon cálculos basados en la TFD, con aproximación LDA y funcional de intercambio y correlación de Perdew-Zunger; se incluye el método PAW (projector-augmented-wave) implementado todo en el paquete Quantum Material Simulator; este método -según afirman los autores del reporte- “combina la versatilidad del método LAPW⁸⁴ con la simplicidad del método de pseudopotenciales de onda plana tradicional en una forma natural y brinda una exactitud comparable con los métodos LDA más exactos existentes, siendo además eficiente”.

Tabla 2. Resultados del HOMO, LUMO y GAP de las estructuras en unidades eV.

Funcional y base	$E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$	$E_{\text{LUMO}}/\text{eV}$	$\text{GAP}_{(\text{HOMO-LUMO})}/\text{eV}$	Error Absoluto/eV
PW91PW91/6-31G	-4.9836	-2.0626	2.92	0.02
PW91PW91/6-31G(d)	-4.9883	-2.0190	2.97	0.07
PW91PW91/6-311G	-5.2225	-2.2930	2.93	0.03
PW91PW91/6-311G(d)	-5.2315	-2.2786	2.95	0.05
B3PW91/6-31G	-5.6563	-1.4702	4.19	1.29
B3PW91/6-31G(d)	-5.5874	-1.5290	4.06	1.16
B3PW91/6-311G	-5.8190	-1.7053	4.11	1.21
B3PW91/6-311G(d)	-5.7934	-1.7442	4.05	1.15
B3LYP/6-31G	-5.4876	-1.4052	4.08	1.18
B3LYP/6-31G(d)	-5.4500	-1.4131	4.04	1.14
B3LYP/6-311G	-5.7249	-1.6438	4.08	1.18
B3LYP/6-311G(d)	-5.6925	-1.6680	4.02	1.12
Ref. (80) (1 molécula aislada)	----	----	2.90	----

Considerando que uno de los indicadores más importante para nosotros en este trabajo es la diferencia HOMO-LUMO, se seleccionó la mejor combinación de funcional y base con base en este indicador; por otra parte, con el objetivo de optimizar los tiempos de cómputo y considerando que posteriormente, ésta estructura de coroneno prístino será dopada con nitrógeno y boro y sobre ella se adsorberá monóxido de carbono, se seleccionó entre las dos funciones polarizadas, la más económica. De esta forma, la combinación de funcional y base escogido fue el funcional de intercambio y correlación Perdew Wang 91 (PW91)⁸⁵ y la función base 6-31G (d)⁸⁶.

5.2 Estabilidad de los diferentes sistemas nitrógeno/boro-coroneno

Se modelaron cúmulos de grafeno *tipo coroneno*, dopados con boro y/o nitrógeno y para cada uno de ellos, fueron calculadas las energías de unión para así evaluar, la estabilidad de los sistemas explorados. El dopaje fue de tipo sustitucional; es decir, los átomos de nitrógeno y/o boro ocuparon las posiciones originales de un átomo de carbono en el cúmulo prístino. Fueron calculadas estructuras monosustituidas en boro y en nitrógeno, disustituidas con dos átomos de nitrógeno, dos átomos de boro, o con un átomo de boro y otro de nitrógeno en un arreglo orto, meta y para, y trisustituidas con los tres átomos de nitrógeno, los tres átomos de boro, con dos átomos de nitrógeno y uno de boro y con dos átomos de boro y uno de nitrógeno.

La Tabla 3, se muestran las energías totales, energías de unión y energías de unión por átomo de todas las estructuras calculadas y estas han sido ordenadas en orden decreciente de estabilidad. Es necesario indicar que los sistemas de 2B-orto, 2B-para y la trisustituida en nitrógenos, no están, ya que no convergieron. En cada caso se determinó la multiplicidad que correspondía, de acuerdo a la combinación C-N-B-H existente, siempre escogiendo la más baja.

En todos los arreglos estructurales presentados en la Tabla 3 las energías de unión son negativas, lo que indica que son estables; sin embargo, excepto la estructura monosustituida en nitrógeno que presenta una estabilidad comparable a la del coroneno prístino, todos los demás arreglos resultaron ligeramente menos estables. Las energías de unión por átomo más negativas y por tanto más estables, correspondieron en orden de estabilidad a:

- Sistemas monosustituidos ($\Delta(E_{\text{UNIÓN}}) = -0.02$ y 0.09 eV)
- Disustituidos con los átomos de B y N en *orto*, *meta* y *para* ($\Delta(E_{\text{UNIÓN}}) = 0.11$ - 0.15 eV)
- Disustituidos con dos átomos de B en *meta* ($\Delta(E_{\text{UNIÓN}}) = 0.18$ eV)
- Disustituidos con dos átomos de N en *para* y *meta*, trisustituidos con un átomo de nitrógeno y dos átomos de boro (NBB) ($\Delta(E_{\text{UNIÓN}}) = 0.23$ eV)

Tabla 3. Energía de los cúmulos de grafeno *tipo coroneno*, dopados con boro y/o nitrógeno

Cúmulos	E_T/h	$E_{\text{UNIÓN}}/h$	$E_{\text{UNIÓN}}/eV$	$E_{\text{UNIÓN}}/eV$ por átomo	$\Delta(E_{\text{UNIÓN}})/eV$ por átomo(*)
Coroneno-1N	-938.1449325	-7.7817	-216.61	-6.02	-0.02
Coroneno-1B	-908.2512365	-7.8174	-212.72	-5.91	0.09
Coroneno BN-ORTO	-924.9623759	-7.7893	-211.96	-5.89	0.11
Coroneno BN-META	-924.9121391	-7.7391	-210.59	-5.85	0.15
Coroneno BN-PARA	-924.9109886	-7.7379	-210.56	-5.85	0.15
Coroneno 2B-META	-894.9442100	-7.7005	-209.54	-5.82	0.18
Coroneno 2N-PARA	-954.7367420	-7.6344	-207.74	-5.77	0.23
Coroneno NBB	-911.6158482	-7.6329	-207.70	-5.77	0.23
Coroneno 2N-META	-954.7311352	-7.6288	-207.59	-5.77	0.23
Coroneno 2N-ORTO	-954.7085754	-7.6062	-206.98	-5.75	0.25
Coroneno BNN	-941.5056969	-7.5934	-206.63	-5.74	0.26
Coroneno 3B	-881.6360757	-7.5825	-206.33	-5.73	0.27
Coroneno prístino	-921.5562557	-7.9327	-215.86	-6.00	0.00

(*) $\Delta(E_{\text{UNIÓN}}) = E_{\text{UNIÓN}}(\text{coroneno-B/N}) - E_{\text{UNIÓN}}(\text{coroneno-prístino})$

Por último, los menos estables fueron el 2N-disusustituido en orto y los trisustituidos BNN y 3B ($\Delta(E_{\text{UNIÓN}}) = 0.25-0.27$).

En la Figura 3 se muestran las geometrías de las estructuras tipo coroneno monosustituidas en nitrógeno (a) y boro (b) respectivamente, apareciendo la numeración de los átomos, misma que se mantiene en el resto de las estructuras calculadas.

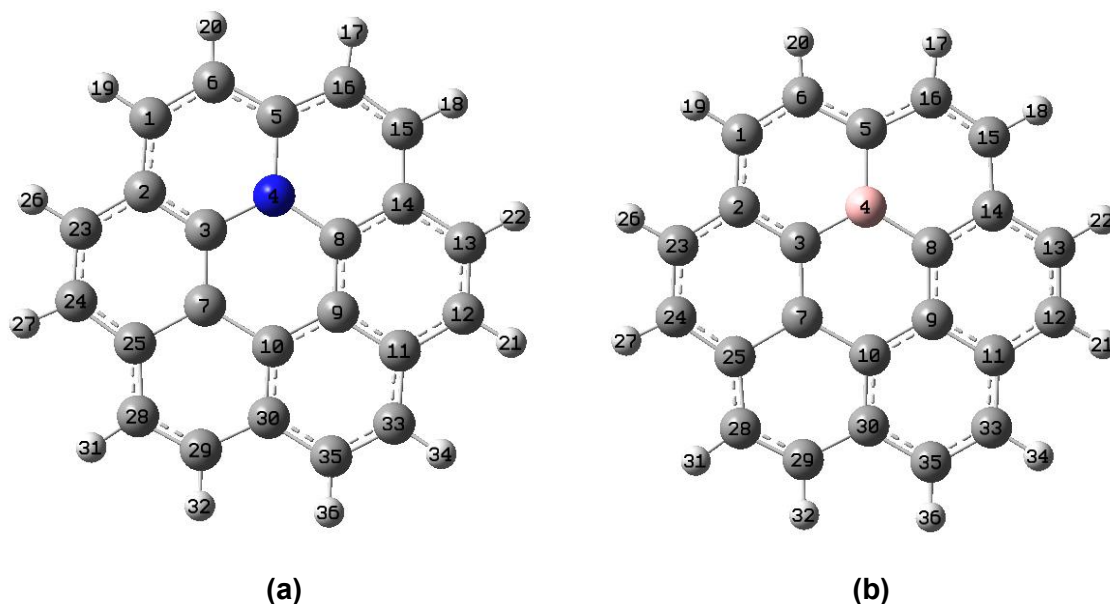


Figura 3. Geometrías optimizadas de las estructuras tipo coroneno monosustituidas en (a) Nitrógeno (átomo color azul) y (b) Boro (átomo color rosa) con la numeración de los átomos.

5.3 Análisis de la distribución de las cargas en los sistemas nitrógeno/boro-coroneno

Una vez optimizadas las estructuras, se realizó un análisis del patrón de distribución de cargas de Mulliken, con el objetivo de explorar las posiciones más favorecidas para la entrada del CO.

Como es conocido, el CO es un ligante con un fuerte carácter electrodonador; es decir, prefiere a enlazarse por medio del carbono a los sitios con densidad de carga positiva, aunque también podría manifestar, bajo ciertas condiciones estructurales, un mecanismo de retrodonación⁸⁷ y aceptar carga.

En la Figura 4, se presenta el diagrama por la Teoría de Orbitales Moleculares de la molécula de CO; como se puede observar, el CO presenta un orbital HOMO de tipo $\sigma(sp)$ y un orbital LUMO de tipo $\pi^*(p)$. Ello favorece fuertemente la donación vía electrones $\sigma(sp)$ desde el HOMO del CO hacia posiciones desactivadas (cargas atómicas positivas y/o cercanas a cero) en el cúmulo de coroneno que estarían en orbitales π^* ; por tanto, los sitios desactivados del grafeno serían los candidatos más fuertes para la adsorción del CO; estos sitios pueden producirse por la presencia del nitrógeno y/o el boro, lo cual analizaremos a continuación. Se espera una interacción de tipo $\sigma(sp) \rightarrow \pi^*(p)$, haciendo probable que el CO adquiera en la mayor parte de los casos, una posición en *a-top* (ni vertical ni horizontal), para favorecer el traslape.

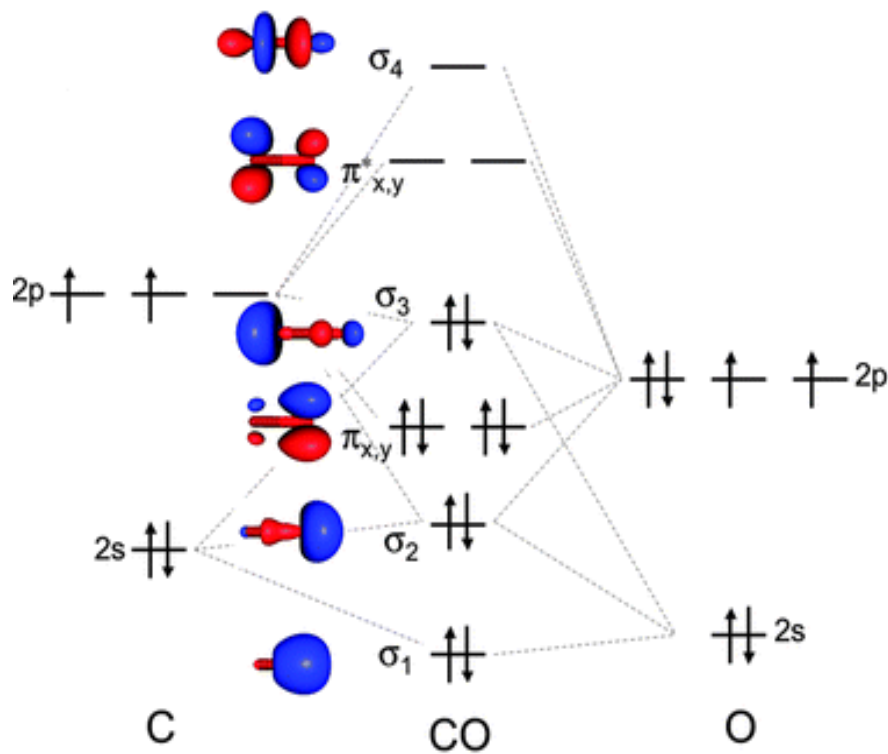


Figura 4: Diagrama de OM de la molécula de CO⁸⁸

5.3.1 Patrón de cargas de las estructuras nitrógeno/boro monosustituidas

La Figura 5 muestra la geometría y cargas de Mulliken de las estructuras tipo coroneno monosustituidas en nitrógeno (a) y boro (b). Nótese que el color verde representa los sitios con densidad de carga positiva y el color rojo los sitios con densidad de carga negativos.

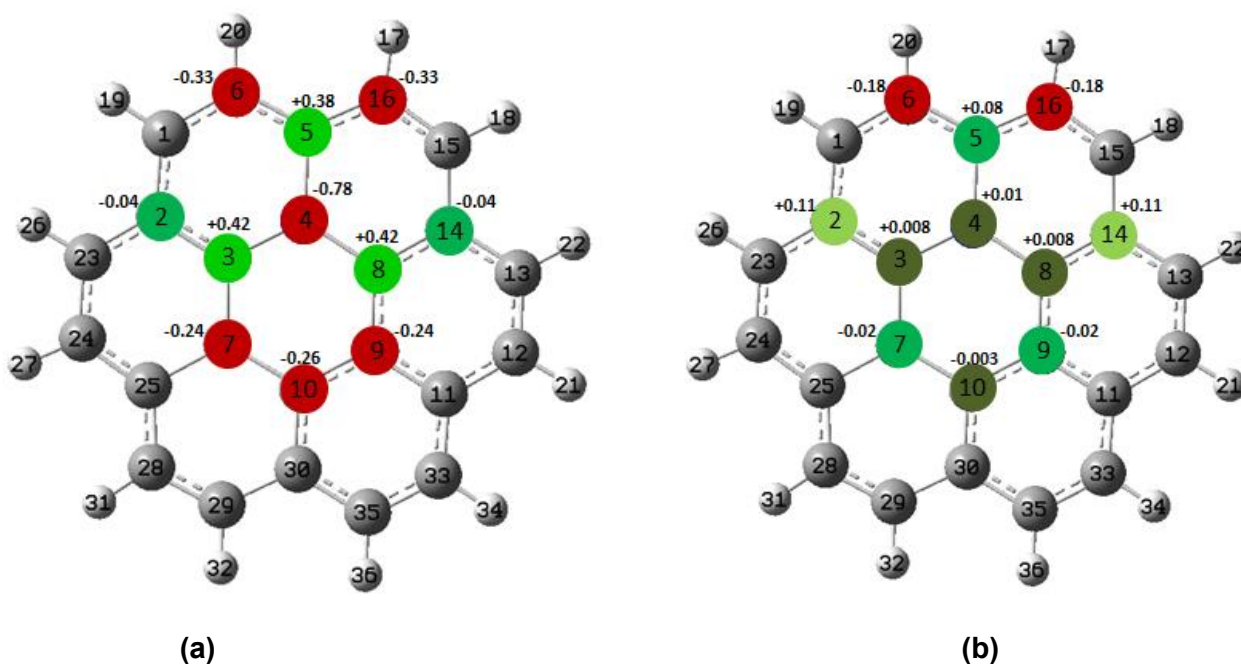


Figura 5. Patrón de cargas de Mulliken de las estructuras tipo coroneno monosustituidas en nitrógeno (a) y boro (b) con la numeración de los átomos.

En la Figura 5a, se muestra la estructura tipo coroneno monosustituida en nitrógeno; la presencia del nitrógeno de elevada electronegatividad, desactiva fuertemente (carga positiva) las posiciones a un enlace (C3, C5 y C8) y activa ligeramente (enriquece con carga negativa) las posiciones a dos enlaces y la posición en *para* al nitrógeno (C7, C9, C10, C6 y C16). Las posiciones a un enlace, serían las más probables para la entrada del CO, ya que como fue señalado, en ésta molécula predomina el carácter electrodonador.

La Figura 5b, presenta la estructura tipo coroneno monosustituida en boro; el boro con carga de +0.01 u.e, desactiva muy ligeramente las posiciones que también están a un enlace (C3, C5 y C8) ($q = +0.08, +0.08$ y $+0.008$ u.e.) y hacia la periferia en mayor medida las posiciones 2 y 14 a dos enlaces ($q = +0.11$ u.e.). Las posiciones C7 y C9 a dos enlaces y C6 y C16 a tres enlaces están ligeramente activas.

La diferencia de electronegatividad en escala de Pauling entre el boro ($\chi = 2.0$) y el nitrógeno ($\chi = 3.0$) produce en el grafeno monosustituido en N, sitios mucho más desactivados que pudieran influir en una mayor energía de adsorción del CO.

Debido a que las siguientes estructuras combinan más de un heteroátomo se presenta el patrón de cargas de la hoja completa de coroneno.

5.3.2 Estructuras nitrógeno/boro disustituidas

En las Tablas 4 (a-d) y 5(a-c), se muestran las estructuras tipo coroneno disustituidas con nitrógenos o boros y con N/B respectivamente. Recordemos que el color verde representa los sitios positivos y el color rojo los sitios negativos.

5.3.2.1 Estructuras tipo coroneno disustituidas con nitrógenos o boros

En la Tabla 4 se observa que las cuatro estructuras presentan hacia la periferia un patrón alternado de posiciones electrodonadoras (activadas en carga negativa y en color rojo) y electroceptoras (desactivadas en carga negativa y en color verde), siendo las posiciones activadas las más externas y unidas a los átomos de hidrógeno; sin embargo, nótese que en el caso de los boros en meta (2B-meta) los sitios activos presentan menos carga negativa (-0.19 u.e.), probablemente por la menor electronegatividad de este.

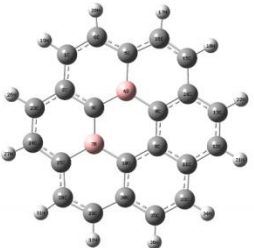
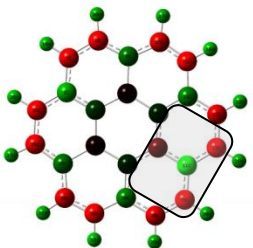
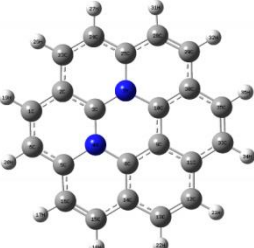
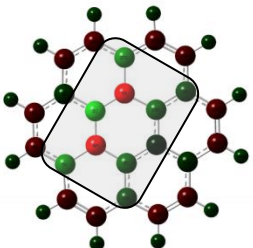
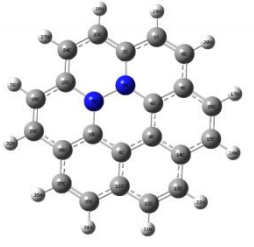
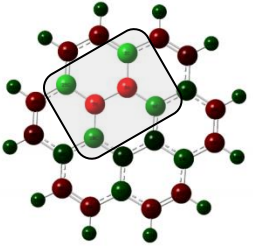
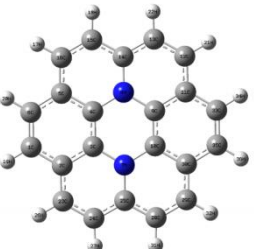
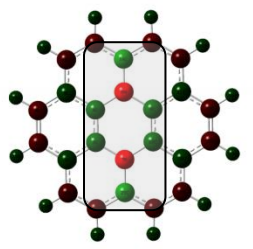
Las posiciones a un enlace del boro en dos sitios están desactivadas, pero la presencia de los dos átomos de boro, ha producido en una posición a dos y tres enlaces de cada uno, un patrón triangular de sitios con mayor activación/desactivación. Este patrón triangular está localizado en las posiciones 9, 11, 12 y 33, el cual ha sido señalado en la tabla. El sitio donde es probable que se adsorba el CO es el que corresponde al C11, con carga de +0.22, pero junto a él está el C9 con carga de -0.22 que podría dificultar o impedir la entrada del CO.

Por su parte, en las estructuras con dos átomos de nitrógeno en posiciones orto, meta y para (2N-meta, 2N-orto y 2N-para) también se observan patrones en la periferia donde los sitios activados y desactivados se alternan, siendo las cargas promedios de -0.21 y + 0.13 (5) u.e. en los tres casos. Por otra parte, alrededor de los átomos de nitrógeno se genera un patrón más localizado hacia el hexágono central en el caso de las estructuras *meta* y *para*. La forma de estos patrones ha sido señalizada en la Tabla 4 b-d, columna 2. En el caso de la especie *orto*, tenemos 4 átomos de carbono involucrados en el patrón localizado alrededor de los átomos de nitrógeno con cargas de +0.42 u.e.(C2 y C5) y +0.32 u.e.(C7 y C8) mientras que en la especie *para* hay involucrados 6 átomos de carbono con cargas de +0.43 u.e.(C5 y C30) y +0.28 u.e.(C3, C7, C8 y C9) y finalmente en la especie *meta*, hay involucrados 7 átomos de carbono con una variabilidad mayor de cargas: +0.58 (C3), +0.38 u.e.(C5 y C25), +0.24 u.e.(C8 y C10) y +0.16u.e.(C14 y C30).

Podemos concluir, que en las estructuras tipo coroneno disustituidas con dos átomos de nitrógeno y 2B-meta, todas las estructuras potencialmente podrían propiciar la adsorción

del CO y la transferencia de carga, ya que hay disponibilidad de sitios desactivados en todo el centro de la hoja.

Tabla 4. Geometrías optimizadas (columna 1), patrón de cargas de Mulliken (columna 2) y posiciones de cargas más relevantes (columna 3), de las estructuras de coroneno disustituidos con dos boros en posición meta (a) y dos nitrógenos en posición meta (b), orto (c) y para (d).

Geometría	Patrón de cargas	Valores de cargas atómicas de Mulliken/u.e.
 <p>(a) 2B-meta</p>		<p>Patrón alterno en periferia (Promedios) Sitios activados: -0.19 Sitios desactivados: +0.13</p> <p>Patrón triangular Sitios activados: -0.22(C12 y C33) y C9 Sitios desactivados: +0.22 (C11)</p>
 <p>(b) 2N-meta</p>		<p>Patrón alterno en periferia (Promedios) Sitios activados: -0.21 Sitios desactivados: +0.13</p> <p>Patrón alrededor del dopaje Sitios activados: --- Desactivados: +0.58, +0.38, +0.24, +0.16 (C3, C5, C25, C8, C10, C14, C30)</p>
 <p>(c) 2N-orto</p>		<p>Patrón alterno en periferia (Promedios) Sitios activados: -0.21 Sitios desactivados: +0.13</p> <p>Patrón alrededor del dopaje Sitios activados: --- Sitio desactivados: +0.42, +0.32 (C2, C5, C7, C8)</p>
 <p>(d) 2N-para</p>		<p>Patrón alterno en periferia (Promedios) Sitios activados: -0.21 Sitios desactivados: +0.15</p> <p>Patrón alrededor del dopaje Sitios Activados: --- Sitio Desactivados: +0.43, +0.28 (C5, C30, C3, C8, C7, C9)</p>

5.3.2.2 Estructuras tipo coroneno disustituidas con un átomo de nitrógeno y un átomo de boro

Las estructuras modeladas correspondieron a un átomo de boro y un átomo de nitrógeno en posiciones *meta*, *orto* y *para*. En todos los casos, se mantiene el patrón alterno de cargas negativas y positivas (sitios activados y desactivados) ya señalado en la sección anterior, con un promedio de -0.20 y +0.13, muy parecido a los casos anteriores.


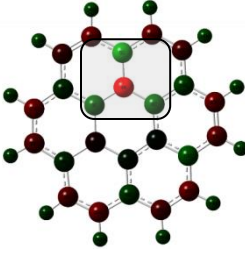
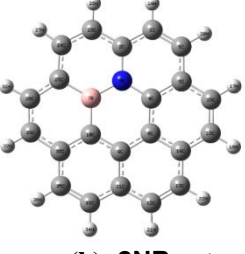
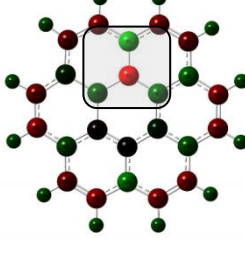
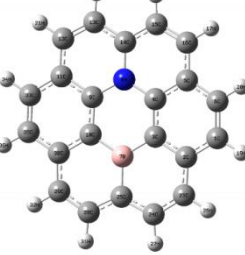
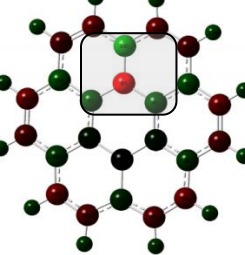
La especie *meta* (2NB-*meta*) presenta una variabilidad ligeramente mayor en las zonas desactivadas del patrón alterno de cargas que se extiende en las zonas más externas de la estructura coroneno; esto se puede relacionar por la posición del boro; las posiciones van desde las más activadas que son las más alejadas del boro, hasta las más cercanas al boro con carga casi cero incluido el propio átomo de boro. Puede observarse de nuevo el patrón triangular más localizado rodeando al átomo de nitrógeno, el cual se señala en la Tabla 5 mediante un cuadro gris. Este patrón señala las mayores cargas positivas que corresponden a 0.40 u.e sobre el **C5** y +0.23 y +0.24 sobre los **C8** y **C3**. Las posiciones alrededor del boro, incluyendo este átomo presentan carga cero.

La especie *orto* (2NB-*orto*) también presenta variabilidad significativa en las zonas desactivadas del patrón alterno de cargas; esto se puede relacionar igualmente por la presencia del boro en posición contigua al nitrógeno, lo cual desactiva altamente al boro (+0.157 u.e.), genera carga cero, en los carbonos C7, C9 y C10 y una posición algo más activada del C30 (+0.21). El patrón triangular más localizado se reduce a dos átomos: el **C5** con carga de +0.36 y el **C3** con carga de +0.19, ambos a un enlace del nitrógeno; el tercero en el patrón es el átomo de boro.

La especie en *para* (2NB-*para*), por estar el boro en la posición más alejada posible, en el patrón alterno de cargas los sitios desactivados no presentan variabilidad. Además, puede identificarse un patrón triangular más localizado rodeando al átomo de nitrógeno, el cual se señala en la Tabla 5 mediante un cuadro gris. Este patrón exhibe las mayores cargas positivas, las cuales corresponden a 0.42 u.e sobre el **C5** y +0.19 sobre los **C3** y **C8**. Las posiciones alrededor del boro, incluyendo este átomo presentan carga cero.

Todas las especies disustituidas con boro y nitrógeno, presentan un patrón de cargas muy semejante: patrón alterno en la periferia y patrón triangular localizado alrededor del átomo de nitrógeno. Las posiciones más desactivadas se localizan contiguas al átomo de nitrógeno y presenta cargas semejantes en todos los casos.

Tabla 5. Geometrías optimizadas (columna 1), patrón de cargas de Mulliken (columna 2) y zonas de cargas más relevantes (columna 3), de las estructuras de coroneno disustituidos con un boro y un nitrógeno en posición meta (a), orto (b) y para (c).

Geometría	Patrón de cargas	Valores de cargas atómicas de Mulliken/u.e.
 <p>(a) 2NB-meta</p>		<p>Patrón alterno en periferia (Promedios) Sitios activados: -0.20 Sitios desactivados: +0.18 a 0.08</p> <p>Patrón alrededor del dopaje Sitios activados: --- Sitio desactivados: +0.40,+0.23(4)</p>
 <p>(b) 2NB-orto</p>		<p>Patrón alterno en periferia (Promedios) Sitios activados: -0.20 Sitios desactivados: +0.17 a 0.05</p> <p>Patrón alrededor del dopaje Sitios activados: --- Sitio desactivados: +0.36,+0.19</p>
 <p>(c) 2NB-para</p>		<p>Patrón alterno en periferia (Promedios) Sitios activados: -0.20 Sitios desactivados: +0.13</p> <p>Patrón alrededor del dopaje Sitios activados: --- Sitio desactivados: +0.42,+0.19</p>

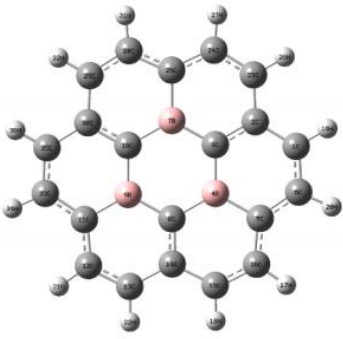
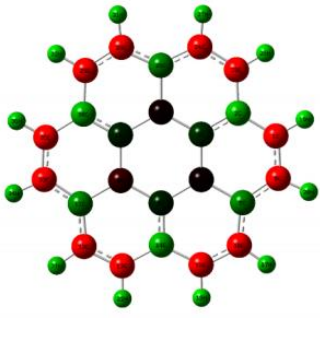
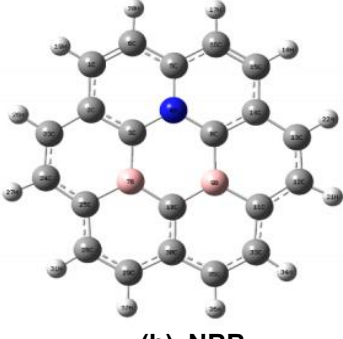
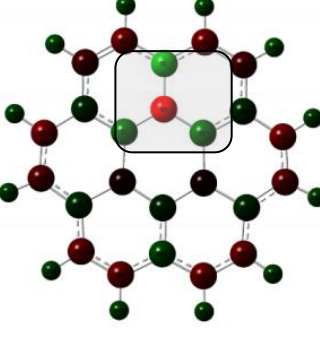
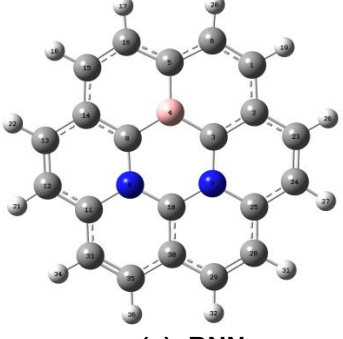
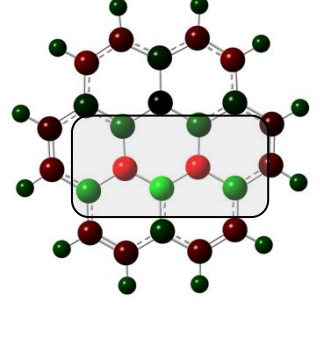
En resumen, podemos decir que estas tres estructuras tienen posibilidades de interactuar con la molécula de CO; mientras la forma *para*, presenta en el patrón localizado alrededor del nitrógeno el sitio más desactivado (+0.42), la formas orto y meta, presentan sitios más desactivados que el cumulo dopado en posición para, en el patrón alterno de la periferia (+0.18 y +0.17) versus +0.13. Hay una sinergia en la combinación N-B, pues la zona de sitios desactivados (C3, C5 y C8), está más localizada, específicamente a un enlace del nitrógeno.

5.3.3 Estructuras B/N trisustituidas

En la tabla 6 (a-d) se muestran las estructuras tipo coroneno trisustituidas con boro (BBB), dos boros un nitrógeno (NBB) y dos nitrógenos un boro (BNN). Las tres estructuras presentan el patrón de cargas alternos en la periferia, pero en la estructura trisustituida con boros los sitios presentan la mayor activación/desactivación, al igual que ocurrió en la

estructura disustituida con dos boros quedando en este caso los carbonos del hexágono central prácticamente neutros (+0.02 y +0.03).

Tabla 6. Geometrías optimizadas (columna 1), patrón de cargas de Mulliken (columna 2) y zonas de cargas más relevantes (columna 3), de las estructuras de coroneno trisustituidos en boro (a), con dos boros y un nitrógeno (b) y con dos nitrógenos y un boro (c).

Geometría	Patrón de cargas	Valores de cargas atómicas de Mulliken/u.e.
 <p>(a) 3B</p>		<p>Patrón alterno en periferia (Promedios) Sitios activados: -0.19 Sitios desactivados: 0.10</p> <p>Patrón alrededor del dopaje con nitrógenos Sitios activados: --- Sitio desactivados: ---</p>
 <p>(b) NBB</p>		<p>Patrón alterno en periferia (Promedios) Sitios activados: -0.19 Sitios desactivados: 0.09</p> <p>Patrón alrededor del dopaje con nitrógenos Sitios activados: --- Sitio desactivados: +0.41, +0.23</p>
 <p>(c) BNN</p>		<p>Patrón alterno en periferia (Promedios) Sitios activados: -0.20 Sitios desactivados: 0.09</p> <p>Patrón alrededor del dopaje con nitrógenos Sitios activados: --- Sitio desactivados: +0.57, +0.38, +0.22</p>

En las estructuras BNN y NBB, debe resaltarse el patrón de triángulo localizados alrededor de los átomos de nitrógenos con sitios desactivados, un efecto de sinergia que se observa cuando se sustituyen átomos de nitrógeno y boro en la estructura. En estos casos, la presencia de dos nitrógenos produce sitios más desactivados alrededor de estos elementos que cuando hay solo un nitrógeno.

En el primer caso (NBB), las cargas positivas corresponden a 0.41 u.e sobre el **C5** y +0.23 sobre los **C3** y **C8**; en el segundo caso (BNN), el patrón de cargas positivas es más extendido, presentándose cargas positivas de +0.57 u.e sobre el **C10**, +0.38 sobre los carbonos **C11** y **C25** y +0.22 sobre los **C3** y **C8**.

Podemos observar que el patrón de cargas alternas (activadas y desactivadas) es muy similar en los sitios con carga negativa, lo que nos dice que está dominando un efecto de migración de la carga hacia la periferia (borde) de la estructura. En los sitios desactivados debe destacarse las estructuras con el boro monosustituido y los disustituidos como los más desactivados.

Los patrones de carga alrededor del(los) átomo(s) de nitrógeno generan posiciones desactivadas en los carbonos C5, C3 y C8, excepto en la estructura BNN donde se pueden mencionar además los carbonos C10, C11 y C25 y no está el C5. La posición en el carbono C2 también está presente en los monosustituidos y en el disustituido con nitrógenos en *orto*; el C11 en el disustituido con boros en *meta* y las posiciones C25 y C30 en los disustituidos con nitrógenos en las posiciones *meta* y *para* respectivamente. Todas estas posiciones deben ser las más favorecidas para la interacción con CO. Como puede observarse todas las estructuras presentadas tienen condiciones favorables para la adsorción del CO.

5.4 Estudio de la interacción del monóxido de carbono con el cúmulo de grafeno tipo coroneno

El estudio de cargas permitió tener una idea de las zonas por donde preferencialmente, se acercaría la molécula de CO, por lo que el siguiente paso fue determinar la distancia aproximada de acercamiento del CO.

5.4.1 Estimación de la distancia de interacción con el CO

Para determinar la distancia aproximada CO-Coroneno, se optimizó parcialmente el sistema CO-coroneno prístino (CO-C₂₄H₁₂) partiendo de diferentes distancias fijas del CO a la hoja del coroneno como se indica en la Tabla 7.

Como se puede observar en la tabla señalada, entre 2.8 y 1.8 Å, la energía va aumentando y en 2.8 y 3.0 Å, se encuentran los valores más negativos; para estos dos valores la energía solo cambia en la tercera cifra, es decir que la diferencia en la energía total entre $d=3.0$ y $d=2.8$ es muy pequeña, de 2.3×10^{-3} h (equivalente a 6.31×10^{-2} eV), por

lo que la energía comienza a estabilizarse; de ésta forma, se decidió que la distancia inicial para realizar la optimización del complejo CO-C₂₄H₁₂ sería de 2.8 Å. Este resultado nos permite adelantar, que la interacción podría ser de tipo van der Waals⁸⁹, por lo que se presume un proceso de fisisorción.

Tabla 7. Energía total del coroneno para diferentes distancias entre el CO-C₂₄H₁₂

Distancia/Å	E _{TOTAL} /h
1.5	No convergió
1.8	-1051.2710578
2	-1051.3356309
2.5	-1051.4013322
2.8	-1051. <u>4110934</u>
3	-1051. <u>4134125</u>

5.4.2 Estudio de la interacción entre la molécula de CO y las estructuras *tipo coroneno* con diferentes sustituciones B/N

En la Tabla 8, se presentan las distancias del carbono del CO al sitio atómico más cercano en la hoja de grafeno, así como la energía total en hartrees del complejo CO-B/N-coroneno y la energía de adsorción del CO calculada según la ecuación (29) del Capítulo 4 (en eV y meV). Es importante recordar que para cada estructura se realizó un acercamiento sobre las posiciones más desactivadas de la hoja de coroneno y sobre el centro del hexágono central.

Como se puede observar, el sistema monosustituido N-coroneno ($E_{ads} = 1040.7$ meV) presenta la más elevada energía de adsorción en comparación con los demás, cuyas energías abarcan entre 64 a 102 meV; unido a ello, las distancias CO-coroneno están entre 3.28 y 3.50 Å, un rango muy similar al encontrado por Rad y co.⁹⁰, resultado que indica, una interacción débil y permite confirmar que probablemente estamos ante un proceso de fisisorción. Particularmente las estructuras trisustituidas (3B, BNN y NBB) presentaron también elevadas energías de adsorción con valores cercanos a 100 meV, junto con una de las entradas en disustituido N/B-*meta*; las estructuras trisustituidas bidimensionales del tipo BNN actualmente presentan aplicaciones importantes en electrónica ya sea en estructuras bidimensionales tipo grafeno (hojas) o unidimensionales (nanoalambres)⁹¹, por lo que existen antecedentes interesantes que permite pensar en que pueda tener propiedades como sensor químico, por su capacidad de mover carga en la estructura.

Le siguen como interacción más favorecida, la que se produce en los disusustituidos con N/B-*orto* y N/B-*para*, con energías de adsorción cercanas a 90 meV. Continúan las disustituidas en nitrógeno, siendo las más favorecidas la sustitución *orto* y *para* con energías mayormente entre 80-90 meV.

Por último tenemos a las estructuras disusustituidas con los átomos de nitrógeno en *meta*, los átomos de boro en *meta* y la monosusustituida en boro con energías cercanas a 80 meV, aunque deben mencionarse algunas entradas en la disusustituida con los átomos de nitrógeno en *meta* con energías cercanas a 70 meV.

Tabla 8. Muestra la energía de enlace de la estructura coroneno dopada con B, N y/o BN (eV) cuando se añade el gas de estudio CO en los sitios positivos.

Tipo de Sustitución	Distancia/Å	E_{τ}/h	Eads (CO)/ eV	Eads (CO)/ meV
B-CO	3.28, 3.48, 3.50	-0.0030	-0.0813	-81.3
N-CO	3.39,3.50,3.56	-0.0382	-1.0407	-1040.7
2BmCO	3.24, 3.48, 3.43	-0.0030	-0.0808	-80.8
2NmCO	3.20, 3.34	-0.0028	-0.0764	-76.4
2NmCO	3.39, 3.44, 3.53, 3.54, 3.57	-0.0026	-0.0707	-70.7
2NmCO	3.48, 3.49, 3.37	-0.0024	-0.0642	-64.2
2NoCO	2.94, 3.44, 3.32	-0.0034	-0.0920	-92.0
2NoCO	3.30, 3.39, 3.45	-0.0026	-0.0720	-72.0
2NpCO	3.16, 3.33, 3.35, 3.39	-0.0032	-0.0860	-86.0
2NpCO	3.26, 3.30, 3.49	-0.0031	-0.0847	-84.7
2NBmCO	3.36(B), 3.46(N), 3.36, 3.47, 3.54, 3.55	-0.0036	-0.0974	-97.4
2NBocCO	3.20(B), 3.45(C9)	-0.0035	-0.0940	-94.0
2NBp-CO	4.46(B), 3.48(C7 y C9), 3.50(C3 y C8), 3.52(N)	-0.0034	-0.0914	-91.4
3B-CO	3.50(C8) 3.67(B9)	-0.0036	-0.0984	-98.4
BNN-CO	3.28(B), 3.46(N), 3.35 (C3 y C8) y 3.50 (C-10)	-0.0038	-0.1028	-102.8
NBB-CO	3.48(B), 3.49(N), 3.47(C3 y C8), 3.50(C10)	-0.0037	-0.1006	-100.6

Obsérvese que la combinación N/B favorece altamente el proceso de adsorción; esto nos indica, que en estos casos abundan sitios desactivados donde la transferencia de carga del CO vía electrones σ a la hoja de coroneno es muy efectiva.

Debe señalarse que en la Tabla 8, solo se han considerado aquellas estructuras que convergieron y dieron energías de adsorción negativas, lo que indica que el proceso de adsorción está favorecido energéticamente; también en algunos casos, varias opciones de acercamiento del CO convergieron en estructuras equivalentes.

A continuación, algunos detalles sobre el proceso de adsorción del CO en las estructuras mencionadas en la Tabla 8.

5.4.2.1 Adsorción del CO sobre la estructura de coroneno monosustituidos con nitrógeno.

Como ya se señaló, en la Tabla 8 resalta el caso de ésta estructura que presenta una energía de adsorción extremadamente alta, en comparación con el resto de las estructuras. Como se observa en la Figura 6, la explicación puede deberse a una coordinación del CO tipo *three-fold*, es decir tricoordinada unido a posiciones muy desactivadas que ya analizamos en la sección 5.3.1 y donde se encontraron cargas de +0.42 y +0.38 u.e, lo cual favorece una efectiva transferencia de carga; sin embargo, las distancias están entre 3.39 y 3.56 Å, por lo que la interacción, aunque favorecida sigue siendo del tipo *adsorción física*; como ya se señaló, S. Rad y co.⁹⁰ han reportado distancias muy parecidas desde 3.21 a 3.46 Å. A los efectos de considerar una interacción de tipo fisiorción hemos considerado como criterio, distancias C(CO)-C(coroneno) menores a 3.6Å.

5.4.2.2 Adsorción del CO sobre la estructura de Coroneno monosustituidos con boro.

En contraposición con el caso anterior donde la energía de adsorción es de -1.040.7 meV, en este caso la energía de adsorción fue de las menores con -81.3 meV. Aunque se observa en la Figura 7, que el CO se coordina con dos carbonos y el boro a distancias menores que en el caso anterior, las posiciones no están tan desactivadas, siendo las cargas de Mulliken en los átomos de carbono coordinados al CO de 0.008 u.e. y 0.08 u.e y en el boro de +0.01 u.e. lo que no garantiza una efectiva transferencia de carga.

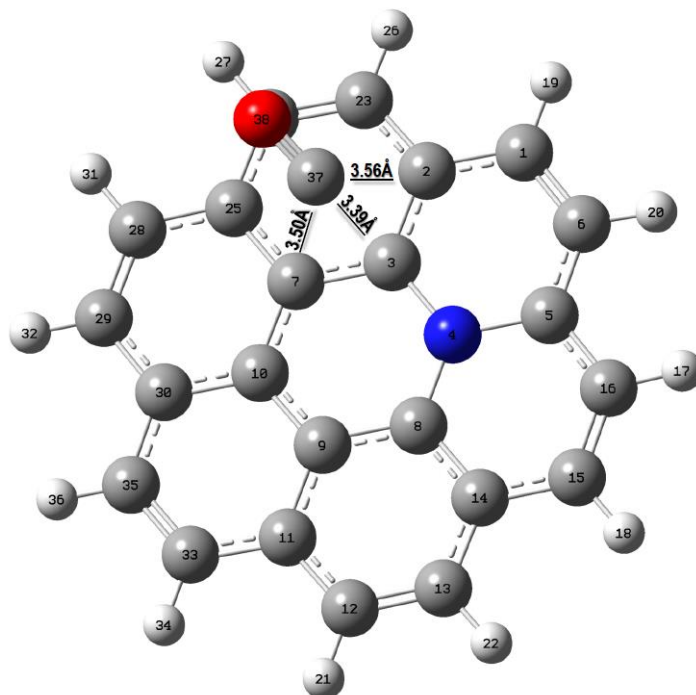


Figura 6. Coordinación del carbono (CO) con tres carbonos de la hoja de coroneno monosustituida en nitrógeno (N-CO)

En este caso, el boro prefirió la tri-coordinación con tres posiciones desactivadas consecutivas, dejando fuera la posición 5, la cual tiene un entorno muy activado (C6 y C16 con cargas de -0.18 u.e); esto sitúa al CO en el centro del hexágono central. Lo anterior nos dice que no solo es importante para la adsorción del CO que existan posiciones desactivadas, sino que también cuenta el entorno de esa posición; es decir, una posición muy desactivada rodeada por posiciones cercanas activadas está menos favorecida.

Otro aspecto importante es que la tri-coordinación es un elemento importante para una mayor interacción del CO con el grafeno y así obtener mayores energías de adsorción. En estos casos, debemos esperar una mayor transferencia de carga y mejores condiciones para ser usado como sensor químico del CO.

5.4.2.3 Adsorción del CO sobre la estructura de coroneno disustituidos con dos átomos de boro en posición *meta*.

La Figura 8, muestra que, aunque el C11 ($q=+0.22$), es el más desactivado, este no es el sitio por donde entra el CO.

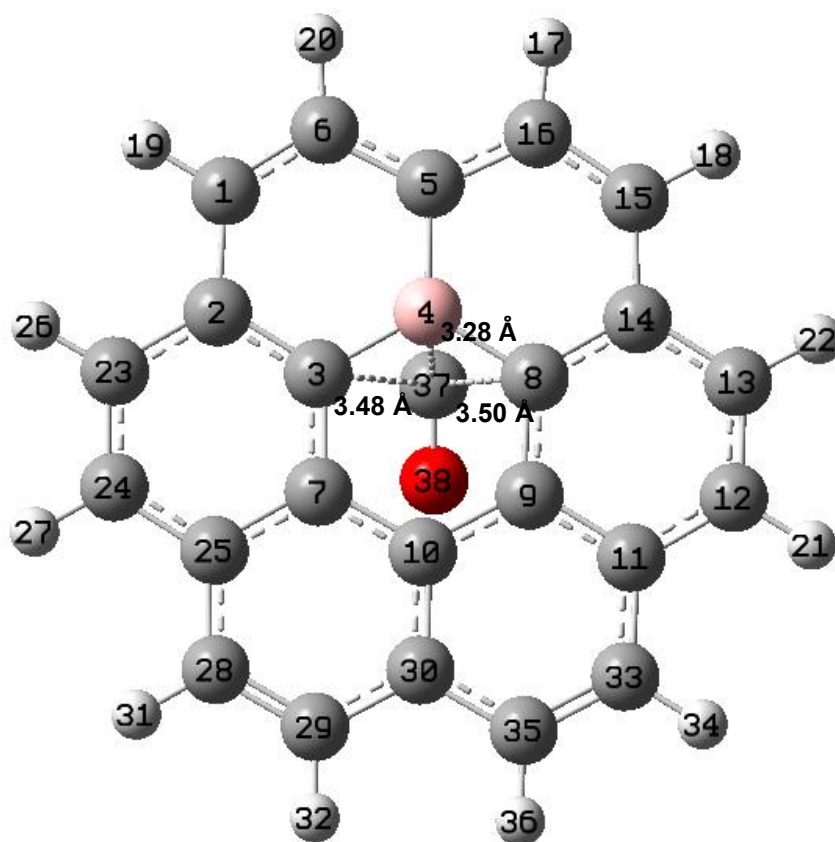


Figura 7. Coordinación del carbono (CO) con el boro y dos carbonos de la hoja de coroneno monosustituida en boro (B-CO)

Lo anterior se debió a que el C11 se encuentra rodeado de los carbonos 9, 12 y 33 muy activados en densidad electrónica ($q = -0.22, -0.18$ y -0.08 u.e), un entorno adverso, que como ya analizamos en la sección 5.3.2.1 dificultó la entrada de CO.

Al igual que analizamos en la sección anterior, un entorno con densidad de carga negativa no es favorable para la entrada del Co a un sitio desactivado. En este caso, el CO se movió hacia uno de los átomos de boro, coordinándose al boro y a los C5 y C3 con distancias de 3.24, 3.48, 3.43 respectivamente. Como se puede ver de la Tabla 8, las distancias son ligeramente menores a las del boro-monosustituido, lo cual explica la mayor energía de adsorción. Nótese que de nuevo, el CO prefiere entrar en posiciones desactivadas, con un entorno desactivado.

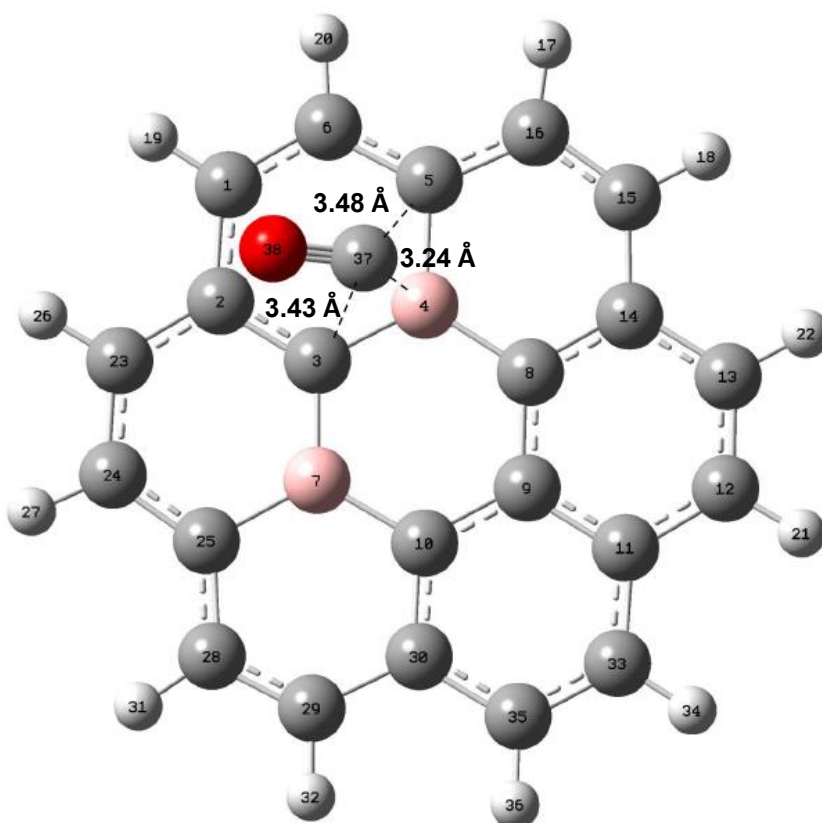


Figura 8. Coordinación del carbono (CO) con un átomo de boro y dos carbonos de la hoja de coroneno monosustituida en boro.

5.4.2.4 Adsorción del CO sobre la estructura de coroneno disustituido con dos átomos de nitrógeno en posiciones *meta*, *orto* y *para*.

En la estructura con los átomos de nitrógeno en posición *meta*, si observamos la Tabla 4, el patrón de sitios desactivados se extiende alrededor del hexágono central (C3, C5 y C10) y hacia la periferia (C5, C14, C25 y C30). En este caso, se favoreció la entrada al centro del hexágono central tricoordinado a los átomos de carbono C3, C8 y C10 ($E=-70.7$ y -64.2 meV) y sobre el C10 ($E=-76.4$ meV), como se muestra en la Figura 9. Como se puede apreciar de los valores de energía, no de las entradas más favorecidas.

Los átomos de carbono C5, C14, C25 y C30, a pesar de estar desactivados, no fueron posiciones favorecidas, ya que por estar en la periferia, tienen sitios consecutivos activados en densidad de carga negativa, por lo que el entorno no es favorable.

La Figura 10 muestra los resultados relacionados con las dos posibles entradas para la estructura con los átomos de nitrógeno en posición orto.

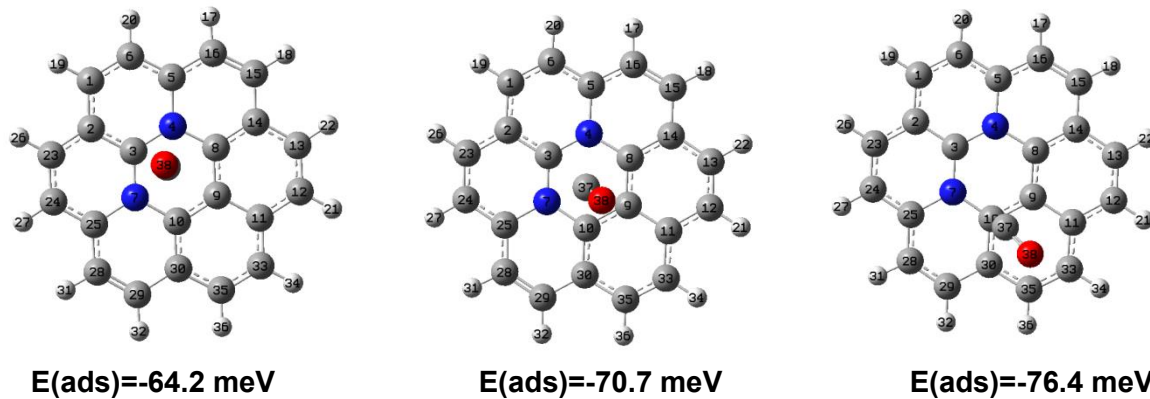


Figura 9. Adsorción del CO a la estructura coroneno disustituida con nitrógenos en posición *meta*

La Tabla 4 indicó a los carbonos C2, C5, C7 y C8 situados alrededor de los átomos de nitrógeno, como las posiciones desactivadas con +0.42 u.e (C2 y C5) y +0.32 (C7 y C8). En este caso se realizó el acercamiento sobre los átomos de carbono C5 y C7. Obsérvese que la estructura con la energía de adsorción más negativa ($E_{\text{ads}} = -92 \text{ meV}$) correspondió a la posición más desactivada ($q=+0.42$); sin embargo el CO se movió, quedando coordinado a los dos nitrógenos con distancias de 2.94 y 3.44 Å; esto pudo suceder porque el oxígeno a su vez quedó coordinado también al C5 con una distancia de 2.94 Å y la distancia N-N aumentó, lo cual cambió todo el patrón de cargas existente. Este es el único caso en que el CO deja de estar en posición *atop* (el carbono más cerca del plano de la hoja de coroneno y el oxígeno más arriba) para pasar a una posición casi paralela a la hoja de coroneno. La otra estructura (entrada por el C7), presentó al carbono del CO tricoordinado a los átomos de carbono C7, C25 y C10 y es la de energía de adsorción más baja ($E_{\text{ads}} = -72 \text{ meV}$).

Finalmente, la Figura 11 presenta la adsorción del CO con los nitrógenos en posición para; este arreglo presenta posiciones desactivadas alrededor del hexágono (C3, C5, C7, C8, C9 y C30), por lo que el CO se acercó a estas posiciones más desactivadas, ya fuera sobre un átomo de carbono, una línea de enlace o el centro del hexágono, observándose que en la estructura final, el CO trató de buscar más de una coordinación. De esta forma, el CO quedó en un caso, sobre una línea de enlace en forma tricoordinada con los C2, C3 y C7; y en el otro caso, el CO quedó en paralelo con el átomo de carbono sobre la línea de enlace C9-C8 y el oxígeno en la línea de enlace C8-C4, quedando C8 coordinado tanto

al carbono como al oxígeno del CO. Estas estructuras no son las más favorecidas, con energías de adsorción de 86.0 y 84.7 meV.

Como se puede apreciar, la combinación de dos nitrógenos, al generar un patrón de carga más deslocalizado, puede situar preferentemente al CO, dentro de un hexágono o sobre una o mas líneas de enlace, tanto en *atop* como casi *en paralelo*, tricoordinado y hasta hexacoordinado, produciéndose incluso la interacción del oxígeno del CO con algún carbono de la hoja de coroneno.

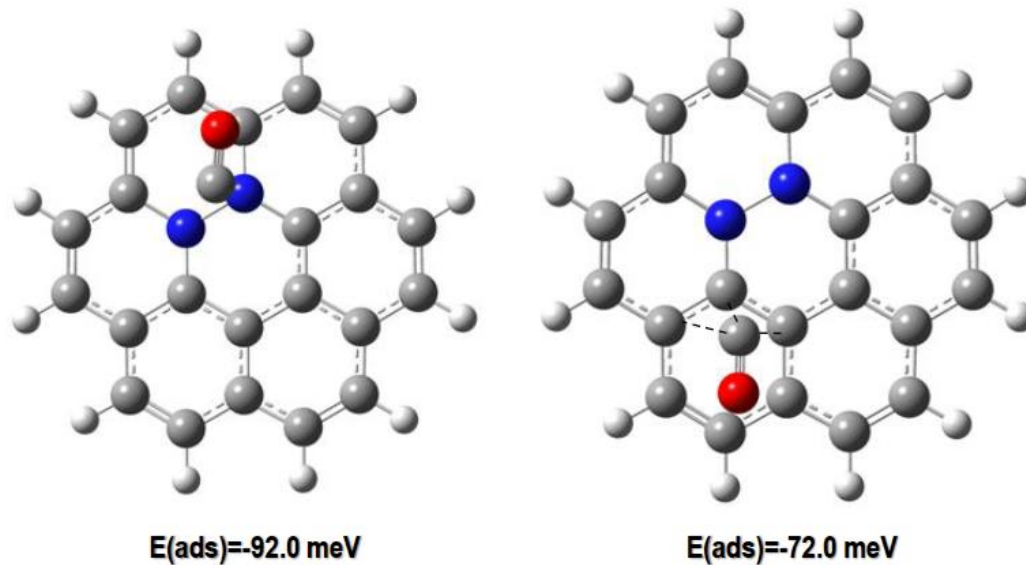


Figura 10. Adsorción del CO a la estructura coroneno disustituida con nitrógenos en posición *orto*

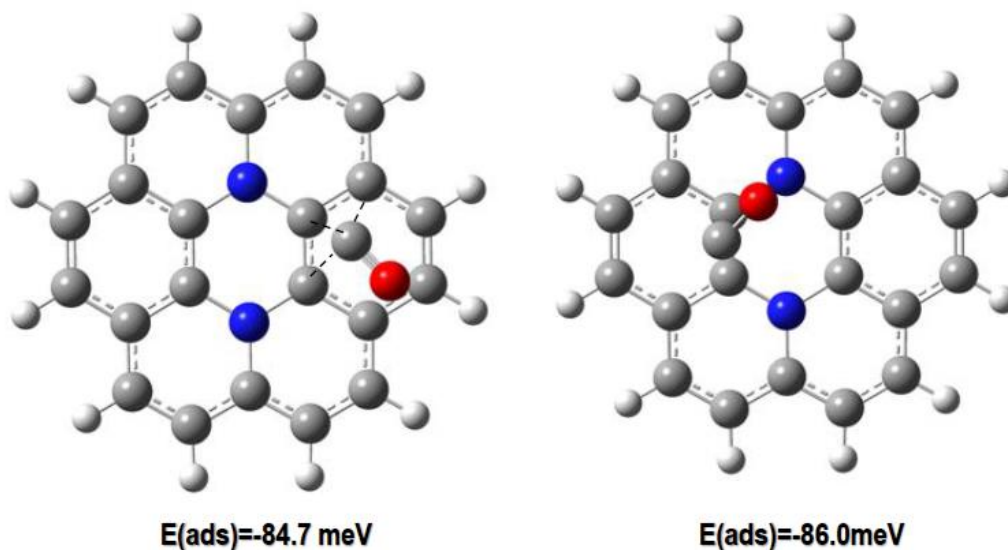


Figura 11. Adsorción del CO a la estructura coroneno disustituida con nitrógenos en posición *para*

5.4.2.5 Adsorción del CO sobre la estructura de coroneno disustituido con un átomo de boro y un átomo de nitrógeno en posiciones *meta*, *orto* y *para*.

Como se observa en la Tabla 5, estas tres combinaciones produjeron un patrón de distribución de la carga muy parecido, por lo que los resultados en cuanto a energías de adsorción (ver Tabla 8), fueron muy semejantes como se observa en la Figura 12; los carbonos B/C3, C5 C8 situados alrededor del átomo de nitrógeno, fueron los más desactivados. La combinación *meta* sitúa al CO en el centro del hexágono, más cerca del boro y del C3 unido a él; la combinación *orto* sitúa al CO sobre la línea de enlace B-C7 y en la combinación *para*, el CO se localiza de nuevo en el centro del hexágono central más cerca del boro y de los dos átomos de carbono unidos a él. En las tres geometrías hay una tendencia del CO a coordinarse con el Boro, el cual queda desactivado por la presencia del nitrógeno.

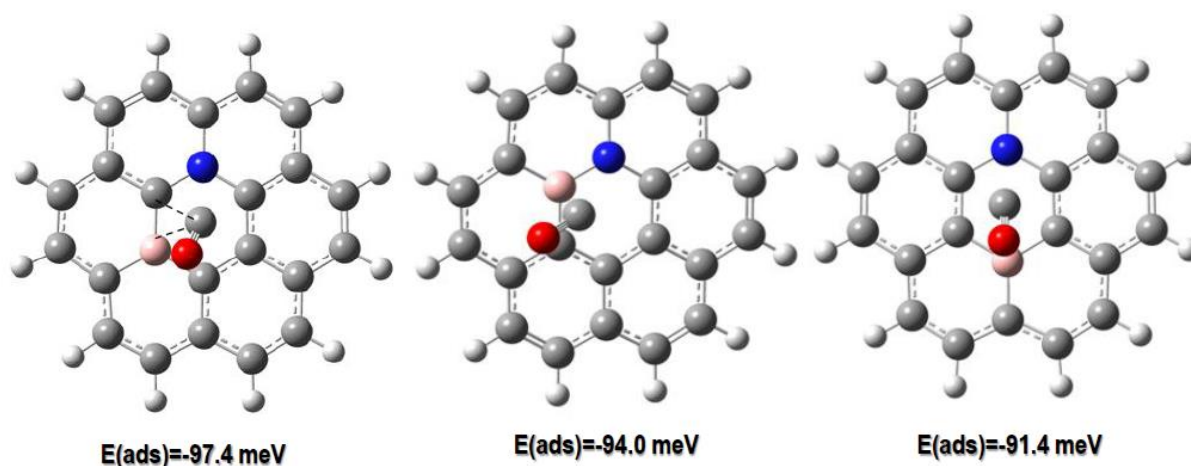


Figura 12. Adsorción del CO a la estructura coroneno disustituida con un átomo de nitrógeno y otro de boro situados en posiciones *meta*, *orto* y *para*

La combinación B-N es muy favorecida para el entrada del CO, con energías de adsorción cercanas a 100 meV.

5.4.2.6 Adsorción del CO sobre la estructura de coroneno trisustituido con un átomo de boro y dos átomos de nitrógeno, dos átomos de boro y uno de nitrógeno y 3 átomos de boro.

La Figura 13 presenta las estructuras trisustituidas BNN y NBB; en los dos casos el CO se localizó, al igual que en los tres casos anteriores, en el centro del hexágono central más

cerca del(los) átomo(s) de boro(s), por ser una zona más desactivada que en las cercanías del(los) átomo(s) de nitrógeno(s).

Por tanto, las distancias entre el carbono del CO y los átomos de boro son de 3.28 Å para la estructura BNN y 3.48 Å para la estructura NBB. La distancia a los átomos de carbono unidos a los átomos de boro es de 3.35 Å para la estructura BNN y de 3.47 Å y 3.50 Å para la estructura NBB, estas son estructuras hexacoordinadas.

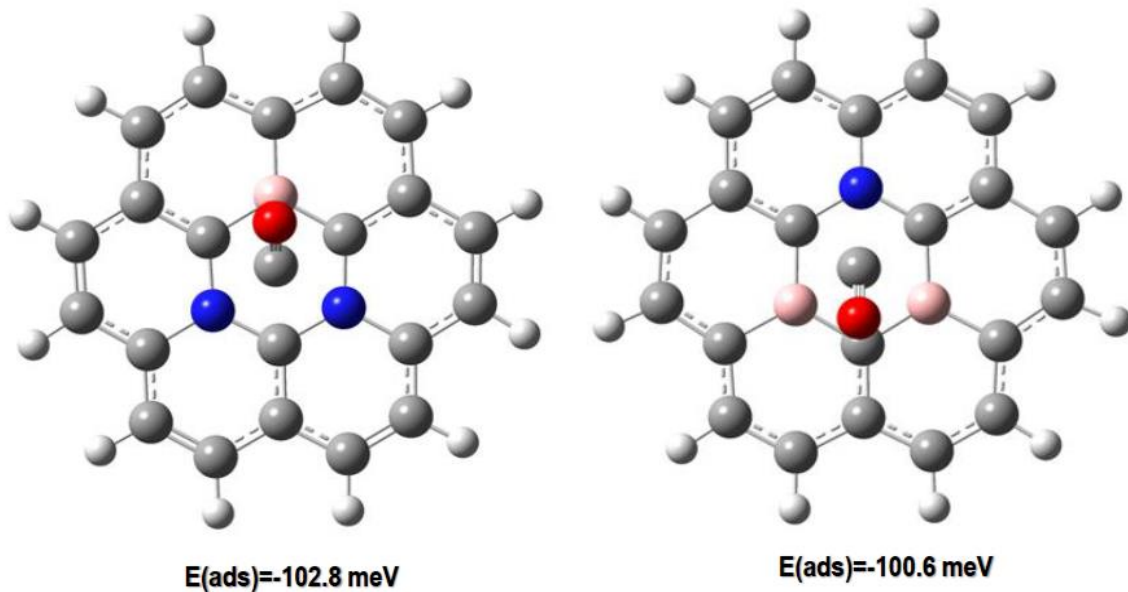


Figura 13. Adsorción del CO a la estructura coroneno trisustituida con las combinaciones BNN y NBB

Finalmente, la Figura 14(a) presenta el caso de la estructura trisustituida con 3 átomos de boro; como se puede observar, el CO se localiza en la línea de enlace B9-C10; la presencia de tres boros situados simétricamente en el hexágono se contrapone al hecho de que el CO no se sitúa equidistante de ellos, lo cual provoca que la hoja de coroneno pierda su planaridad, como se puede observar en la figura 14(b). Este hecho, podría impactar significativamente en un cambio drástico de la distribución de la carga y la conductividad del material, lo cual convertiría a esta estructura en un buen candidato para su utilización como sensor.

En resumen, podemos señalar en primer lugar que todos los tipos de sustitución considerados resultaron favorables para la adsorción del CO lo cual es el primer requisito

para considerar a este tipo de materiales dopados con B y/o N potencialmente aplicables como sensor químico del CO.

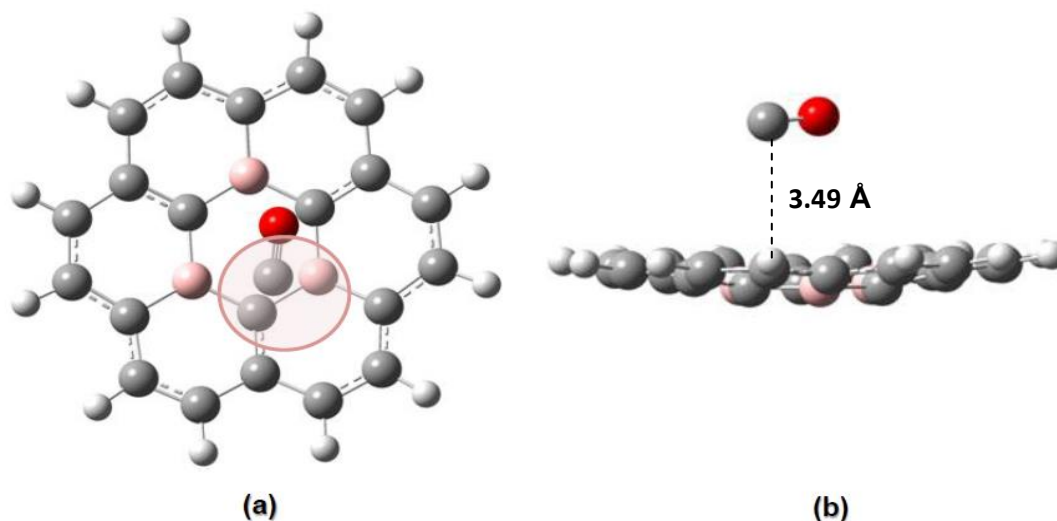


Figura 14. Adsorción del CO a la estructura coroneno trisustituida con 3 átomos de boro

Sin embargo, se observó cierta selectividad en la posición del CO, la cual depende, no solo de la existencia de sitios desactivados en la hoja de coroneno sino del entorno electrónico existente alrededor de esos sitios. La combinación trisustituida BNN y NBB, así como las combinación disustituida B/N y la monosustituida en N fueron las más favorecidas para adsorber al CO.

En la siguiente sección se analizará el segundo requisito a cumplir por un material que potencialmente puede ser utilizado como sensor químico: la magnitud del cambio en sus propiedades eléctricas por la entrada de la molécula sustrato.

5.5 Efecto de la entrada del CO en la distribución electrónica y la conductividad del CO.

Para analizar el segundo requisito, se utilizó como indicador la diferencia en el gap (HOMO-LUMO) antes y de después de la entrada del CO en la hoja de coroneno: Δ ($\Delta_{\text{HOMO-LUMO}}$).

La Tabla 9 presenta los valores de Δ ($\Delta_{\text{HOMO-LUMO}}$); en la última columna, se presentan los valores en meV, para facilitar el análisis. En los casos de las estructuras 2NmCO, 2NoCO y 2NpCO, se tomaron las geometrías que correspondieron a las energías de adsorción del CO más negativas según la Tabla 9.

Como puede observarse, el mejor candidato para ser utilizado como sensor químico del CO, por producir un mayor cambio en el Δ ($\Delta_{\text{HOMO-LUMO}}$) fue la estructura de coroneno con dos átomos de nitrógenos en posición orto (2NoCO) con un valor de 89.8 meV, seguida de la estructura de coroneno trisustituída con átomos de boro (3B) con 55 meV.

En el caso del mejor candidato a sensor químico (coroneno-2NoCO), coincide con un caso en el que, como se describió en la sección 5.4.2.4, el carbono del CO quedó coordinado a los dos nitrógenos y el oxígeno a dos carbonos a distancias entre 2.9 y 3.0; este es el único caso en que hay dos nitrógenos enlazados en la estructura de coroneno, por lo que, al acercarse el CO, se observó que la distancia N-N aumentó de 1.48 Å en el coroneno sin CO a 1.49 Å y uno de los nitrógenos se movió quedando fuera del plano de la hoja de coroneno, como puede observarse en la Figura 15. En el caso de la estructura coroneno-3B, como se discutió en la sección anterior (ver Figura 14), la hoja de coroneno perdió su planaridad.

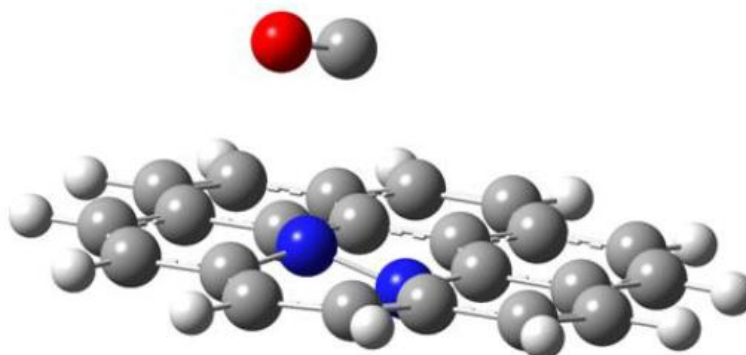


Figura 15. Vista lateral de la estructura coroneno-2NoCO

Le siguen en desempeño como sensor químico, aunque en menor escala, la estructura monosustituída en boro, disusutituidas con dos nitrógenos en posición para, disustituida con un átomo de nitrógeno y un átomo de boro en posición meta y la trisustituida con un nitrógeno y dos boros.

Las Figuras 16, 17 y 18, presentan los potenciales electrostáticos para las estructuras mejores candidatas como sensor químico (coroneno-2NoCO, coroneno-3B) y las regulares (muestra de tres) (coroneno-2Np, coroneno-2NBm y coroneno-NBB) en contraposición con las que tendrían menor desempeño (coroneno-BNN, coroneno-2Bm y coroneno-2NBo) (muestra de dos).

Tabla 9. E(HOMO), E(LUMO) y $\Delta_{\text{HOMO-LUMO}}$ de los sistemas CO-coroneno con diferentes sustituciones B/N y en la columna 5 el Δ ($\Delta_{\text{HOMO-LUMO}}$) según la ecuación mostrada (*)

Tipo de Sustitución	$\Delta_{\text{HOMO-LUMO}}$ c/CO	$\Delta_{\text{HOMO-LUMO}}$ s/CO	$\Delta(\Delta_{\text{HOMO-LUMO}})/\text{eV}$	$\Delta(\Delta_{\text{HOMO-LUMO}})/\text{meV}$
B-CO	-2.6740	-2.7042	0.0302	30.2
N-CO	-0.5423	-0.5445	0.0022	2.2
2Bm-CO	-0.3807	-0.3829	0.0022	2.2
2Nm-CO-a	-0.4242	-0.4321	0.0079	7.9
2NoCO-a	-0.6784	-0.5886	-0.0898	89.8
2NpCO-a	-0.2253	-0.1973	-0.0280	28.0
2NBm-CO	-1.8163	-1.7932	-0.0231	23.1
2NBo-CO	-2.3407	-2.3431	0.0024	2.4
2NBp-CO	-1.8411	-1.8245	-0.0166	16.6
3B-CO	-0.0612	-0.0063	-0.0550	55.0
BNN-CO	-0.6441	-0.6449	0.0008	0.8
NBB-CO	-1.8843	-1.8609	-0.0234	23.4

(*) Δ ($\Delta_{\text{HOMO-LUMO}}$) = $\Delta_{\text{HOMO-LUMO}}$ (coroneno B/N con CO) - $\Delta_{\text{HOMO-LUMO}}$ (coroneno B/N sin CO)

Los valores positivos del Δ ($\Delta_{\text{HOMO-LUMO}}$) indican reducción del gap con la entrada del CO y aumento de la conductividad.

De las Figuras 16, 17 y 18 se puede concluir que en las estructuras de la Figura 15 se observa un cambio importante en la distribución de la densidad electrónica, no solo en la parte central de la hoja de coroneno, sino en la periferia; obsérvese que las zonas con densidad electrónica (rojo-amarillo) cambian y definen por tanto, este comportamiento. Las estructuras en la Figura 16 presentan cambios más ligeros en la periferia y por último en la Figura 17 ya no se observan cambios en la zona rojo-amarilla de la periferia. En la migración de la carga producto de la entrada del CO, la zona de la periferia tiene el mayor impacto, producto del efecto de borde por los enlaces C-H, al que ya hicimos referencia anteriormente, unido a la existencia del patrón de alterno de cargas negativas y positivas, donde como se recordará, las cargas negativas correspondían a los átomos de carbono unidos a los hidrógeno.

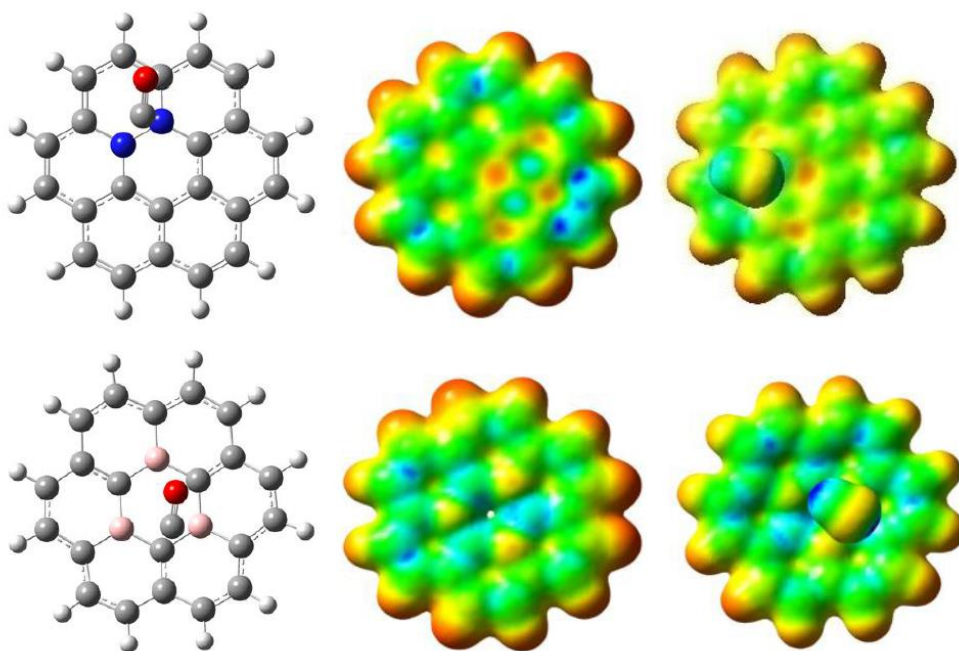


Figura 16. Potenciales electrostáticos para los de mejor desempeño como sensor químico del CO: coroneno-2No (arriba) y coroneno-3B (abajo)

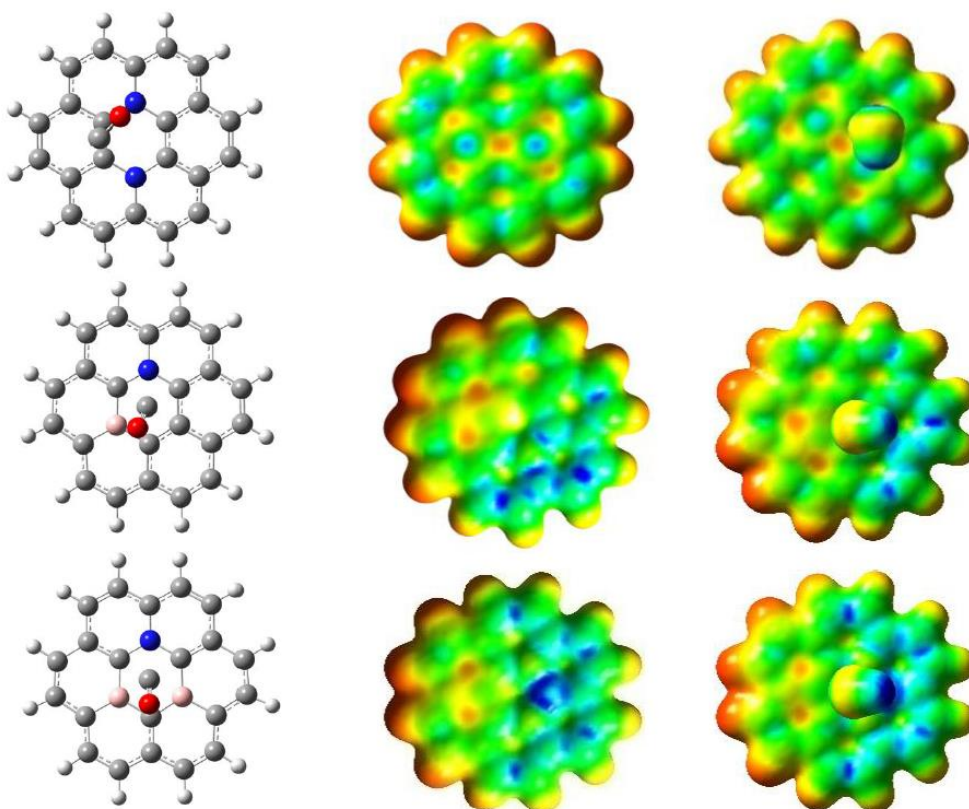


Figura 17. Potencial electrostático para los de desempeño medio como sensor químico del CO: coroneno-2Np (arriba), coroneno-2NBm (centro) y coroneno-NBB (abajo)

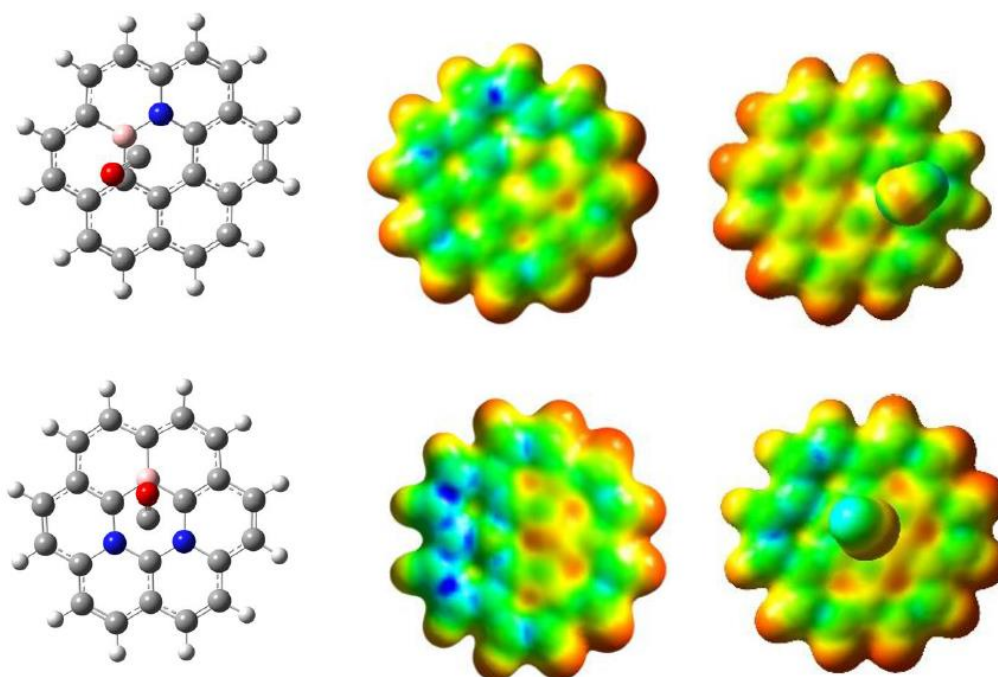


Figura 18. Potencial electrostático para los de peor desempeño como sensor químico del CO: coroneno-2NBo (arriba) y coroneno-BNN (abajo)

Por otra parte, las Figuras 19, 20 y 21, presentan el mapeo de densidad de probabilidad del orbital HOMO. Nótese, en general (excepciones como el 3B-coroneno), existe una pequeña región de probabilidad sobre la molécula del CO, lo cual indica que como resultado de la interacción entre el orbital HOMO- σ del CO y el orbital LUMO- π^* de la hoja de coroneno, se formó un nuevo orbital HOMO correspondiente al nuevo complejo coroneno-CO formado y la molécula de CO es parte de esa región de probabilidad.

Lo anterior confirma que el CO buscó la orientación adecuada que propiciara la interacción orbital, que en este caso fueron, como ya se señaló las orientaciones *a-top* y casi *paralela*. La Figura 22 presenta una vista lateral de algunas estructuras como ejemplo, mostrando esas orientaciones y las diversas coordinaciones de 2 a 6 observadas con participación y no del oxígeno del CO.

En el caso de la estructura coroneno-3B, recordemos que se produjo una pérdida de la planaridad de la estructura de coroneno, con lo cual en el nuevo orbital HOMO especialmente el CO queda más lejos de los orbitales.

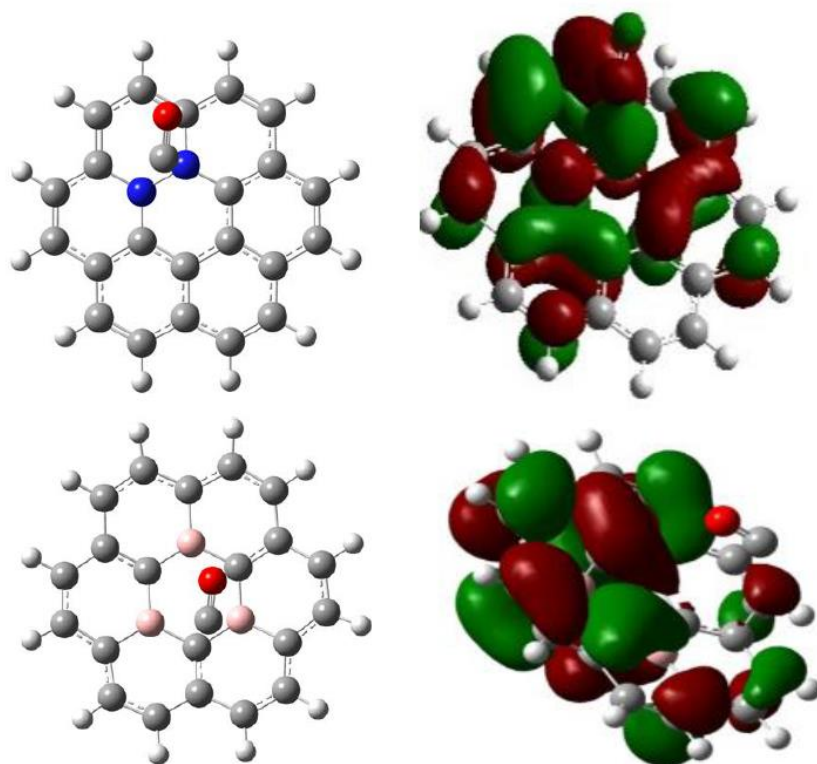


Figura 19. Orbitales HOMO para los de mejor desempeño como sensor químico del CO: coroneno-2No (arriba) y coroneno-3B (abajo).

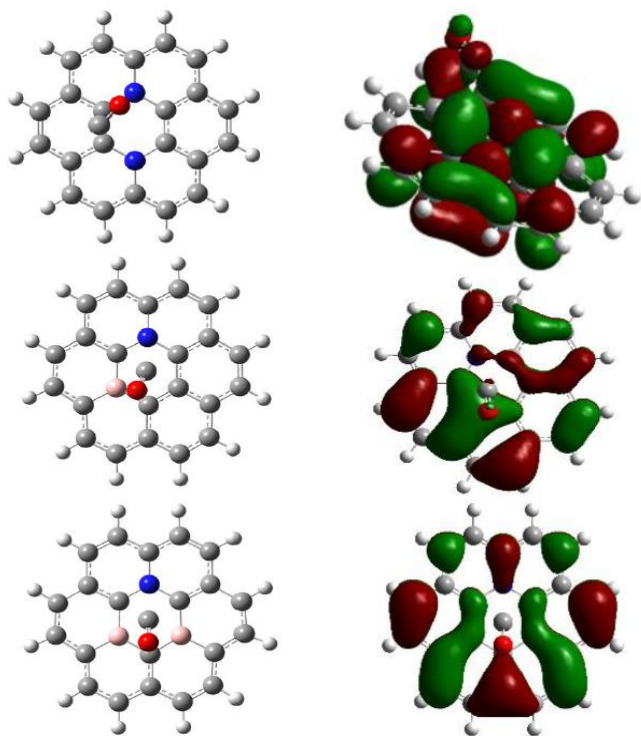


Figura 20. Orbitales HOMO para los de desempeño medio como sensor químico del CO: coroneno-2Np (arriba), coroneno-2NBm (centro) y coroneno-NBB (abajo).

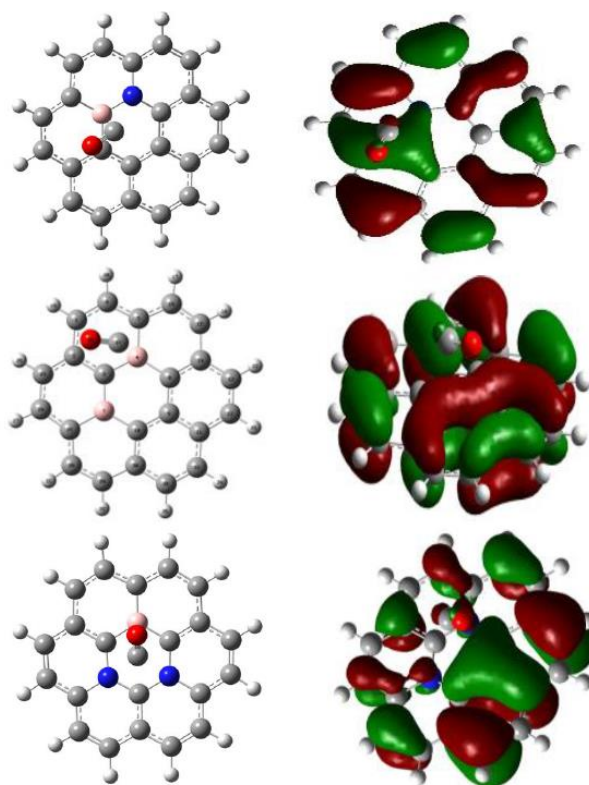


Figura 21. Orbitales HOMO para los de peor desempeño como sensor químico del CO: coroneno-2NBo (arriba) y coroneno-BNN (abajo).

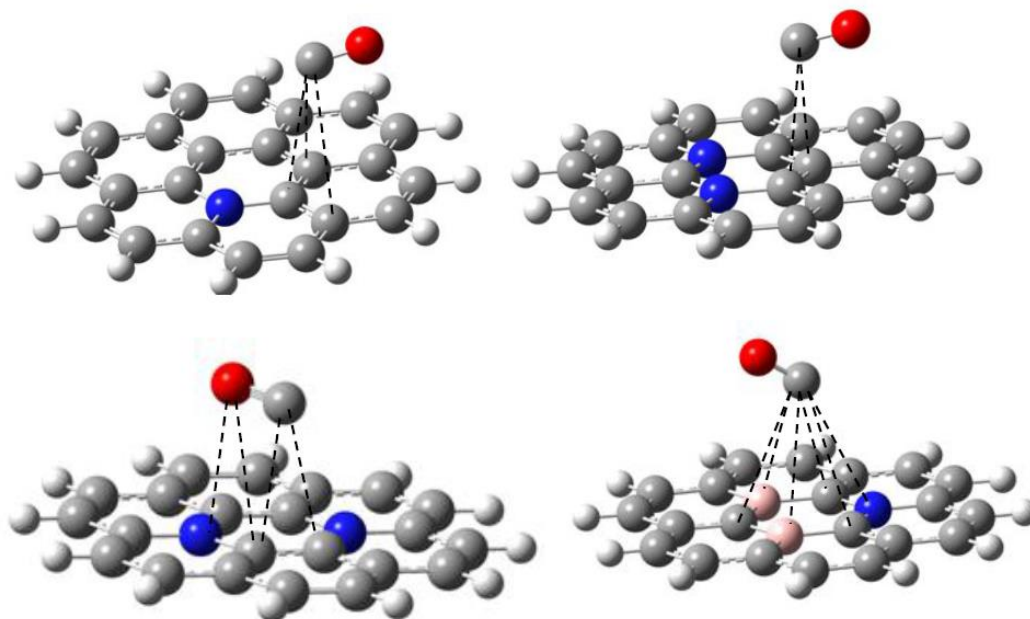


Figura 22. Muestra de las orientaciones *a-top* del CO: coroneno-N (izquierda arriba), coroneno-2Nm (derecha arriba), coroneno-2Np (izquierda abajo) y coroneno-NBB (derecha abajo)

CONCLUSIONES

En este trabajo, las posibilidades de utilizar una hoja de grafeno *tipo coroneno* con dopaje sustitucional de B/N han sido investigadas. Los hallazgos más importantes permiten concluir:

- La sustitución del boro y/o nitrógeno con electronegatividades de 2.0 y 3.0 respectivamente (escala de Pauling), producen una migración importante de la carga negativa hacia la periferia de la hoja, quedando los carbonos unidos a los hidrógenos con carga negativa y aquellos unidos a carbonos con carga positiva, formando un patrón alterno de cargas negativas y positivas en forma de anillo. También fueron encontrados patrones alternos más localizados alrededor de los átomos de nitrógeno y boro; a un enlace aparecen sitios desactivados en carga negativa y a dos enlaces sitios activados en carga negativa. Estos patrones de distribución de la carga que generan gradientes alternos de sitios activados y desactivados en carga, parecen tener un papel importante en la adsorción del CO, haciendo la transferencia de carga CO → grafeno más efectiva y permitiendo así, cambios en la conductividad del material.
- La adsorción del CO produjo distancias entre 2.0 y 3.5 Å y energías entre 60 a 100 meV, ocurriendo una fisiorción, como ya ha sido reportado.
- Quedó demostrado que el CO se acerca a posiciones desactivadas en carga negativa, por lo que la transferencia de carga se produce desde el orbital HOMO $5\sigma(sp)$ del CO hacia el orbital $\pi^*(p)$ del coroneno; por ello se encontró que la entrada en *on-top* es muy poco probable, siendo más frecuente la entrada en *a-top* o en *paralelo*, con el objetivo de lograr el traslape más efectivo entre estas especies; el mapeo de los orbitales HOMO de los complejos de adsorción coroneno-CO confirmó la efectividad de este traslape al quedar el CO integrado a la hoja de coroneno.
- La diferencia entre los valores de gap (HOMO-LUMO) para la estructura de coroneno antes y después de la entrada del CO definida como $\Delta(\Delta_{\text{HOMO-LUMO}})$, fue utilizada como indicador para determinar si alguno de con estos materiales podrían utilizarse como sensor químico del CO al producir un cambio significativo en su gap, obteniéndose valores del orden de los *milielectronvolt* (meV).
- Según el indicador $\Delta(\Delta_{\text{HOMO-LUMO}})$, el mejor candidato para ser utilizado como sensor químico del CO fue la estructura coroneno-2No (89.8 meV), seguida de la estructura

coroneno-3B (55.0 meV). Con un comportamiento medio están coroneno-B (30.2 meV), coroneno-2Np (28.0 meV), coroneno-NBB (23.4 meV), y coroneno-2NBm (23.1 meV); y los peores candidatos se predice que son coroneno-BNN, coroneno-N, coroneno-Bm y coroneno-2NBo.

- Se confirma que las energías de adsorción del CO elevadas no son un indicador de que el material pueda ser utilizado como sensor, pues ésta magnitud no estuvo alineada con el Δ ($\Delta_{\text{HOMO-LUMO}}$); es un requisito necesario pero no suficiente.

BIBLIOGRAFÍA

- ¹Página del Sistema de Monitoreo Atmosférico (SIMAT), Ciudad de México, consultada el 23 de junio de 2014: <http://www.calidadaire.df.gob.mx/calidadaire/index.php?opcion=2&opcioninfoproductos=27>.
- ²J. Green, S. Sánchez, La Calidad del aire en América Latina; una visión panorámica, elaborado por el Clean Air Institute, mayo de 2013, consultada el 23 de junio de 2014; <http://www.cleanairinstitute.org/calidaddelaireamericalatina/cai-report-spanish.pdf>.
- ³Z. Sun, D. K. James, J. M. Tour, *J. Phys. Chem. Lett.*, (2011) 2, 2425.
- ⁴F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.*, (2007) 16, 652.
- ⁵K. Ratinac, W. Yang, S.P. Ringer, F. Braet, *Environ. Sci. Technol.*, (2010) 44, 1167.
- ⁶R. A. Potyrailo, C. Surman, N. Nagraj, A. Burns, *Chem. Rev.*, (2011) 111, 7315.
- ⁷M. I. Katsnelson, *Materials Today*, (2007) 10, 20.
- ⁸N. Hu, Z. Yang, Y. Wang, L. Zhang, Y. Wang, X. Huang, H. We, L. Wei, Y. Zhang, *Nanotechnology*, (2014) 25, 025502.
- ⁹T. O. Wehling, K. S. Novoselov, S. V. Morozov, E. E. Vdovin, M. I. Katsnelson, A. K. Geim, A. I. Lichtenstein, *Nanoletters*, (2008) 8, 173.
- ¹⁰R. Arsat, M. Breedon, M. Shafiei, P. G. Spizziri, S. Gilje, R. B. Kaner, K. Kalantar-zadeh, W. Wlodarski, *Chem. Phys. Lett.* (2009) 467, 344–347.
- ¹¹I. Carrillo, L. F. Magaña, *Rev. Mex. Fis.*, (2009) 55 -6, 409.
- ¹²B. Wannoo, C. Tabtimasai, *Superlattices and Microstructures, Elsevier*, (2014) 67, 110-117
- ¹³J. H. Sheng, S. F. Niu, J. S. Lian, *optoelectronics and advanced materials*, (2014) 8, 1044-1049
- ¹⁴A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.*, (2007) 6, 183.
- ¹⁵H. W. Kroto, *Nature*, (1985) 318, 162.
- ¹⁶S. Iijima, T. Ichihashi. *Nature*, (1993) 363, 603-605
- ¹⁷K. S. Novoselov, A. K. Geim, *Science*, (2004) 306, 666.
- ¹⁸K. S. Novoselov, *Proc. Natl Acad. Sci.* (2005), 102-30, 10451.
- ¹⁹K. Suggs, D. Reuven, X.Q. Wang, *J. Phys. Chem.*, (2011) 115, 3313-3317
- ²⁰E. Chigo, *Superficies y vacío*, (2009) 21-1, 19-23
- ²¹E. Chigo, *Superficies y vacío*, (2009) 21-2, 23-28
- ²²H. Sahin et al., *Phys. Rev. B*, (2009) 80, 155453.
- ²³A. Golberg, Y. Bando, Y. Huang, T. Terao, M. Mitome, C. Tang, C. Zhi, C., *ACS Nano*, (2010) 4, 2979.
- ²⁴L. Song, L. Ci, H. Lu, P. B. Sorokin, C. Jin, J. Ni, A. G. Kvashnin, D. G. Kvashnin, J. Lou, B. I. Yakobson, P. M. Ajayan, *Nano Lett.*, (2010) 10, 3209.
- ²⁵K. Kim, A. Hsu, X. Jia, S. M. Kim, Y. Shi, M. Hofmann, D. Nezich, J. F. Rodriguez-Nieva, M. Dresselhaus, T. Palacios, J. Kong, *Nano Lett.*, (2012) 12, 161.
- ²⁶J. Yin, X. Li, J. Zhou, W. Guo, *Nano Lett.*, (2013) 13, 3232–3236.
- ²⁷El grafeno y sus posibilidades de uso en la industria minera, consultado en 25 de mayo de 2016, 20:37 <http://www.ceplan.gob.pe/sites/default/files/grafeno.pdf>
- ²⁸Zak E. Hughes, Tiffany R. Walsh, *Nanoscale*, (2015) 7, 6883-6908
- ²⁹Katsnelson, I. Mikhail, *Materials today*, (2007) 10, 1-2, 20-27.
- ³⁰C. Rodríguez, O. Vasilievna Kharissova, *ingenierías*, (2008) 11, 17-23

- ³¹ Monografía del Sistema de Observación y perspectiva tecnológica: Propiedades y aplicaciones del grafeno. Consultado abril 24 de 2016, 8:48:
http://www.tecnologiaeinnovacion.defensa.gob.es/Lists/Publicaciones/Attachments/182/monografia_sopt_12.pdf
- ³² A. Lerf, H. He, M. Forster, J. Klinowski, *Phys. Chem. B*, (1998) 102, 4477.
- ³³ R. Ruoff, *Nat. Nano*, (2008) 3, 10.
- ³⁴ V. Georgakilas, M. Otyepka, A. B. Bourlinos, V. Chandra, N. Kim, K. Ch. Kemp, P. Hobza, R. Zboril, K. Kim, *Chem. Rev.*, (2012) 112, 6156.
- ³⁵ Z. Zhang, C. Heath Turner, *J. Phys. Chem. C.*, (2013) 117, 8758.
- ³⁶ A. Chandrasekar, T. Pradeep, *J. Phys. Chem. C.*, (2012) 116, 14057.
- ³⁷ H. Zhou, F. Yu, H. Yang, C. Qiu, M. Chen, L. Hu, Y. Guo, H. Yang, Ch. Gub, L. Sun, *Chem. Commun.*, (2011) 47, 9408–9410.
- ³⁸ X. Zhou, X. Huang, X. Qi, Sh. Wu, C. Xue, F. Y. C. Boey, Q. Yan, P. Chen, H. Zhang, *J. Phys. Chem. C.*, (2009) 113, 10842.
- ³⁹ I. Carrillo, L. F. Magaña, *Revista Mexicana de Física*, (2009) 55, 409-411
- ⁴⁰ A. Du, S. C. Smith, *Nanoarchitectures: J. Phys. Chem. Lett.*, (2011), 73-80
- ⁴¹ V. A. Coleman, R. Knut, O. Caris, H. Greenberg, U. Jansson, *Phys. D.*, (2008) 41, 062001.
- ⁴² A. Shokuhi, S. Sadeghi, S. A. Jafaric, M. Reza, A. Mirabid, *Molecular Physics*, (2016), 1-8.
- ⁴³ Katsnelson, Mikhail I, *Materials today*, (2007) 10, 1-2, 20-27.
- ⁴⁴ J.T. Robinson, F. K. Perkins, E. S. Snow, Z. Wei, P. E. Sheehan, *Nano Lett.*, (2008)8, 3137.
- ⁴⁵ N. Hu, Z. Yang, Y. Wang, L. Zhang, Y. Wang, X. Huang, H. Wei, L. Wei, Y. Zhang, *Nanotechnology*, (2014) 25, 025502.
- ⁴⁶ Consultada el 25 de mayo de 2016, 19:50 <http://news.rpi.edu/luwakkey/2950>,
- ⁴⁷ Nature.com, consultada el 25 de mayo de 2016, 20:05:
<http://www.nature.com/srep/2011/111123/srep00166/full/srep00166.html>
- ⁴⁸ J. Beian, V. Robbert, V. Lee, S. Banerjee, *Nanoscale*, (2014) 6, 3444-3466
- ⁴⁹ Sobre el grafeno, estavezpor el premioNobel,Publicado 10 octubre 2010, consultado el 25 de mayo de 2016:
<http://www.satinfo.es/blog/?p=6840>
- ⁵⁰ H. Torres-Silva, J.L. López-Bonilla, *Ingeniare. Revista chilena de ingeniería*, (2011). 19(1), 67-75. Recuperado el 22 de junio de 2016, de:
http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S071833052011000100008&lng=es&tlng=es.10.4067/S0718-33052011000100008.
- ⁵¹ D. V. Kosynkin, A. L. Higginbotham, A. Sinitiskii, J. R. Lomeda, A. Dimiev, B. K. Price, J. M. Tour, *Nature*, (2009), 458, 872.
- ⁵² L. Jiao, L. Zhang, X. Wang, G. Diankov, H. Dai, *Nature*, (2009), 458, 877.
- ⁵³ C. Berger, *Science*, (2006) 312, 1191–1196.
- ⁵⁴ Z. H. Ni, T. Yu, Y. H. Lu, Y. Y. Wang, Y. P. Feng, Z. X. Shen, *ACS Nano*, (2008) 2, 2301.
- ⁵⁵ R. Balog, B. Jørgensen, L. Nilsson, M. Andersen, E. Rienks, M. Bianchi, M. Fanetti, E. Lægsgaard, A. Baraldi, S. Lizzit, Z. Slijivancanin, F. Besenbacher, B. Hammer, T. G. Pedersen, P. Hofmann, L. Hornekær, *Nature Mater.*, (2010) 9, 315–319.
- ⁵⁶ S. Y. Zhou, G. H. Gweon, A. V. Fedorov, P. N. First, W. A. De Heer, D. H. Lee, F. Guinea, A.H.C. Neto, A. Lanzara, *Nat. Mater.*, (2007) 6,770–775.
- ⁵⁷ W.J. Zhang, C. T. Lin, K.K. Liu, T. Tite, C, Y. Su, C.H. Chang, Y. H. Lee, C.W. Chu, K. H. Wei, J. L. Kuo, L. J. Li, *ACS Nano*, (2011) 9, 7517.
- ⁵⁸ G. Giovannetti, P. A. Khomyakov, G. Brocks, P. Kelly, van den Brink, *J. Phys. Rev. B*,(2007) 76, 073103.
- ⁵⁹ A. Du, S. Sanvito, Z. Li, D. Wang, Y. Jiao, T. Liao, Q. Sun, Y. Hau Ng, Z. Zhu, R. Amal, S. C. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, (2012) 134, 4393–4397.
- ⁶⁰ D. W. Boukhvalov, M.I. Katsnelson, Lichtenstein, *A. I. Phys. Rev. B* 77, (2008) 8, 035427.
- ⁶¹ D. C. Elias, *Science*, (2009) 323,610–613.
- ⁶² J. van den Brink, *Nature Materials*, (2010) 9, 291.
- ⁶³ I. N. Levine, *Química Cuántica*, 5ta edición, Prentice Hall, México.
- ⁶⁴ P. Hohenberg, W. W. Kohn, *Phys. Rev.*, (1964) 136, B864.
- ⁶⁵ W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.*, (1965) 140, A1133. Mecánica cuántica, Volume 3, Benjamin G. Levich
- ⁶⁶ M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian, Inc.*, Wallingford CT, (2009).
- ⁶⁷ <http://www.super.unam.mx/index.php/home/acerca-de>
- ⁶⁸ I. López Corral, E. Germán, M. A. Volpe, G. Brizuela, A. Juan, *Conamet/Sam*, (2008)
- ⁶⁹ Z.H. Ni, H. M. Wang, J. Kasim, H. M. Fan, T. Yu, Y. H. Wu, Y. P. Feng, Z. X. Shen, *Nanoletters*, (2007) 7, 2758.

-
- ⁷⁰E. Chigo Anota, M. Salazar Villanueva, H. Hernandez Cocoletz, *Phys.Stat. Solid.C.*, (2010) 7, 2559.
- ⁷¹E. Chigo Anota, *Revista Mexicana de Física*, (2011) 57, 309.
- ⁷²E. Chigo Anota, G. Murrieta Hernández, *Revista Mexicana de Física*, (2010) 57, 30.
- ⁷³J.J. Hernandez-Rosas, R.E. Ramirez-Gutierrez, A. Escobedo Morales, E. Chigo Anota, *J. Mol. Model.*, *Revista Mexicana de Física*, (2011) 17, 1133.
- ⁷⁴E. Chigo Anota, M. Salazar Villanueva, *Rev. Sup. y Vacío*, (2009) 22, 19.
- ⁷⁵L. Jeloica, V. Sidis, *Chem. Phys. Lett.*, (1999) 300, 157.
- ⁷⁶Y. Okamoto, Y. Miyamoto, *J. Chem. Phys* **B105**, (2001), 3470.
- ⁷⁷E. Chigo Anota, M. Salazar Villanueva, *Rev. Sup. y Vacío*, (2009) 22, 23.
- ⁷⁸Consultado el 25 de mayo de 2016, 22:23:
<http://www.sigmaldrich.com/catalog/product/aldrich/c84801?lang=es®ion=MX>.
- ⁷⁹Consultado el 25 de mayo de 2016, 22:31:
<http://astrochemistry.ca.astro.it/database/coroneno/coroneno.html>
- ⁸⁰L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: An Introduction to Modern Structural Chemistry*, (1960) 3th edition, Cornell University Press, Ithaca, NY.
- ⁸¹S. Sanyal, A. K. Manna, S. K. Pati, *J. Mater. Chem. C*, (2014) 2, 2918.
- ⁸²H. Shin, S. Kang, J. Koo, H. Lee, J. Kim, Y. Kwon, *Chem. Phys.* (2014) 140, 114702.
- ⁸³T., Kosugi, T. Miyake, S. Ishibashi, R. Arita, H. Aoki, *Phys. Rev. B*, (2011) 84, 020507.
- ⁸⁴P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B*, (1994) 50, 17953.
- ⁸⁵(a) J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B*, (1992) 46, 6671-87; (b) J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B*, (1993) 48, 4978.
- ⁸⁶(a) R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, (1971) 54, 724; (b) P. C. Hariharan J. A. Pople, *Theor. Chem. Acc.*, (1973) 28, 213-22; (c) W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, (1972) 56, 2257; (d) G. A. Petersson M. A. Al-Laham, *J. Chem. Phys.*, (1991) 94, 6081.
- ⁸⁷G. Blyholder, *J. Phys. Chem.*, (1964) 68, 2772.
- ⁸⁸D. Casanova, P. Alemany, *Phys. Chem.*, (2010) 12, 15523.
- ⁸⁹(a) Y. Wang, H-J. Qian, K. Morokuma, S. Irle, *J. Phys. Chem A*, (2012) 116, 7154; (b) Peng, S.; Cho, K. *Nanotechnology*, (2000) **11**, 57-60; (c) Chang, H.; Lee, J. D.; Lee, S. M.; Lee, Y. H., *Appl. Phys. Lett.*, (2001) **79**, 3863-3865; (d) Zhao, J.; Buldum, A.; Han, J.; Lu, J. P., *Nanotechnology*, (2002) **13**, 195-200.
- ⁹⁰A. S. Rad, S. S. Shabestari, S. A. Jafari, M. R. Zardoost, A. Mirabi, *Molecular Physics.*, (2016) 114, 1756-62.
- ⁹¹Y. Lind, J. W. Connell, *Nanoscale* (2012) 4, 6908-39.