



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**ESTUDIO TEÓRICO DE NANO-HOJUELAS DE FOSFORENO SUSTITUIDAS  
CON HETEROÁTOMOS**

**TESIS**

PARA OBTENER EL GRADO DE:

**DOCTOR EN CIENCIAS**

PRESENTA:

**M en C. CÉSAR GABRIEL VERA DE LA GARZA**

ASESOR

**DR. SERGUEI FOMINE  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM.**

**CIUDAD DE MÉXICO, ENERO, 2023**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**ESTUDIO TEÓRICO DE NANO-HOJUELAS DE FOSFORENO  
SUSTITUIDAS CON HETEROÁTOMOS**

**T E S I S**

**PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

**DOCTOR EN CIENCIAS**

**P R E S E N T A**

**M. en C. CÉSAR GABRIEL VERA DE LA GARZA**

**DR. SERGUEI FOMINE  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM.**



Ciudad de México, marzo, 2023.

JURADO ASIGNADO:

- Presidente: Dr. Luis Emilio Orgaz Baqué
- Vocal: Dra. Ana María Martínez Vázquez
- Vocal: Dr. J. Jesús Hernández Trujillo
- Vocal: Dr. Annia Galano Jiménez
- Secretario: Dr. Fernando Colmenares Landín

Sitio donde se desarrolló el proyecto:

Instituto de Investigaciones en Materiales, U. N. A. M.

Asesor:

Dr. Serguei Fomine

Alumno:

M en C. César Gabriel Vera de la Garza

## **Agradecimientos:**

- A CONACyT, por otorgarme la beca con CVU 859,569 que me impulsó a seguir adelante con mis estudios.
- A la UNAM y al IIM por darme esta magnífica oportunidad.
- Al Dr. Serguei Fomine, por compartirme tanto conocimiento y ser un ejemplo a seguir.
- Al jurado, integrado por: Dr. Luis Emilio Orgaz Baqué; Dra. Ana María Martínez Vázquez; Dra. Annia Galano Jiménez; Dr. Fernando Colmenares Landín y Dr. Jesús Hernández Trujillo.
- A mis padres, Gabriela de la Garza y Gregorio Vera, por estar conmigo siempre, sus consejos, y el invaluable apoyo que me han dado.
- A Abril Jurado, Noé Jaramillo, Miguel Sánchez, Wilhelm González, Priscilla Román, Enrique García, Ixim Núñez, Enrique Rodríguez y Fernando Belmont. Por su invaluable apoyo, sus consejos de vida y por todo lo que me han aportado para hacerme una mejor persona. Son increíbles.
- A todos mis compañeros del equipo de investigación del Dr. Fomine. Siempre estaré agradecido con ustedes.

## • Índice

1. Antecedentes.	6
2. Contribución.	11
3. Hipótesis.	12
4. Objetivos.	13
5. Metodología.	14
6. Resultados y discusión.	20
a. Geometría de las nano-hojuelas neutras simples y dobles de fosforeno negro: puras y sustituidas.	20
b. Energía de interacción entre las nano-hojuelas de fosforeno negro.	26
c. Propiedades electrónicas de las nano-hojuelas de fosforeno negro simples y dobles.	28
i. Energía de banda prohibida.	28
ii. Densidad de estados.	31
iii. Energías de ionización (EI) y afinidades electrónicas (AE).	32
iv. Energía de reorganización de huecos y cargas NBO.	36
d. Geometría de las nano-hojuelas isoméricas de fosforeno (haquelitas de fosforeno): puras y sustituidas con Al, Si y S.	40
e. Propiedades electrónicas de las nano-hojuelas isoméricas de fosforeno: puras y sustituidas con Al, Si y S.	43
i. Energía de banda prohibida.	43
ii. Densidad de estados.	44
iii. Energías de ionización (EI) y afinidades electrónicas (AE).	44
iv. Energía de reorganización de huecos y cargas NBO.	46
7. Discusión de resultados.	47
a. Estructura tridimensional y energía de banda prohibida.	48
b. Energía de ionización.	50
c. Afinidades electrónicas.	51
d. Energía de reorganización.	52
8. Conclusiones y metodología teórica sugerida para el desarrollo de nuevos materiales a base de fosforeno negro.	54
9. Bibliografía.	57
10. Apéndices.	59

## 1. Antecedentes.

El grafeno, preparado a partir de la separación de mono-capas de grafito [1-3] ha sido un material importante al que desde su preparación, se le han dedicado numerosas investigaciones en un intento por comprender sus propiedades electrónicas, mecánicas y térmicas, entre otras [2,4-9]. De entre todas sus propiedades, una de las más importantes es la movilidad de portadores de carga y resistencia mecánica [10], misma que lo convierte en un candidato excelente para su aplicación en dispositivos de almacenamiento de energía, celdas fotovoltaicas o en el área biomédica [10]. Sin embargo, el grafeno, por su naturaleza, presenta una energía de banda prohibida igual a cero, y dado que es necesaria una energía de banda prohibida distinta de cero para poder controlar portadores de carga con un campo eléctrico externo, el material se encuentra limitado para ser usado en ciertas aplicaciones, como por ejemplo, dispositivos optoelectrónicos.

El éxito del grafeno motivó la búsqueda de materiales bidimensionales, y desde su obtención en el 2004, han surgido diversos análogos, como: nitruro de boro hexagonal [11], nitruro de carbono [12], óxidos de metales de transición [13], y materiales elementales como germaneno, siliceno y estaneno [13]. Estos materiales han ganado gran cantidad de atención debido a sus extraordinarias propiedades físicas, químicas y electrónicas. Además, las investigaciones recientes sobre materiales bidimensionales han abierto la puerta para el desarrollo de tecnología post-silicio. De entre todos los materiales bidimensionales, el disulfuro de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ) ha sido uno de los más explorados debido a que presenta una energía de banda prohibida ajustable, que va desde 1.8 eV para las monocapas, hasta 1.2 eV para los sistemas más apilados [14].

A pesar de que  $\text{MoS}_2$  resuelve el problema de la energía de banda prohibida igual a cero del grafeno, padece de una baja movilidad de portadores de carga, en comparación con grafeno [16]. Y de acuerdo a la literatura, además de una energía de banda prohibida distinta de cero, se requiere de una movilidad de portadores de carga razonable para hacer al material un candidato para ser aplicado en dispositivos lógicos u optoelectrónicos [16]. Para fines comparativos y a modo de clarificar un poco los puntos anteriormente expuestos, algunas de las propiedades de los materiales ya mencionados se encuentran en el Recuadro 1.

Parámetros	Grafeno	$\text{MoS}_2$	h-BN	Fosforeno negro
Naturaleza	Semimetal	Semiconductor	Aislante	Semiconductor
Energía de banda prohibida (eV)	0	1.2-1.8	5.9	0.3-2.0
Tipo de portador	Ambipolar	Tipo n	---	Ambipolar
Movilidad ( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-2}$ )	$2 \times 10^5$	10-200	---	$10^3$
Conductancia térmica ( $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ )	$5 \times 10^3$	34-52	250-360	10-36
Módulo de Young (GPa)	$10^3$	270-400	200-900	35-166

Recuadro 1: comparación de distintas propiedades fundamentales de algunos materiales bidimensionales con valores tomados de [15].

Un sistema análogo al grafito/grafeno es el fósforo negro, el cual es uno de los alótropos del fósforo, mismo que presenta una estructura compuesta por capas unidas por interacciones intermoleculares [18,19]. Este alótropo de fósforo es un semiconductor intrínseco con una energía de banda prohibida de aproximadamente 0.3 a 2.0 eV, de acuerdo a lo reportado en la literatura [18,19]. E

Hace más de 4 años, se logró separar experimentalmente capas de fósforo negro mediante exfoliación, en un proceso similar al que se usa para conseguir grafeno, obteniéndose así un material análogo al grafeno, pero con fósforo [18,19]. Dicho material fue denominado como “fosforeno” o “fosforeno negro” [18,19,20]. En la Figura 1 se encuentra esquematizado el citado proceso para la obtención de fosforeno.

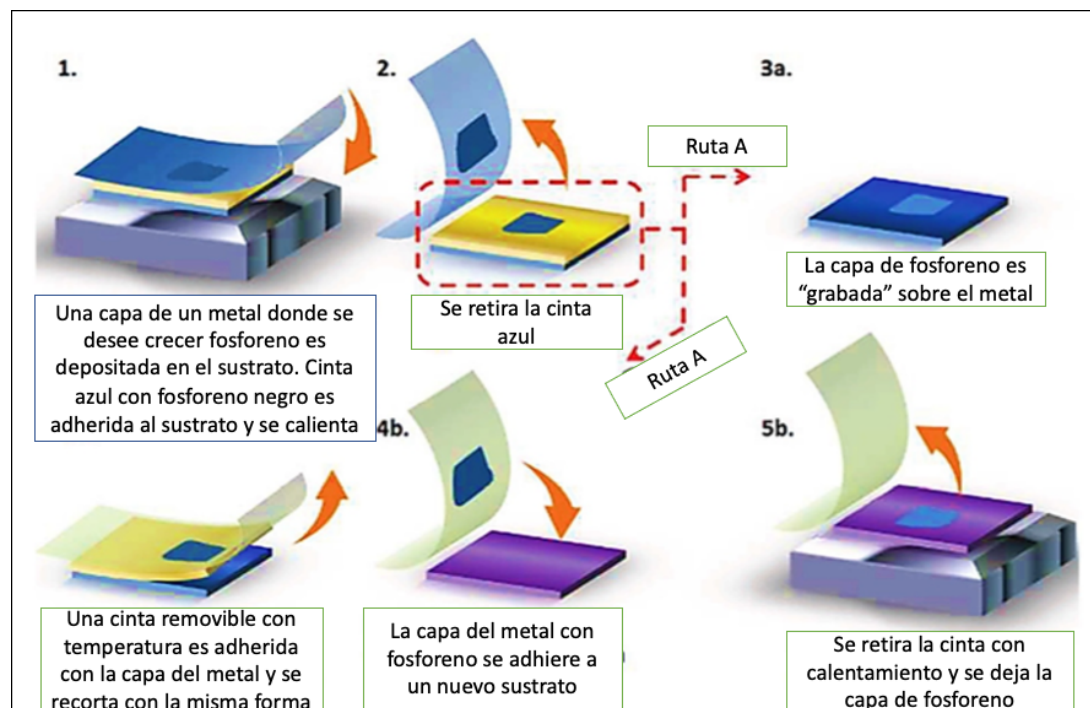


Figura 1: reproducción traducida al español de una imagen encontrada en [17], donde se esquematiza el proceso de crecimiento por capas de fosforeno mediante exfoliación asistida por metal.

Se sabe que cambiando la estructura cristalina del fósforo negro, las propiedades de este, y su respectivo fosforeno cambian dramáticamente, siendo posible llegar a un nuevo alótropo llamado: “fosforeno azul”. Este nuevo material ya había sido predicho teóricamente en 2014 [21], se sabe que presenta una energía de banda prohibida de 2 eV y tiene un gran potencial para aplicaciones en dispositivos opto-electrónicos [21].

Una propiedad interesante del fosforeno negro y del fosforeno azul, es la fuerte sensibilidad de la energía de banda prohibida a la deformación mecánica del material. Mediante



la cual, el comportamiento electrónico de cualquiera de los dos fosforenos puede ser convertido de semiconductor a metal de transición, únicamente mediante deformación mecánica [22,23].

Además, se han predicho otras formas alotrópicas de fosforeno casi tan estables como las dos mencionadas anteriormente, mismas que han sido las únicas obtenidas de manera experimental. Todas estas formas alotrópicas presentan propiedades electrónicas diferentes [24,25,26], algunas de las cuales se muestran en la Figura 2 y otras en la Figura 3. Sin embargo, pocos estudios teóricos han sido realizados a la fecha y en todos se han utilizado modelos periódicos para sistemas uni y bidimensionales, mientras que solo unos pocos estudios incluyen nano-hojuelas de fosforeno puras o sustituidas [27,28].

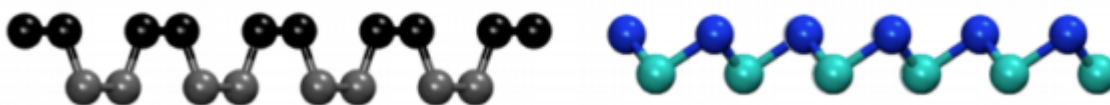


Figura 2. Vista lateral de la estructura del fosforeno negro (izquierda) y fosforeno azul (derecha). Solo el fosforeno negro será estudiado en el presente proyecto. El fosforeno tiene dos lados: silla y zigzag. Gracias a esta vista es posible apreciar el lado zigzag.

Emplear nano-hojuelas para modelar sistemas abre las puertas para la construcción de materiales con diferentes formas y tamaños, y permite el cálculo de especies cargadas con sus respectivas propiedades, contrario a lo que ocurre con los sistemas uni y bidimensionales periódicos. Otro punto que resulta importante es que el empleo de nano-hojuelas permite tener mayor control sobre la sustitución, mismo que podría ayudar a modular las propiedades de estos sistemas en una dirección deseable, como por ejemplo incrementar o disminuir su energía de banda prohibida para satisfacer los requerimientos de un nuevo dispositivo.

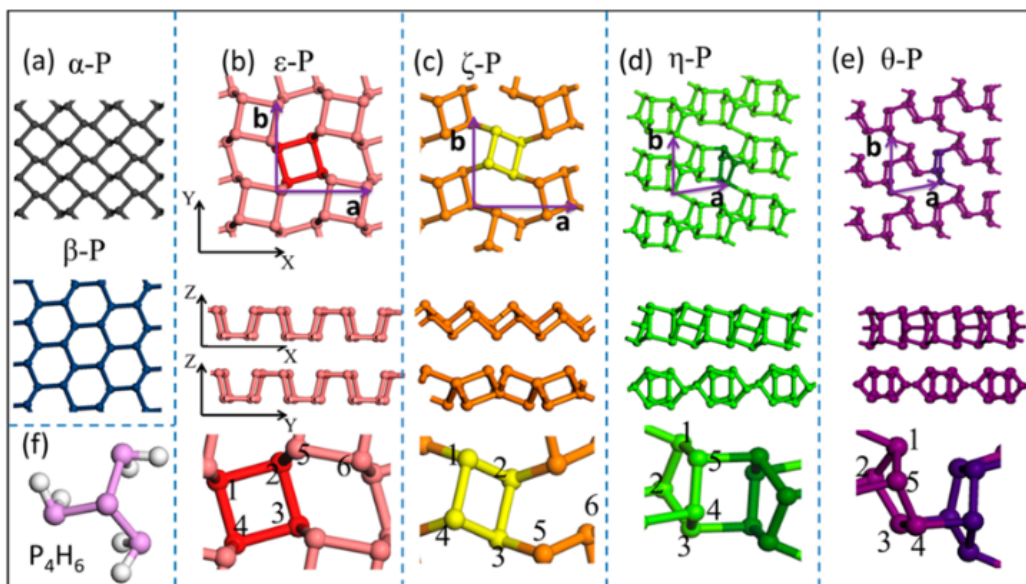


Figura 3. Diversas formas alotrópicas de fosforeno (P).

(a) negro ( $\alpha$ -P), azul ( $\beta$ -P).

(b, c, d, e) Sin nombre formal; etiquetados con letras griegas ( $\epsilon$ ,  $\zeta$ ,  $\eta$ ,  $\theta$ ) por los autores de [22].

(f) molécula  $P_4H_6$ .

Imagen tomada de [29].

El presente proyecto se encuentra enfocado en la realización de un estudio teórico sobre la estructura electrónica de nano-hojuelas de fosforeno negro, simples, y dobles; puras y sustituidas con Al, Si y S. Esto con el fin de evaluar cómo es que la sustitución con elementos de diversos tamaños o con distinta electronegatividad al fósforo, modifica propiedades electrónicas como la energía de ionización, afinidad electrónica, energía de banda prohibida y energías de reorganización de electrones y huecos. Estos parámetros son fundamentales para entender el comportamiento electrónico del material, como por ejemplo: saber cuán fácil o difícil es remover o agregar un electrón y cómo se distribuyen las cargas; la facilidad o dificultad con la que se mueven los electrones y huecos a través de él, o cuánta energía se necesita para excitar sus electrones y que estos participen en la conducción y así proponer aplicaciones para este material [30].

Además, se buscará que los sistemas de nano-hojuelas empleados sean representativos de los sistemas bidimensionales periódicos, de modo que los resultados y tendencias obtenidas puedan servir para describir sistemas macroscópicos, más apegados a la realidad. También se incluye un análisis de resultados que permite la modificación de las propiedades electrónicas del fosforeno negro de forma controlada, solo manipulando la cantidad o tipo de átomos sustituyentes.

Asimismo, se incluye el estudio de dos nano-hojuelas de fosforeno negro apiladas una sobre la otra, puras y sustituidas con los elementos antes dichos, en virtud de que se consideran estos sistemas como un mejor modelo para el fósforo negro que los constituidos por nano-hojuelas individuales, ya que podrían ser obtenidos experimentalmente con mayor facilidad que las nano-hojuelas simples mediante métodos convencionales como la exfoliación [31] y por lo tanto, resulta aún más importante conocer sus propiedades. Esto es similar a lo que ocurre con el grafeno, donde experimentalmente y mediante el mismo método es posible obtener sistemas con 1 a 5 hojuelas de grosor con mayor facilidad [31]. Sistemas que hasta un apilamiento máximo de 10, conservan las propiedades del grafeno [31].

Este trabajo también contiene el estudio de una estructura alotrópica de fosforeno constituida por anillos de cinco y siete miembros fusionados, de manera similar a los defectos de Stone-Wales que pueden ser observados en el grafeno y son conocidos como haquelitas [32,33]. El bloque de construcción principal de las haquelitas es la molécula de azuleno [34].

Si bien el  $\beta$ -P, constituido por anillos de seis miembros, de manera homóloga al grafeno, ya fue propuesto y estudiado brevemente de manera teórica hace unos años [29]. El fosforeno con estructura alotrópica de haquelita, no ha sido propuesto ni estudiado a la fecha y creemos que dada la geometría del fósforo en el fosforeno mezclada con un arreglo como este, podría resultar en un material importante para la creación de nuevos semi-conductores a base de ese

elemento, o a la construcción de nano-tubos que podrían ser aplicados en sistemas opto-electrónicos.

Se sabe que al menos para grafeno, esta isomerización puede ser fácilmente inducida irradiándolo con un haz de electrones [34,35]. Pese a que la estructura compuesta por hexágonos en un arreglo similar a un panal de abejas es la más estable para el carbono 2D, no es de hecho la única que es posible encontrar [36, 37]. De acuerdo a lo reportado en la literatura, la siguiente estructura más estable es justamente la de haquelitas [26,37,38], por lo que suponemos que una estructura de fosforeno haquelita podría ser energéticamente favorable y por ende, sintetizada en un laboratorio.

Las haquelitas atrajeron la atención de la comunidad científica debido a su habilidad para formar complejos mucho más fuertes con Li en comparación con el grafeno, mismo que convierte a estas estructuras en candidatos prometedores como materiales para ánodos de baterías de iones de litio [35].

Por lo tanto, uno de los objetivos del proyecto es explorar la posibilidad de la formación de esta estructura alotrópica y así poder determinar su estabilidad relativa en comparación con el fosforeno negro, en virtud de que la diferencia más significativa entre las estructuras bidimensionales de carbono, y las de sus análogos con fósforo es la falta de conjugación p en estas últimas. Se sabe que la hibridación  $sp^2$  es poco común para los elementos superiores al tercer periodo, motivo por el cual el fosforeno no es plano como el grafeno. Este factor puede contribuir a estabilizar dicho análogo inorgánico de haquelita, ya que al estar conformada por fósforo, dada su naturaleza electrónica existe la posibilidad de que dicho sistema no sea plano, y en caso de existir conjugación p el sistema tendría tensión que le impediría doblarse, disminuyendo la energía del sistema al disminuir las repulsiones entre los pares electrónicos libres en el átomo de fósforo.

## 2. Contribución.

Fue llevado a cabo un estudio teórico sistemático de las propiedades electrónicas de fosforeno uni- y bidimensional mediante el cálculo de la estructura electrónica de nano-hojuelas de fosforeno individuales y apiladas sustituidas con átomos de Al, Si y S utilizando métodos computacionales como DFT, RASSCF y TD-DFT.

Extrapolando las propiedades electrónicas calculadas a sistemas periódicos, se diseñó un método que permite modificar las propiedades del fosforeno negro de forma controlada mediante sustitución y/o apilamiento de sus nano-hojuelas, esto con el fin de presentarle al experimentador un sustento teórico que le permita la construcción de un material a base de fosforeno con alguna o algunas propiedades electrónicas particulares, de acuerdo a sus necesidades. Por ejemplo: abatir o incrementar la energía de banda prohibida, la conductividad del material, o manipular alguna otra propiedad electrónica únicamente sustituyendo el sistema con Al, Si o S.

Se realizó el estudio teórico de una estructura de fosforeno alotrópico no reportado en la literatura para evaluar su estabilidad relativa en comparación con fosforeno negro, en virtud de buscar más y mejores materiales para ser aplicados en dispositivos opto-electrónicos

Los resultados más importantes de esta investigación fueron publicados en revistas internacionales arbitradas con las siguientes referencias:

- Vera de la Garza, C.G., Vallejo Narváez, W.E., Solís Rodríguez, L.D. et al. Novel 2D allotropic forms and nanoflakes of silicon, phosphorus, and germanium: a computational study. *J Mol Model* 27, 142 (2021). <https://doi.org/10.1007/s00894-021-04775-4>
- Vera de la Garza, C.G., Rodríguez, L.D.S., Fomine, S. et al. In silico modeling: electronic properties of phosphorene monoflakes and biflakes substituted with Al, Si, and S heteroatoms. *J Mol Model* 27, 171 (2021). <https://doi.org/10.1007/s00894-021-04789-y>

### 3. Hipótesis.

Al incrementar la cantidad de átomos sustituyentes con más electrones que el P en la nano-hojuela se espera que la afinidad electrónica aumente y el potencial de ionización disminuya, tal como ocurre en grafeno [32]. Se espera que el comportamiento sea inverso con elementos sustituyentes con menos electrones que P.

La capacidad de transporte de carga de las nano-hojuelas de fosforeno aumentará como función de la cantidad de sustituyentes, sin importar la naturaleza de los mismos, ya que se están adicionando portadores de carga (electrones o huecos) al sistema, independientemente de las repulsiones o atracciones que puedan surgir producto de la incorporación o remoción de electrones o al cambio de polaridad del enlace X-P en el sistema, donde X es el átomo sustituyente.

Implementar elementos deficientes en electrones alterará el equilibrio que existe entre las repulsiones de los pares electrónicos libres de los átomos de fósforo en la estructura de fosforeno negro, provocando que el material se doble, debido a que una de las caras del fosforeno tendrá más pares electrónicos libres y por ende más repulsiones que la otra.

La ausencia de conjugación p en el fosforeno haquelita puede contribuir a estabilizar estas estructuras isoméricas en comparación con el fosforeno negro, debido a que las repulsiones entre los pares electrónicos libres así como la geometría piramidal del fósforo en el fosforeno, permitirán que el material se doble formando sistemas similares a tubos, disminuyendo la conductividad de estos sistemas en comparación con las nano-hojuelas de fosforeno negro ya que la pérdida de planaridad dificultará el transporte de electrones a través del sistema.

#### 4. Objetivos.

- Comprender y modelar la estructura electrónica del fosforeno negro y fosforeno haquelita, así como estudiar su comportamiento ante la sustitución con Al, Si, S o al apilamiento.
  - Realizar un estudio teórico sistemático de la estructura electrónica de nano-hojuelas de fosforeno negro individuales y apiladas; puras y sustituidas, así como de los sistemas de fosforeno haquelita puros y sustituidos.
    - Obtener propiedades electrónicas como: afinidad electrónica, energía de ionización, energía de banda prohibida, capacidad de transporte de carga y conductividad mediante el cálculo de relajación y naturaleza del estado basal en términos de multiplicidad de espín.
- Modular las propiedades electrónicas de las nano-hojuelas de fosforeno negro y del fosforeno haquelita mediante la sustitución con Al, Si y S para que las tendencias que se obtengan a través de los resultados, faciliten al experimentador, la síntesis de materiales electrónicos a base de fosforeno con las propiedades adecuadas para cumplir algún requerimiento específico, como la construcción de un dispositivo.

## 5. Metodología.

Con base en los resultados obtenidos en el estudio previo realizado por este grupo de trabajo [27,30], la nano-hojuela de fosforeno cuyas propiedades pueden ser fácilmente extrapoladas a sistemas periódicos es aquella que tiene 186 átomos de fósforo o 192 átomos en total, considerando los átomos de hidrógeno periféricos. Esto se debe a que sus propiedades se parecen más a las de un sistema periódico, sin ser demasiado grande como para representar un problema de costo computacional. Por lo tanto, el sistema estudiado fue una nano-hojuela de fosforeno cuadrada con 186 átomos de fósforo. Las nano-hojuelas dobles constan de 372 átomos de fósforo.

Se realizó un análisis de la energía de las diferentes formas en las que se pueden apilar dos nano hojuelas, y se encontró que la estructura de nano-hojuelas dobles con menor energía es aquella donde los lados zigzag se encuentran apilados tal como se muestra en la Figura 3.

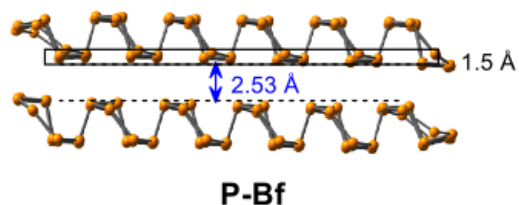


Figura 3. Vista lateral de la conformación más estable de dos nano-hojuelas de fosforeno negro apiladas una sobre la otra sobre sus lados zigzag, formando la nano-hojuela doble sin sustituyentes (P-Bf). Se muestra la distancia interlaminar (2.53 Å).

TPSS es un funcional no-empírico diseñado para moléculas y sólidos [38]. Este funcional reproduce adecuadamente las longitudes de enlace, ángulos de valencia, afinidades electrónicas y energías de ionización, entre otras propiedades en sólidos como: Li, Na, K, Al, C, Si, SiC, Ge y GeAs, comparado con funcionales como LSD, PBE y PBE0 [38,39,40]. TPSS presenta una ventaja práctica importante sobre los funcionales híbridos, ya que estos últimos presentan un elevado costo computacional para el tamaño de sistema estudiado durante el presente proyecto [39].

La optimización de las geometrías, así como el cálculo de las propiedades antes mencionadas fue realizada con los softwares Turbomole v7.3 [41] y Gaussian 16 revisión A3 [42] utilizando el funcional TPSS [33] con la corrección de dispersión D3BJ, la base def2-SVP y la aproximación de la resolución de identidad RI. Quedó demostrado en estudios previos [27,30,43], que la base def2-SVP ofrece muy buenos resultados para este tipo de sistemas, ya que permite reproducir adecuadamente las propiedades de los mismos [27,30,43], sin comprometer el costo computacional. Por ejemplo, al aumentar la base, el error obtenido para las longitudes de enlace y ángulos de valencia en el fósforo negro no disminuye significativamente. Sin embargo, sí aumenta significativamente el tiempo de cómputo, en comparación con la base def2-TZVP. Además, la corrección de dispersión es importante en virtud de que muchos funcionales no la

incluyen y suelen ser las fuerzas de dispersión de London las que determinan la estructura de moléculas grandes [44,45], y podrían ser cruciales para el modelado de los sistemas dobles. La aproximación de la resolución de identidad es importante, ya que facilita el tratamiento eficiente de las integrales de Coulomb de dos electrones, disminuyendo el tiempo de cómputo [46].

Las frecuencias normales de vibración fueron calculadas para todas las estructuras estudiadas de modo que se pueda garantizar que se encuentran en el mínimo de la superficie de potencial (sin frecuencias imaginarias). La densidad de estados total (TD-DOS, por sus siglas en inglés), tanto para las mono- como las bi- nano-hojuelas fue calculada con el programa Multiwfn 3.8 [47].

Los sistemas de mono y bi- nano-hojuelas de fosforeno negro sustituidos con 4, 6, 8, 10 y 12 átomos sustituyentes fueron construidos para cada átomo (Al, Si y S). Para fosforeno haquelita, solo fue posible trabajar con 2 y 4 átomos sustituyentes de cada tipo (Al, Si y S), además del sistema sin sustituyentes, debido a la imposibilidad de optimizar estructuras con un mayor número de átomos sustituyentes, y a las dificultades técnicas dada la naturaleza intrínseca de dichos sistemas. Ello será discutido más adelante.

Se eligen estos átomos en virtud de su similitud en cuanto a radio atómico con el fósforo, por lo que la sustitución no representará un problema de tamaños, sino de fenómenos electrónicos. El aluminio presenta una naturaleza electrónica diferente a fósforo pero con una valencia igual a 3, misma que es con la que actúa el fósforo en el fosforeno. Para el caso de Si y S, ambos átomos presentan una valencia distinta de 3, por lo que los electrones no enlazantes que resulten de la sustitución pueden favorecer la modificación de propiedades una dirección deseable.

Es importante mencionar que los átomos sustituyentes fueron añadidos en pares para evitar la formación de sistemas con número non de electrones. En caso contrario, no hubiera sido posible comparar sistemas con y sin sustituyentes. El patrón de sustitución elegido fue aquel que permitió la conservación de la simetría de los sustituyentes en las nano-hojuelas no optimizadas, en virtud de poder realizar un estudio sistemático sin tantas variables aleatorias. Ya que se encontró que el cambio en la posición de los átomos sustituyentes, altera la energía del sistema, entre otras propiedades. Por lo que es necesario tenerlos en la misma posición, para que los sistemas sustituidos sean comparables entre sí.

Para cada especie, los singuletes y tripletes fueron optimizados para localizar el respectivo estado basal del sistema. Posteriormente fue realizado el análisis de estabilidad de triplete de los sistemas. En caso de resultar inestables, la estructura fue re optimizada como un singulete de capa abierta no restringido (OSS, por sus siglas en inglés).

La evaluación del carácter multiconfiguracional de los sistemas estudiados fue realizada mediante cálculos de punto simple utilizando métodos de espacio activo restringido de campo completo (RASSCF, por sus siglas en inglés). Estos cálculos fueron realizados para aquellos sistemas del tipo singulete de capa cerrada que mostraron tener inestabilidad de triplete, es decir,



que de acuerdo a lo calculado, existe un sistema no restringido que es más estable que singulete [48,49]. Se utilizó un espacio activo de 20 electrones y 20 orbitales. Estos cálculos fueron realizados utilizando el software Gaussian 16 revisión A3.

El modelo RAS utilizado fue mediante los espacios RAS1 y RAS3, los cuales consistieron de 6 orbitales y hasta dos huecos en RAS1 y hasta 2 electrones en RAS3. El resto de los orbitales se encontró en el espacio RAS2. La base 6-31G\*(5d) fue utilizada para estos cálculos.

Por su parte, RASSCF, al ser un método multiconfiguracional no se encuentra afectado por problemas como la contaminación de espín. Además, RASSCF toma en cuenta una fracción de la correlación estática, parámetro ausente en métodos mono-configuracionales como DFT [38]. Por todo lo anterior, RASSCF permite la asignación correcta del estado basal en sistemas multiconfiguracionales en comparación con métodos como DFT.

De acuerdo a la química del estado sólido, un factor involucrado en la conductividad de las nano-hojuelas es la movilidad de huecos, misma que se encuentra relacionada con la energía de reorganización interna ( $\lambda$ ) [50]. Esta última propiedad podría describirse brevemente como la energía necesaria para que el sistema realice los cambios estructurales necesarios para permitir la transferencia de electrones a través de su estructura [50,51].

Sin embargo, para describir la transferencia de carga y clarificar un poco, se utilizará la teoría de Marcus, quien entre 1956 y 1965 publicó una serie de artículos sobre las reacciones de transferencia electrónica [50,51]. Si bien existen dos mecanismos fundamentales para explicar el transporte de carga (régimen de bandas y "hopping"), el mecanismo de hopping es el más utilizado para el estudio de semiconductores [50,51]. Este proceso podría describirse como una reacción de intercambio electrónico donde la carga se encuentra localizada el tiempo suficiente como para que la geometría se relaje, y posteriormente la carga vaya "saltando" (hopping, por su traducción del inglés) entre todos los átomos o moléculas adyacentes en el semiconductor [50,51].

De acuerdo a la teoría de Marcus, la constante de transferencia de carga  $k_{et}$  puede ser descrita mediante la siguiente ecuación:

$$k_{et} = (t^2/\hbar) (\pi/\lambda_{\pm}k_B T)^{1/2} \exp(-\lambda_{\pm}/4k_B T)$$

donde  $t$  es la integral de transferencia,  $\lambda_{+/-}$  es la energía de reorganización (para huecos  $\lambda_+$  y para electrones  $\lambda_-$ ),  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura absoluta del sistema.

Analizando la ecuación, es posible observar que para incrementar el valor de  $k_{et}$  es necesario minimizar las respectivas energías de reorganización.

Cualquiera de las dos energías de reorganización (huecos y electrones) tiene dos componentes: uno interno que se encuentra relacionado con el impacto que tiene la donación o inyección de carga sobre el sistema, y un componente externo, que es debido a la polarización

de los sistemas adyacentes. Esta última contribución -la externa- es difícil de evaluar [50,51] por lo que generalmente su contribución se desprecia [50,51].

La energía de reorganización interna ( $\lambda$ ) se puede evaluar como la suma de la energía de reorganización de huecos  $\lambda_+$  y electrones  $\lambda_-$ . Las energías de reorganización de huecos y electrones para el transporte de huecos y electrones, respectivamente, pueden ser calculadas a partir de las siguientes ecuaciones:

Ecuación 1:

$$\lambda_+ = (E_o^+ - E_o^o) + (E_+^o - E_+^+),$$

donde ( $E_o^o$ ) representa la energía del estado neutro y ( $E_+^+$ ) la energía del estado catiónico, todos en el equilibrio. Mientras que ( $E_o^+$ ) representa la energía del estado catiónico con la geometría del estado neutro y ( $E_+^o$ ) la energía del estado neutro con la geometría del estado catiónico.

Ecuación 2:

$$\lambda_- = (E_o^- - E_o^o) + (E_-^o - E_-^-),$$

( $E_-^-$ ) denota la energía del estado aniónico al equilibrio, mientras que ( $E_o^-$ ) representa la energía del estado aniónico con la geometría del estado neutro y ( $E_-^o$ ) la energía del estado neutro con la geometría del estado aniónico.

Básicamente ambas ecuaciones son las sumas de la energía requerida para reorganizar el sistema neutro después de ser llevado a un estado aniónico o catiónico (según corresponda), más la energía requerida para reorganizar la estructura de dicha especie cargada de regreso a su estado de equilibrio en la superficie de energía potencial.

Las energías de ionización (EI) y afinidades electrónicas (AE) de las nano-hojuelas de fosforeno negro y haquelita fueron calculadas a partir de las energías de las estructuras optimizadas de las especies aniónicas y catiónicas. La EI y AE se determinaron haciendo la diferencia energética entre especies cargadas y neutras.

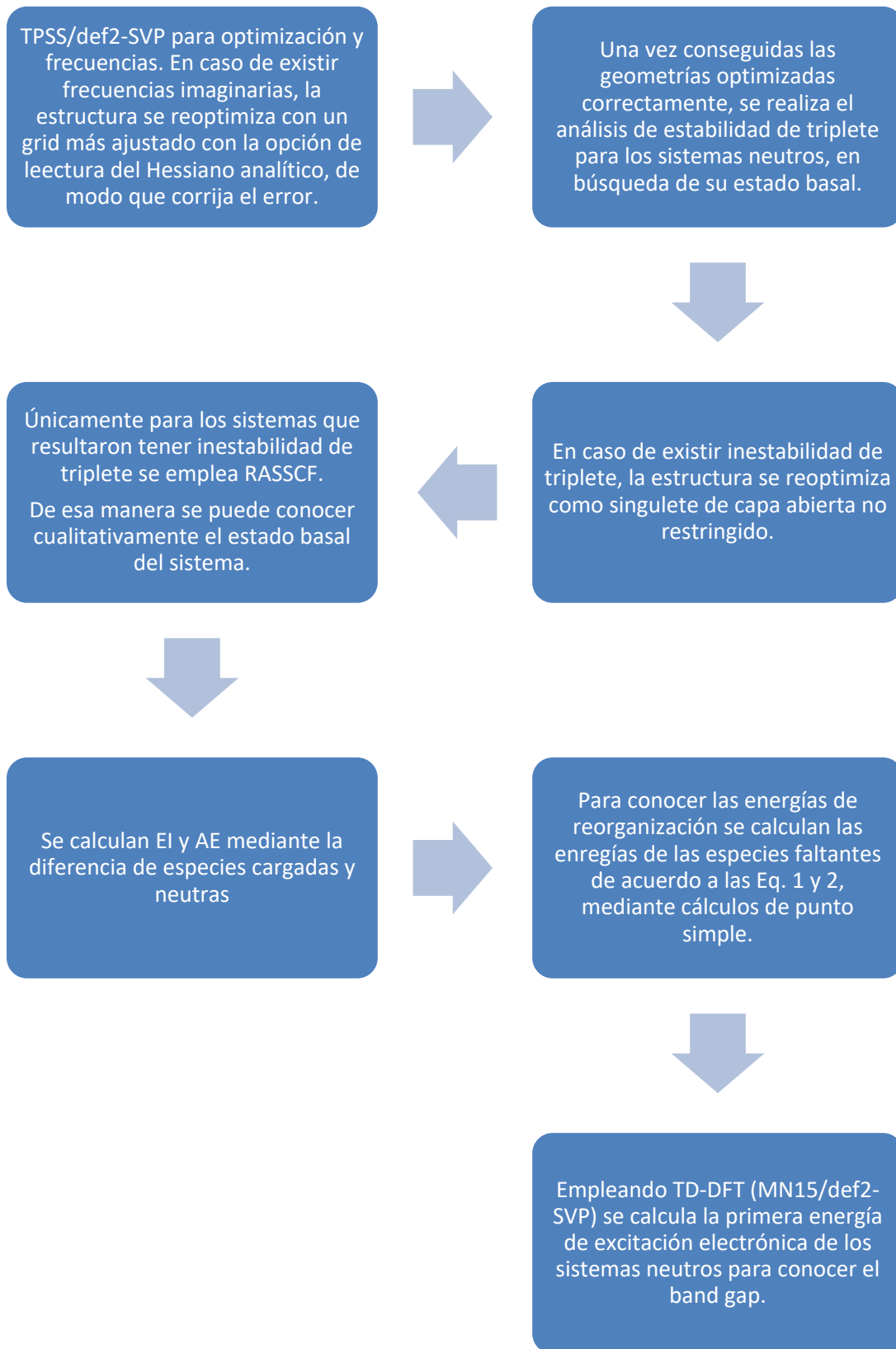
La energía de banda prohibida fue determinada de la siguiente manera: de acuerdo a la literatura, una propiedad relacionada con la banda prohibida en semiconductores es la banda óptica, definida como la primera energía de excitación electrónica del sistema  $S_0 \rightarrow S_1$  [45,50,52]. Por lo tanto, se realizaron cálculos de punto simple para cada una de las estructuras modeladas, utilizando TD-DFT. Para ello fue utilizado el funcional MN15 [50] y la base def2-SVP.

Se sabe que el funcional MN15 acoplado a la base def2-SVP ofrece buenos resultados al determinar las energías de excitación y la banda prohibida de semiconductores [47]. Otro punto importante es que de acuerdo a lo reportado en la literatura, generalmente funcionales puros

como TPSS presentan error por auto-interacción, mismo que resulta en grandes errores para cálculos de TD-DFT, aunque no para las optimizaciones y el cálculo de frecuencias [53]. Vale la pena mencionar que no es necesario emplear el mismo funcional utilizado para las optimizaciones en virtud de que ya no se están calculando frecuencias de vibración armónica, por lo que ya no resulta necesario garantizar que tanto primeras como segundas derivadas con respecto a coordenadas internas sean cero.

Con la finalidad de clarificar la metodología empleada, a continuación se presenta un diagrama de flujo con todos los métodos utilizados para todos los sistemas estudiados.

## PROCEDIMIENTO UTILIZADO PARA TODOS LOS SISTEMAS:



## 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

### (a) Geometría de las nano-hojuelas neutras simples y dobles de fosforeno negro: puras y sustituidas.

La Figura 4 muestra las estructuras optimizadas de la mono hojuela de fosforeno sin sustituir (P-Mf) y también sustituidas con 8 átomos de Al (P(8-Al)), Si (P(8-Si)) y S (P(8-S)). El resto de las mono-hojuelas se muestra en el Apéndice A1. La posición de los átomos sustituyentes (en el interior de la nano-hojuela) y su distribución se encuentra basado en lo previamente citado en la sección de Antecedentes, buscando evitar la formación de dímeros del tipo: Al-Al; Si-Si o S-S con enlaces intramoleculares.

En los tres sistemas sustituidos, el patrón de sustitución es el mismo, de modo tal que los resultados obtenidos sean comparables y esto permita la creación de una metodología para modular las propiedades de este material basados en el tipo y cantidad de átomos sustituyentes.

De acuerdo a los cálculos de estabilidad, el estado basal de casi todos los sistemas es singulete de capa cerrada. Una de las funciones que presenta el software Turbomole v7.4 (y superiores), permite conocer si la función de onda de un sistema es inestable o no, y qué tipo de inestabilidad presenta.

Solamente los sistemas P(4-S), P(4-Si) y P(12-Si) mostraron tener inestabilidad de triplete en la función de onda, lo que de acuerdo a la literatura, significa que existe una configuración de mayor multiplicidad de espín pero menor energía [54,55], o en su defecto, se trata de un sistema multiconfiguracional, por lo que su función de onda no puede ser descrita con un solo determinante de Slater [54,55]. Por lo tanto, dichas geometrías fueron optimizadas nuevamente como sistemas de capa abierta no restringidos (OSS, por sus siglas en inglés) empleando el software Turbomole v7.4. Este método es conocido como "Broken Symmetry" y permite describir sistemas biradicálicos, donde a cada electrón desapareado le corresponde una función de onda diferente. De esta manera es posible describir razonablemente bien sistemas multiconfiguracionales, siempre que existan únicamente dos principales configuraciones: singulete y triplete [54,55].

Posteriormente, se realizaron cálculos de punto simple para estos tres sistemas empleando RASSCF, donde se obtuvo como resultado que el estado de singulete es más estable que el triplete.

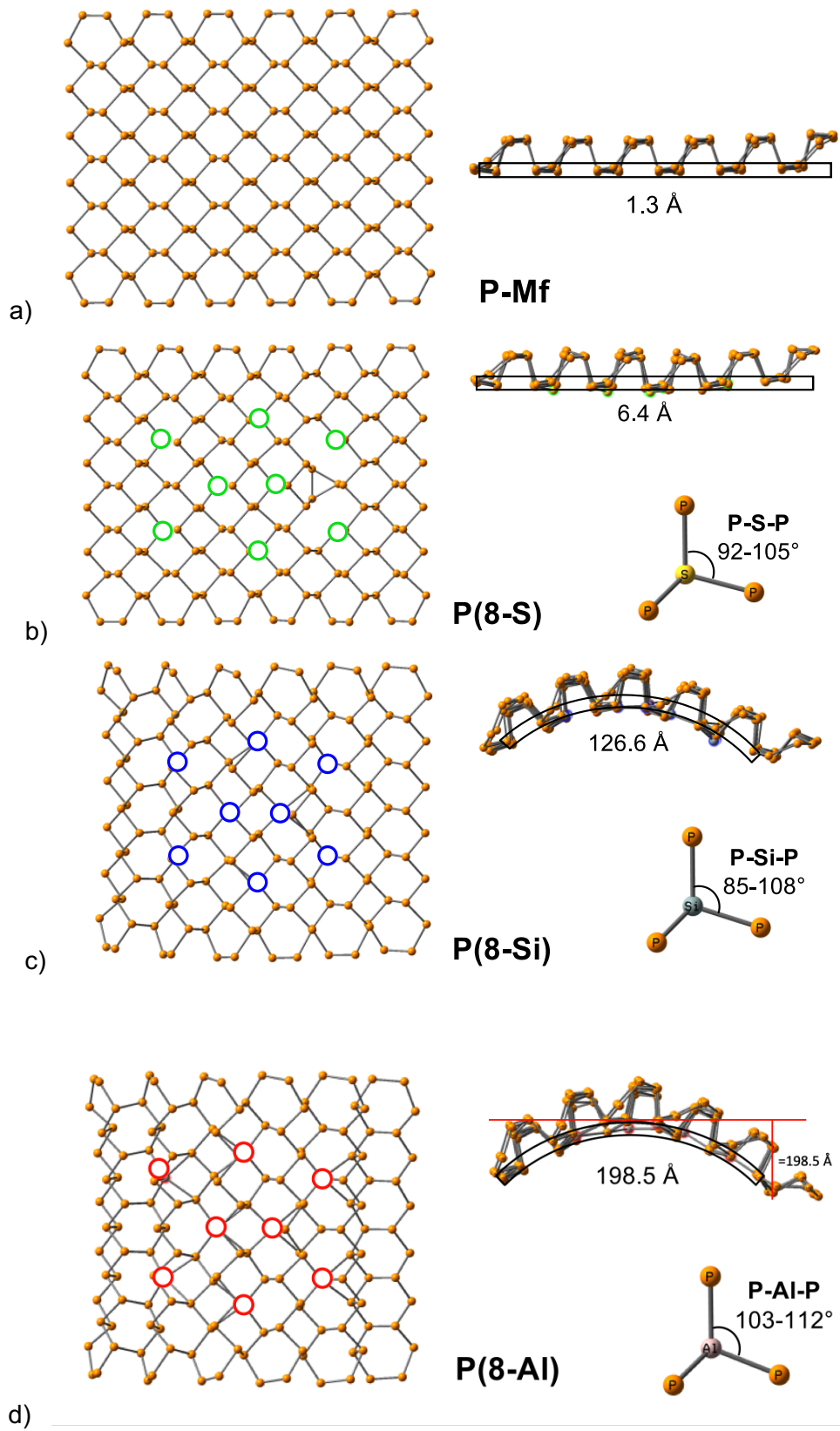


Figura 4. Estructuras de mono nano-hojuelas de fosforeno negro (o nano-hojuelas simples): Pura (P-Mf); con 8 átomos sustituyentes de azufre [P(8-S)]; 8 de silicio [P(8-Si)] y 8 de aluminio [P(8-

Al)] con los elementos resaltados en verde, azul y rojo respectivamente. Los valores reportados en Angstrom, debajo de la vista lateral de cada estructura representan la desviación del plano del sistema.

\*Mf es acrónimo de Monoflake, u hojuela individual en inglés.

La desviación del plano fue estimada utilizando el plano que contiene los átomos sustituyentes y el punto más bajo de la nano-hojuela, de acuerdo a la disposición mostrada en esta figura. Por lo tanto, la distancia que existe entre dicho punto y la recta tangente al punto más alto del plano que contiene los elementos sustituyentes, será la desviación del plano, tal como se muestra ejemplificado para el sistema P(8-Al). Los ángulos de valencia del fosforeno sin sustituyentes no se muestran en virtud de que dichos valores coinciden con lo reportado en la literatura para este sistema: 101-102°.

Haciendo una comparación entre los sistemas presentados en la Figura 4, todos resultan ser diferentes entre ellos, pudiendo ser acomodados por orden de planaridad: **P-Mf > P(8-S) > P(8-Si) > P(8-Al)**. Esta tendencia se preserva para todos los demás sistemas con más o menos número de sustituyentes (4, 6, 10 y 12), tal como se muestra en la Figura 5, donde se grafica la desviación del plano como función del número de sustituyentes para los sistemas de fosforeno negro estudiados.

Tal y como es posible apreciar en las Figuras 4 y 5, la sustitución con átomos de S conduce a la formación de nano-hojuelas estructuralmente y espacialmente similares a las nano-hojuelas simples sin sustituyentes, mientras que la sustitución con átomos de Al y Si no, pues provoca modificaciones estructurales mucho más relevantes que las que induce el S en la estructura del sistema.

La tendencia antes descrita se encuentra en concordancia con el radio de los elementos, cuyo orden creciente es el siguiente: Al > Si > S. La similitud espacial entre las mono nano-hojuelas puras y sustituidas con S puede ser explicada basándonos en que los radios atómicos de S y P son bastante similares. Sin embargo, resulta necesario mencionar que los cambios estructurales en los sistemas sustituidos con Al, pueden deberse también al carácter covalente polar del enlace Al-P, causado por las diferencias de electronegatividades entre estos dos átomos. (Ver apéndice A2).

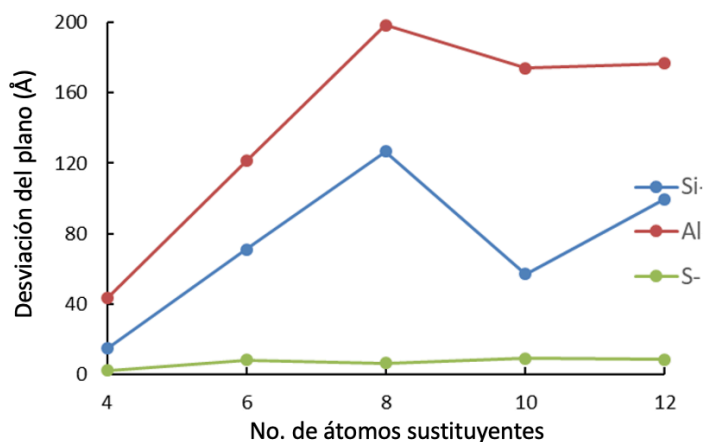


Figura 5. Se muestra la desviación del plano como función del número de elementos sustituyentes para las tres series de mono nano-hojuelas de fosforeno negro estudiadas.

La Figura 6 muestra las geometrías optimizadas de las nano-hojuelas dobles puras (P-Bf) y sustituidas con 16 átomos de S (Bf(16-S)), Si (Bf(16-Si)) y Al (Bf(16-Al)). Existen otras tres estructuras posibles que resultan de apilar las nano-hojuelas simples y se muestran en el apéndice A3, estas estructuras son menos estables que las que se presentan en la Figura 6.

Para las nano-hojuelas dobles estudiadas durante el presente trabajo, los cálculos de estabilidad muestran que prácticamente todas las nano-hojuelas dobles presentan un estado basal de singulete de capa cerrada. Solo los sistemas Bf(12-S), Bf(20-S), Bf(24-S) y Bf(20-Al) presentaron inestabilidad de triplete en la función de onda, por lo que dichas estructuras fueron optimizadas nuevamente como sistemas de capa abierta. Posteriormente se realizaron cálculos de punto simple para estos cuatro sistemas empleando RASSCF, donde se obtuvo como resultado que el estado de singulete es más estable que el triplete.

Del mismo modo en que ocurre con las mono nano-hojuelas, o nano-hojuelas simples, el orden de planaridad es el siguiente: **P-Bf** > **S-Bfs** > **Si-Bfs** > **Al-Bfs**. Este efecto es posible observarlo en los sistemas con 8, 12, 20 y 24 átomos sustituyentes, tal como se muestra en la Figura 7. Los resultados indican que al aumentar el nivel de sustitución en los sistemas de dos nano-hojuelas de fosforeno negro, la planaridad disminuye. Para los sistemas sustituidos con Al, la desviación del plano varía entre 2.7 y 12.4 Å. Esta variación es menor para los sistemas sustituidos con Si y aún menor para los sustituidos con S.

Por otro lado, las distancias interlaminares en las nano-hojuelas dobles de fosforeno negro muestran una tendencia bastante clara (Figuras 6 y 8). Al incrementar la cantidad de heteroátomos sustituyentes, disminuyen las distancias interlaminares, lo que incrementa la cantidad de contactos, en virtud de que los átomos de las distintas hojuelas comienzan a encontrarse a distancias inferiores a las sumas de sus radios de Van der Waals.



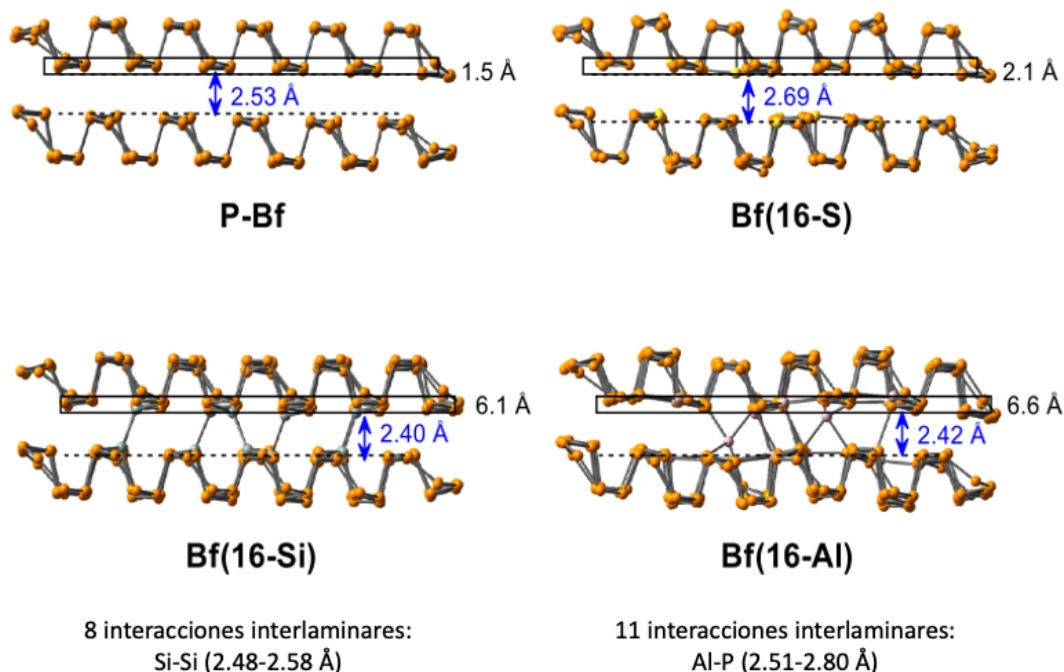


Figura 6: Geometrías optimizadas, desviación del plano y distancias interlaminares de la nano-hojuela doble pura (P-Bf) y las sustituidas con 16 átomos de S, Si o Al. Las interacciones interlaminares y sus correspondientes longitudes se encuentran indicadas. Todas las estructuras corresponden a fosforeno negro. Es necesario remarcar que estos sistemas se construyeron apilando dos nano hojuelas individuales puras o sustituidas, con los planos de los sustituyentes, encontrados. Es decir, uno frente al otro, de modo tal que los elementos sustituyentes tengan la posibilidad de formar interacciones de una lámina a la otra. Por ejemplo, el sistema Bf(16-Al), fue construido con 2 láminas P(8-Al). \*Bf es acrónimo de Biflake, u hojuela doble, en inglés.

La formación de interacciones interlaminares del tipo Al-P y Si-Si como se puede apreciar en la Figura 6 y A3 conducen a distancias interlaminares más cortas en las nano-hojuelas dobles, mientras que los sistemas sustituidos con S no presentan interacciones interlaminares ya que S y P tienen el mismo radio de van der Waals.

La presencia de estas interacciones conduce a una distorsión en las nano-hojuelas de fosforeno interactuantes, que en el caso de los sistemas con Al y Si es mucho más notorio (Figura 7) en comparación con el sistema puro y sustituido con S.

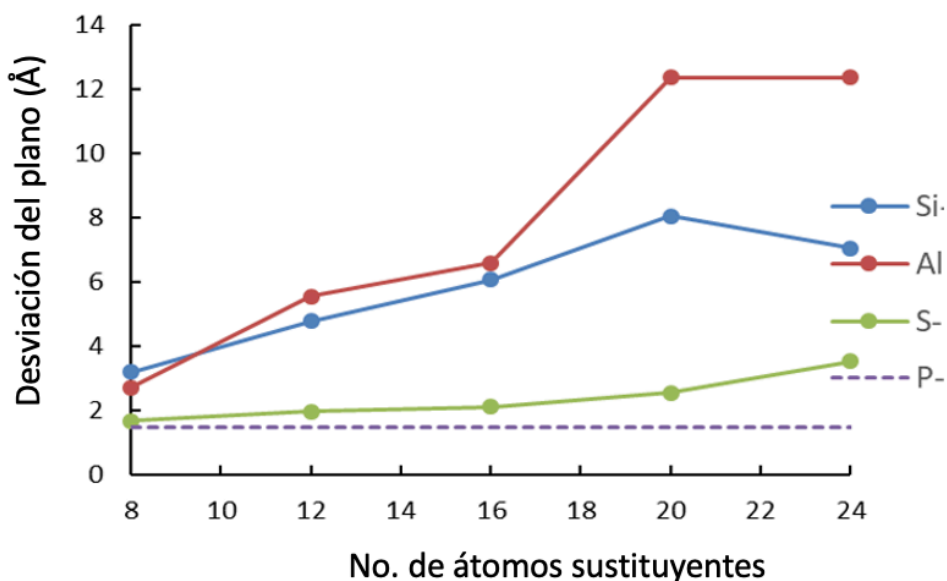


Figura 7. Desviación del plano como función del número de átomos sustituyentes para las láminas individuales en las nano-hojuelas dobles de fosforeno negro estudiadas.

La comparación de los sistemas (Figura 8), indica que la sustitución con 8 y 12 elementos provoca un aumento en la distancia interlaminar en comparación con el sistema sin sustituyentes, probablemente debido a la pérdida de planaridad de la nano-hojuela individual que compone cada sistema doble. Este efecto se conserva para todos los sistemas sustituidos con S. Sin embargo, la sustitución con 16, 20 y 24 átomos de Si o Al conduce a nano-hojuelas dobles de fosforeno negro con una distancia interlaminar menor que la que presentan los sistemas sin sustituyentes, tal como se muestra en la Figura 8. Es posible que dicha disminución se encuentre relacionada con la aparición de interacciones del tipo Al-Al, Si-Si y Si-P, que naturalmente disminuirían la distancia interlaminar, al incrementar la energía de interacción entre las nano-hojuelas. Se aprecian algunas fluctuaciones en dicha distancia a partir de la sustitución con 16 átomos de Si o Al. Quizá debido a que si bien aparecen más interacciones como las ya mencionadas, se sabe que la nano-hojuela individual, al ser sustituida, pierde planaridad, por lo que la separación entre ambas nano-hojuelas que componen al sistema doble, podría estar en función de la cantidad de interacciones interlaminares, y de la planaridad de los sistemas.

Los sistemas con Al son los que muestran los cambios más grandes en las distancias interlaminares, mismos que varían entre 2.39 Å y 2.67 Å. De manera comparativa, la sustitución con S conduce a la menor variación de esta distancia, misma que para estos sistemas oscila entre 2.57 Å y 2.74 Å. Estos resultados pueden ser explicados a partir de las geometrías que se muestran en la Figura 6 y en el apéndice A4. Al aumentar el nivel de sustitución, el número de contactos interlaminares del tipo Al-P, Si-Si o Si-P, según sea el caso, también aumenta. La formación de interacciones interlaminares no es observada en ningún sistema sustituido con S. Se considera que existe una interacción interlaminar (misma que fue representada con un enlace), cuando la distancia entre dos átomos es inferior a la suma de sus radios de Van der Waals.

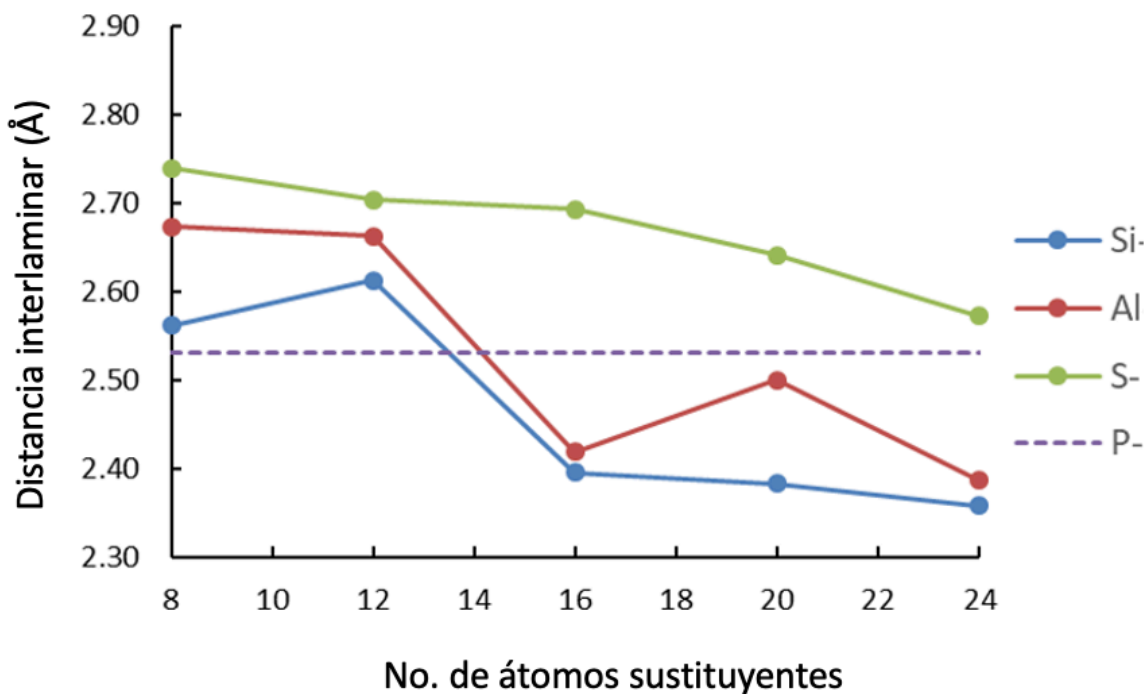


Figura 8. Distancias interlaminares como función del número de átomos sustituyentes para las nano-hojuelas dobles de fosforeno negro estudiadas.

De acuerdo a los parámetros geométricos analizados en los sistemas de nano-hojuelas de fosforeno negro, simples y dobles, es posible suponer que la sustitución sistemática con átomos de S conduce a pequeñas variaciones en la estructura de este fosforeno, en comparación con la sustitución con átomos de Al, que es la que genera los cambios más grandes, y con la sustitución con Si, del cual podríamos decir, genera cambios moderados.

Esta tendencia, que por cierto se mantiene para el rango completo de sustituciones, puede ser explicada en términos del radio atómico. Los radios atómicos del S y P son bastante similares, mientras que P en comparación con Al y Si, sí difiere un poco más. Esto significa que los átomos de S no producen cambios estructurales grandes al ser introducidos en la estructura del fosforeno negro, mientras que los átomos de Al y Si, sí.

**(b) Energía de interacción entre las nano-hojuelas de fosforeno negro que componen un sistema doble.**

Las energías de interacción relativas para las nano-hojuelas dobles de fosforeno negro se muestran en la Figura 9. Los valores de las energías revelan que los sistemas sustituidos con Si presentan energías de interacción superiores. Los sistemas sustituidos con Al muestran una variación en la energía de interacción que oscila alrededor de los valores que presenta el sistema sin átomos sustituyentes. Los sistemas sustituidos con S son los que presentan energías de interacción más débiles que el resto de los complejos. Esta tendencia es consistente con los parámetros geométricos discutidos anteriormente.

Estas energías de interacción fueron obtenidas mediante la diferencia energética entre las especies individuales que conforman a una nano-hojuela doble, y la nano-hojuela doble correspondiente.

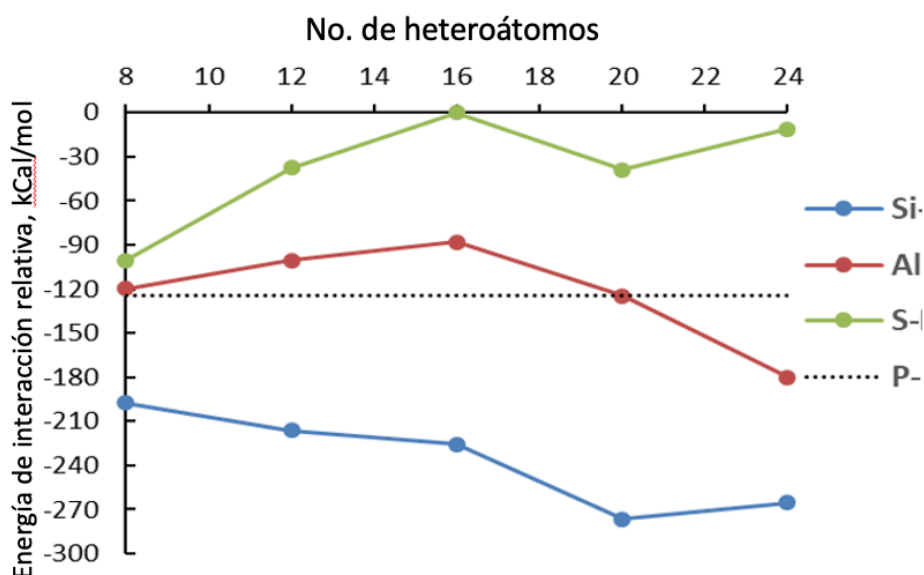


Figura 9. Energías de interacción relativa entre nano-hojuelas de fosforeno negro como función del número de elementos sustituyentes. Los valores mostrados son con respecto al sistema con menor energía de interacción, Bf(16-S).

Resulta importante mencionar que al aumentar el número de elementos sustituyentes, fortalece la interacción interlaminar. Esto aplica solo para los sistemas sustituidos con Al y Si. Esta tendencia energética puede ser explicada debido a las interacciones del tipo Al-P, Si-Si y Si-P previamente discutidas (Figura 6 y A3).

Estos contactos estabilizan los sistemas. Este efecto es mucho más notorio en los sistemas con Si como átomo sustituyente, debido a que contienen principalmente interacciones del tipo Si-Si, mientras que para sistemas con Al como heteroátomo, los mayores contactos interlaminares son del tipo Al-P. En ambos casos, al aumentar la cantidad de elementos sustituyentes, incrementa la cantidad de este tipo de interacciones, dando como resultado un aumento en la magnitud en la energía de interacción, o dicho de otro modo, fortaleciendo la interacción entre las nano-hojuelas.

### **(c) Propiedades electrónicas en las nano-hojuelas simples y dobles de fosforeno negro.**

#### **i. Energía de banda prohibida.**

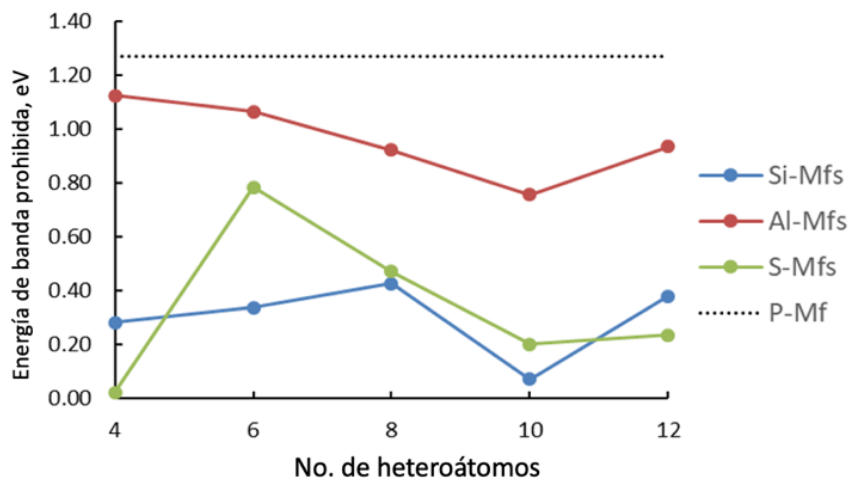
La tendencia de las energías de banda prohibida para todas las nano-hojuelas simples de fosforeno negro se muestra en la Figura 10 (a). A partir de ella, podemos observar claramente que la sustitución de átomos de fósforo por cualquier elemento de los utilizados durante la realización del presente proyecto, conduce a un decremento en la energía de banda prohibida de la nano-hojuela individual de fosforeno negro (P-Mf). Los datos también indican que la sustitución con átomos de Al genera un decremento menos significativo en la energía de banda prohibida que el resto de los elementos empleados (Si y S).

Para el caso de los sistemas sustituidos con S, este heteroátomo permite modificar la energía de banda prohibida desde 0.02 eV hasta 0.78 eV con tan solo 4 y 6 átomos sustituyentes en la mono hojuela. Es decir, el azufre permite una gran amplitud de modulación solo sustituyendo menos del 3.2 % de la nano-hojuela simple, en comparación con el resto de los elementos empleados.

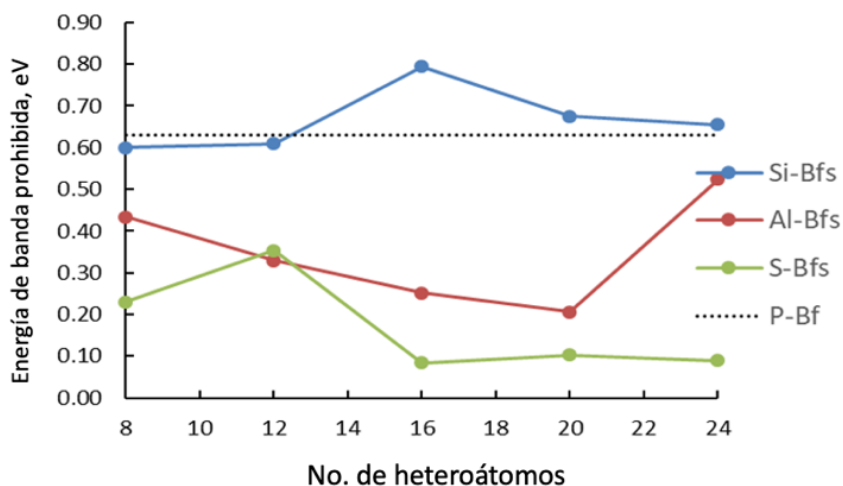
No solo la naturaleza del átomo sustituyente puede explicar las diferencias observadas en la energía de banda prohibida, sino también el cambio estructural en las nano-hojuelas de fosforeno negro lo que puede alterar sus propiedades electrónicas.

Para el caso de las nano-hojuela dobles de fosforeno negro (P-Bfs), las energías de banda prohibida para las tres series de sistemas se encuentran graficadas en la Figura 10 (b). Los valores obtenidos para estos sistemas, los cuales son menores que sus respectivas mono nano-hojuelas (ver Figura 10), también son alterados por la sustitución de átomos de fósforo con Al, Si o S. Por todo lo anterior, es posible notar que la naturaleza de la energía de banda prohibida es afectada por el tipo de átomo sustituyente, como era de esperarse, pues cada elemento presenta una naturaleza electrónica diferente.

La inclusión de átomos de Al en las nano-hojuelas dobles provoca un decremento en el carácter semiconductor de los sistemas, comparado con las nano-hojuelas puras. Este carácter semiconductor se altera en mayor medida con la sustitución con Si y S.



(a)



(b)

Figura 10. Energías de banda prohibida como función del número de heteroátomos sustituyentes para P-Mfs (a) y P-Bfs (b). Estos valores fueron obtenidos mediante cálculos con TD-DFT como la primera energía de excitación electrónica del sistema empleando el funcional MN15 y la base def2-SVP, tal como se mencionó en la introducción. La línea punteada muestra la energía de banda prohibida del sistema sin sustituyentes para fines comparativos.

Para las nano-hojuelas dobles sustituidas con Si (Si-Bfs), la energía de banda prohibida permanece prácticamente sin cambios, en comparación con los sistemas puros. Sin embargo, para el caso de la sustitución con 16 heteroátomos, es decir, el 8.33% del sistema estudiado, es posible observar un aumento en la citada energía, de 0.63 a 0.79 eV.

Los sistemas sustituidos con Al son totalmente diferentes. Las nano-hojuelas dobles sustituidas con 8 y 24 heteroátomos son las que presentan las mayores energías de banda prohibida: 0.43 y 0.52 eV, respectivamente.

Para los sistemas de nano-hojuelas dobles sustituidas con S (S-Bfs), al incrementar el número de elementos sustituyentes, la energía de banda prohibida disminuye hasta 0.1 eV.

Es importante mencionar que la sustitución con Si mantiene el carácter semiconductor de P-Bf. Este carácter se modifica mucho más cuando Al y S son los elementos sustituyentes, ya que con base en los resultados, estos últimos sistemas son mono configuracionales. Por todo lo anterior, es posible sugerir que el carácter semiconductor de Mfs y Bfs se encuentra en función del tipo y cantidad de átomo sustituyente en el sistema.

Para las mono nano-hojuelas de fosforeno negro, la mayor parte de los sistemas estudiados mostraron tener un estado basal tipo singulete de capa cerrada, lo que implica que todos los electrones se encuentran apareados y sus estados basales no son poliradicales, excepto P(4-S), P(4-Si) y P(12-S), por lo que sus estructuras fueron optimizadas nuevamente como singuletes de capa abierta no restringidos para conocer el respectivo estado basal. Los valores esperados de  $\langle S^2 \rangle$  obtenidos mediante los cálculos de RASSCF resultaron ser: 2.02, 0.33 y 0.03, respectivamente. Por lo tanto, se estimó el número de electrones efectivamente desapareados utilizando la ecuación de Head-Gordon [56]. Lo anterior con la finalidad de conocer si sus estados basales son poliradicálicos. Esta información resulta importante pues permite hacer descripciones más acertadas sobre los fenómenos electrónicos que ocurren en estos sistemas, su origen y posibles implicaciones.

Ecuación 3:

$$N_u = \sum_{i=1}^M n_i^2 (2 - n_i)^2$$

donde  $N_u$  es el número de electrones efectivamente desapareados.  $n_i$  es la ocupación del  $i$ -ésimo orbital y  $M$  es el número total de orbitales activos en los cálculos de RASSCF. De acuerdo a los cálculos de RASSCF, P(4-S) y P(4-Si) presentan 4 electrones efectivamente desapareados, cada uno de ellos localizado en su respectivo heteroátomo sustituyente (Figura 11), mientras que P(12-S) presenta poco menos de un electrón desapareado. Por lo tanto, los sistemas de mono nano-hojuelas P(4-S) y P(4-Si) presentan estados basales poliradicálicos mientras que P(12-S) está muy cerca de ser un singulete debido a que el valor de  $\langle S^2 \rangle$  para este sistema se encuentra muy próximo a cero, por lo que se podría decir que no tiene electrones desapareados.

Como se aprecia en la Figura 11, la descripción obtenida con RASSCF tiene sentido. En P(4-Si), cada electrón desapareado es una valencia libre en el átomo de Si sustituyente, es decir, un orbital  $sp^3$  con un electrón, mientras que en el caso de P(4-S), el electrón desapareado se encuentra localizado en el orbital 3p del átomo de S, mismo que es un electrón extra que sobra después de formar tres enlaces con los átomos de fósforo adyacentes. Es importante destacar que sustituciones superiores con heteroátomos de azufre destruye la naturaleza poliradicálica del estado basal de los sistemas de mono nano-hojuelas de fosforeno negro sustituidas, esto debido a la interacción entre los átomos sustituyentes a través de la nano-hojuela, tal como ocurre como con Si [20].

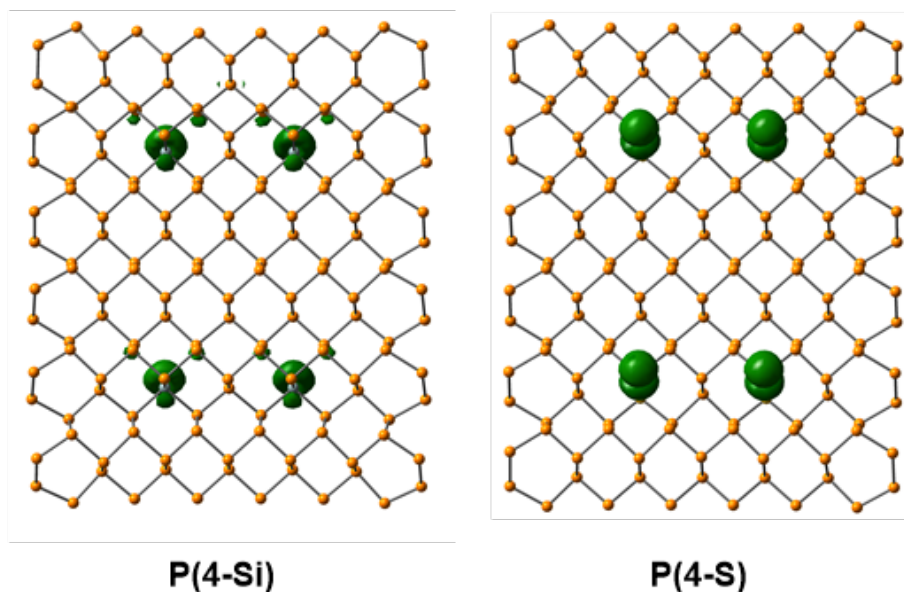


Figura 11. Superposición de los orbitales activos ocupados individualmente para los sistemas P(4-S) y P(4-Si).

## ii. Densidad de estados.

En la Figura 12 se muestra la densidad de estados total (TD) para P-Mf y para los sistemas P-Mf más sustituidos, que son: P(12-Al), P(12-Si), y P(12-S).

De acuerdo a la Figura 12, el espectro de densidad de estados reproduce una tendencia similar en los valores de energía de banda prohibida de las Mfs más sustituidas, comparado con las que se presentan en la Figura 10 (a). Por lo tanto, ambos métodos estiman un descenso en la energía de banda prohibida al incorporar heteroátomos en la estructura, menor para Al-Mfs y mayor para los sistemas Si-Mfs y S-Mfs. Esto puede ser explicado debido a la ausencia o presencia de un electrón desapareado en Si-Mfs y S-Mfs, respectivamente.

Es posible observar efectos similares en los sistemas Bfs sustituidos con Al, sin embargo, los sistemas Si-Bfs presentan una energía de banda prohibida esencialmente sin cambios, comparando con P-Bf (Figura 10 (b) y Apéndice A5). Del mismo modo que para las mono nano-hojuelas, la tendencia y variaciones observadas en la energía de banda prohibida a partir del espectro de densidad de estados para las nano-hojuelas dobles se encuentra en concordancia con lo observado en la Figura 10 (b).



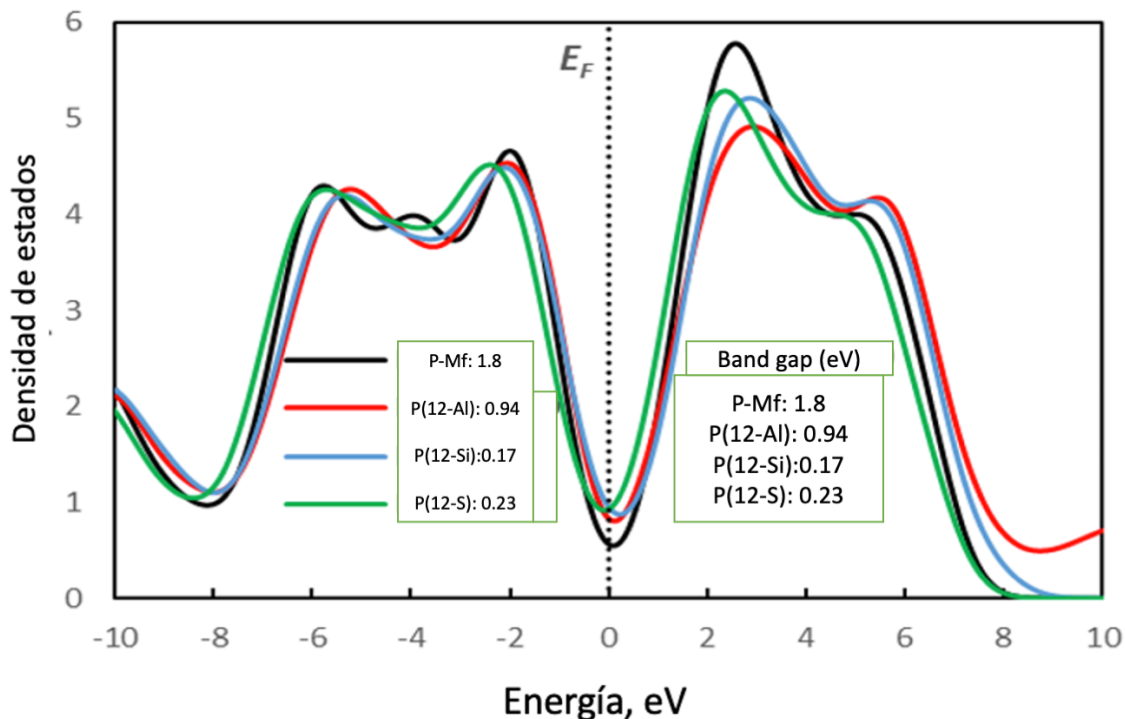


Figura 12. Densidad de estados total por nano-hojuela de 186 átomos, a partir de los cálculos con TPSS para la mono nano-hojuela de fosforeno negro pura (P-Mf) y para los sistemas P(12-Al), P(12-Si) y P(12-S). Los valores de la energía de banda prohibida se encuentran indicados como se expresa en la figura.

### iii. Energías de ionización (EI) y afinidades electrónicas (AE).

Las gráficas con las tendencias de las energías de ionización y afinidades electrónicas para las nano-hojuelas simples (Mfs) son mostradas en la Figura 13.

El proceso de sustitución afecta estas dos propiedades, con respecto a los sistemas puros. La energía de ionización varía ligeramente con la presencia de Al como heteroátomo (5.7-5.8 eV) y como se puede observar, no parece existir alguna dependencia entre la EI y el número de átomos sustituyentes para estos sistemas, tal como se aprecia en la Figura 13 (a).

Revisar la Figura 14 nos ayudará a comprender mejor lo que se encuentra ocurriendo en términos electrónicos en los sistemas sustituidos con Al. Ahí se muestra la densidad de espín del catión 12-Al<sup>+</sup> y del anión 12-Al<sup>-</sup>. Como es posible observar, la densidad de espín en el catión se encuentra mayormente sobre los átomos de P, con muy poca contribución del Al, lo que explica la no dependencia de la EI con el nivel de sustitución. Cabe recalcar que Al es el elemento con la menor electronegatividad, en comparación con Si, S y P.

En contraste, las afinidades electrónicas de todos los sistemas sustituidos con heteroátomos son superiores a la de la mono nano-hojuela pura (Figura 13 (b)). Dado que Al y P

presentan una AE similar, la sustitución de átomos de P por Al tiene menor impacto en la AE que el resto de los elementos empleados, cuando la cantidad de átomos sustituyentes es pequeña.

Sin embargo, cuando la sustitución con Al es superior a 8, observar la Figura 14 nos ayuda a comprender mejor el fenómeno. Como es posible apreciar, a diferencia de la densidad de espín en el catión  $12\text{-Al}^+$ , la densidad de espín en el anión  $12\text{-Al}^-$  se encuentra mayormente distribuida sobre los átomos de Al, teniendo estos la capacidad de deslocalizar un electrón extra en el orbital  $3p_z$  vacío. La pequeña disminución observada en la AE al pasar de 10 a 12 átomos de Al en el sistema, puede deberse a la menor electronegatividad del Al, en comparación con P.

La sustitución con Si modifica tanto la afinidad electrónica como la energía de ionización. De manera similar a lo que ocurre para los sistemas Al-Mfs, el incremento en la afinidad electrónica puede estar relacionado con los orbitales  $3p_z$  del Si, que están vacíos, en comparación con los orbitales parcialmente ocupados del P, permitiendo la estabilización de un electrón adicional en los aniones. No parece existir una dependencia entre la AE o EI, con el nivel de sustitución de estos sistemas.

La sustitución con S modifica la EI y AE, presentándose oscilaciones en esta última entre 3.4 y 3.8 eV (Figura 10(b)), por lo que no parece existir una dependencia con el nivel de sustitución. Aun así, la AE de la serie de sistemas S-Mfs es superior a la que presenta el sistema puro, este efecto puede deberse a la mayor electronegatividad que presentan los átomos de S, en comparación con P.

Por su parte, la EI disminuye dramáticamente al pasar de 6 heteroátomos sustituyentes en los sistemas S-Mfs. Esto puede explicarse con base en la cantidad de electrones presentes en el sistema y sus repulsiones.

S, en comparación con P, presenta un electrón extra, y a pesar de que S tiene una mayor energía de ionización, podrían ser las repulsiones electrónicas las que disminuyen la EI de los sistemas S-Mfs en comparación con el sistema prístino, en virtud de que al existir mayor cantidad de repulsiones electrónicas, la energía del sistema disminuirá si uno o más electrones son removidos.

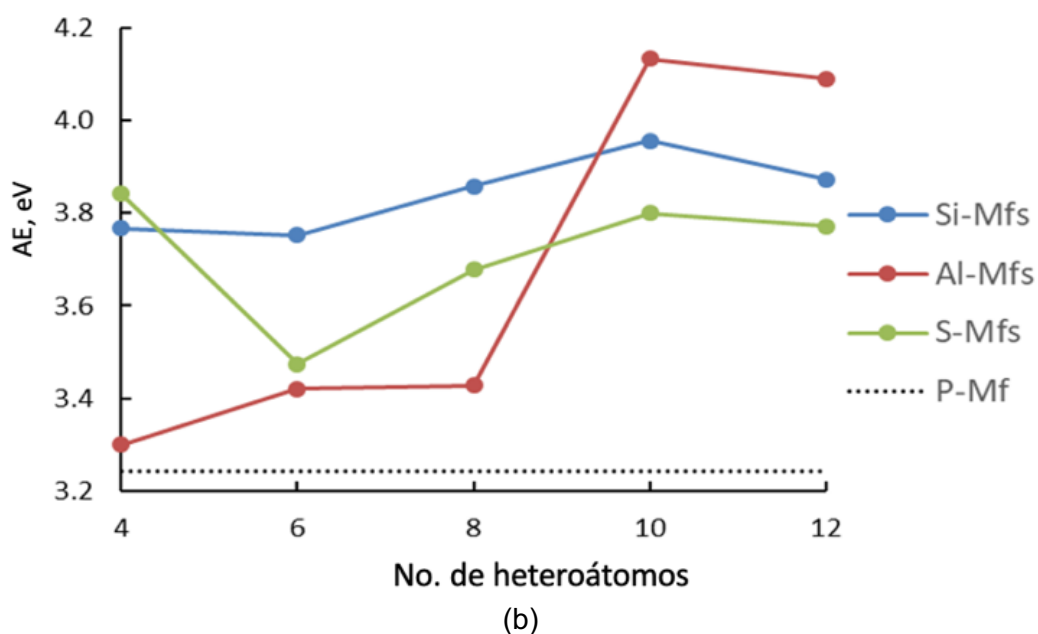
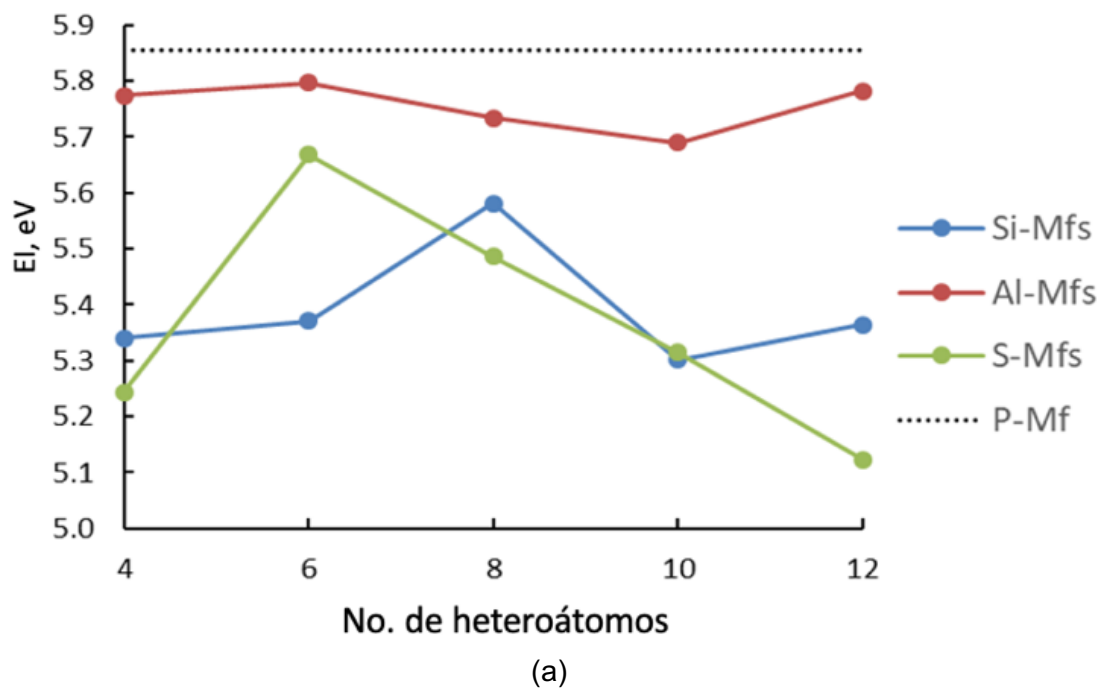


Figura 13. Tendencia de la EI (a) y AE (b), expresadas en eV, como función del número de heteroátomos para las mono nano-hojuelas (Mfs) estudiadas. La línea punteada muestra la AE o EI (según sea el caso) del sistema sin sustituyentes.

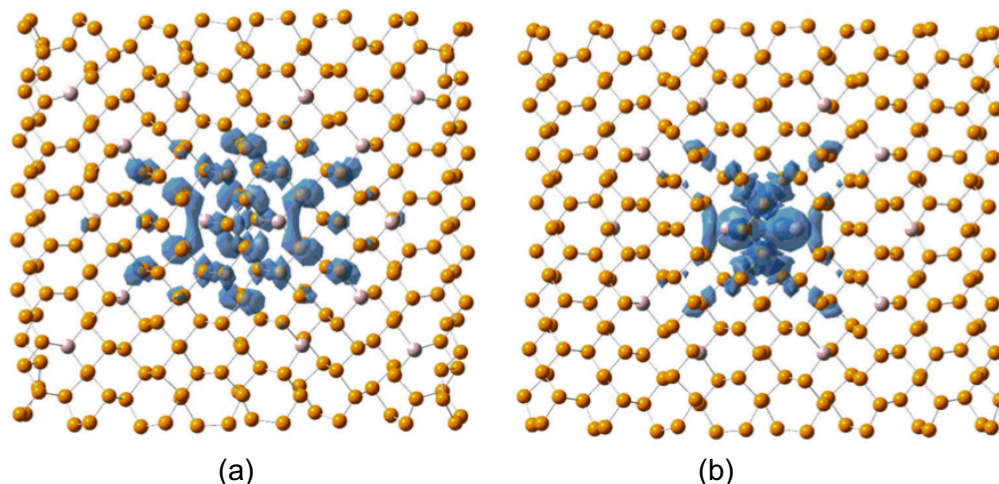


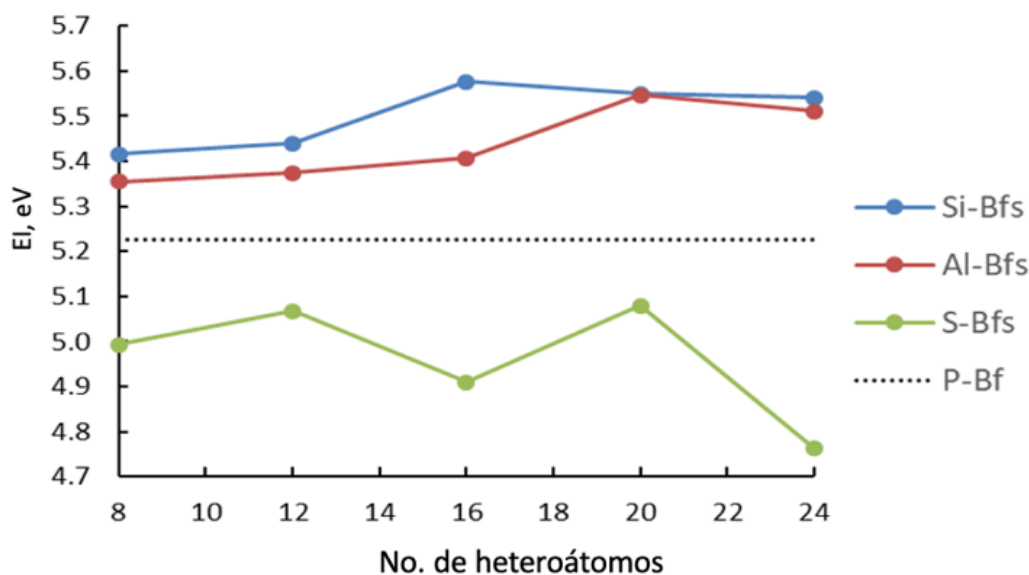
Figura 14. Distribución de la densidad de espín para el polarón del anión P(12-Al) - (a) y el polarón del catión P(12-Al) + (b).

Los resultados para las EI y AE de las nano-hojuelas dobles (Bfs) se presentan en la Figura 15. Estos valores muestran que la EI puede aumentar o disminuir, en comparación con el sistema puro, dependiendo de la naturaleza del heteroátomo sustituyente. Los datos muestran que al apilar las nano-hojuelas, la EI disminuye, en comparación con los sistemas de mono nano-hojuelas, mientras que la AE permanece oscilando en un rango de energías bastante similar al de los sistemas de una nano-hojuela (3.2 a 4.1 eV).

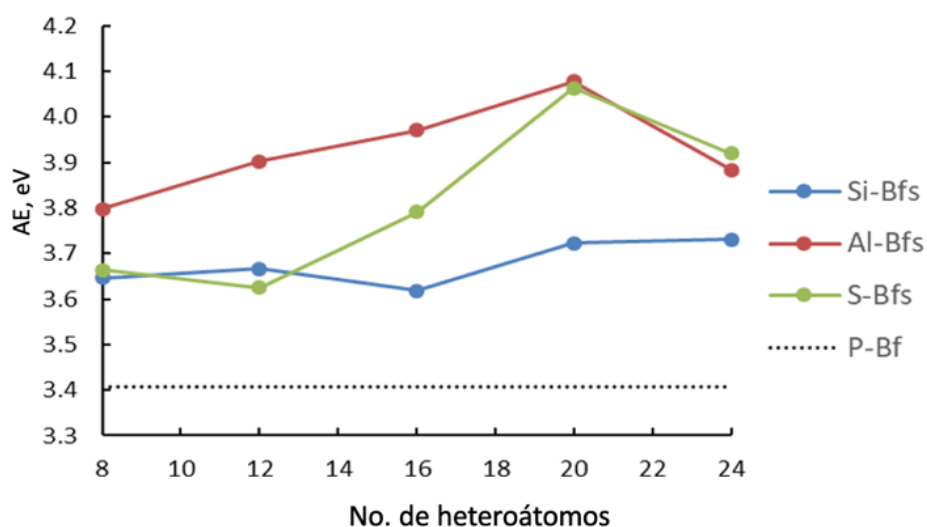
Es fácil observar que los valores de la EI aumentan al sustituir átomos de P por Al o Si, existiendo una dependencia entre este valor y la cantidad de átomos sustituyentes (Figura 15 (a)). El comportamiento de estos sistemas sustituidos con Al y Si puede ser explicado con la formación de las interacciones interlaminares del tipo Al-P, Si-P y Si-Si que se discutían anteriormente y cuyos valores se encuentran graficados en la Figura 9. Estas interacciones pueden sugerir una deslocalización electrónica similar en los sistemas Al-Bfs y Si-Bfs, lo cual nos ayudaría a entender por qué estos sistemas diferentes presentan energías de ionización similares.

A diferencia de los sistemas de nano-hojuelas dobles sustituidos con Al o Si, la tendencia de la energía de ionización en los sistemas S-Bfs es bastante parecida a la que siguen los sistemas S-Mfs, sus contrapartes individuales. Generalmente, los átomos con mayor número de electrones presentan menores EI, al ser menor la carga nuclear efectiva que experimentan los electrones de valencia, y mayor la repulsión electrónica. Esto podría ser lo que disminuye la EI para los sistemas S-Bfs.

Al respecto de las afinidades electrónicas, mismas que se muestran en la Figura 14 (b), es posible observar que los resultados son similares a aquellos que presentan las mono nano-hojuelas sustituidas (Figura 13 (b)), demostrando que el apilamiento no parece afectar esta propiedad, aunque se desconoce si nano-hojuelas triples, cuádruples o superiores continuarían con este comportamiento.



(a)



(b)

Figura 15. Tendencia de la EI (a) y AE (b), expresadas en eV, como función del número de heteroátomos para las nano-hojuelas dobles (Bfs) estudiadas.

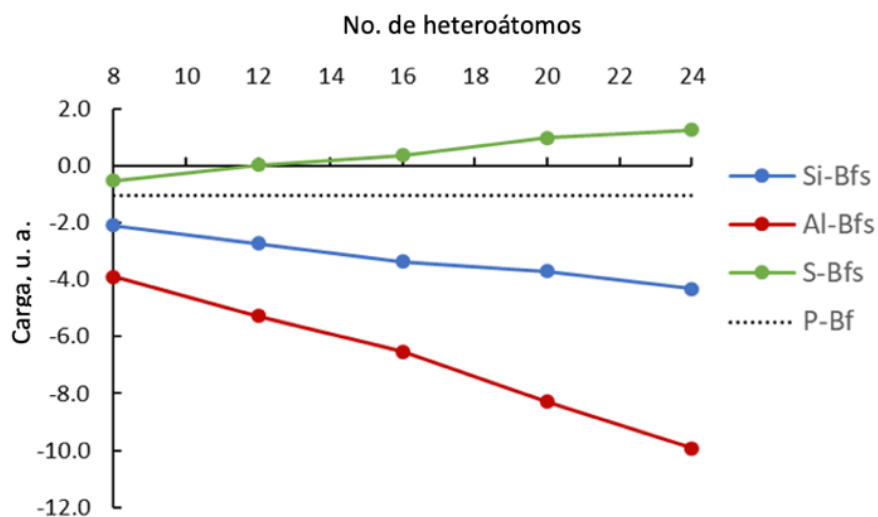
#### iv. Energía de reorganización de huecos y cargas NBO.

La Figura 16 (a) y Figura 16 (b) muestran la suma de las cargas NBO del esqueleto del fosforeno negro y de los heteroátomos presentes dentro las nano-hojuelas dobles, respectivamente. Para los sistemas Al-Bfs y Si-Bfs (ver Figura 16 (a)), la carga de la estructura de fosforeno se vuelve más negativa, en comparación con el sistema puro, al aumentar el número de átomos sustituyentes. Esto es debido a que tanto Al como Si son menos electronegativos que P. Perfectamente opuesto a lo que ocurre para la serie de sistemas S-Bfs, donde S es más

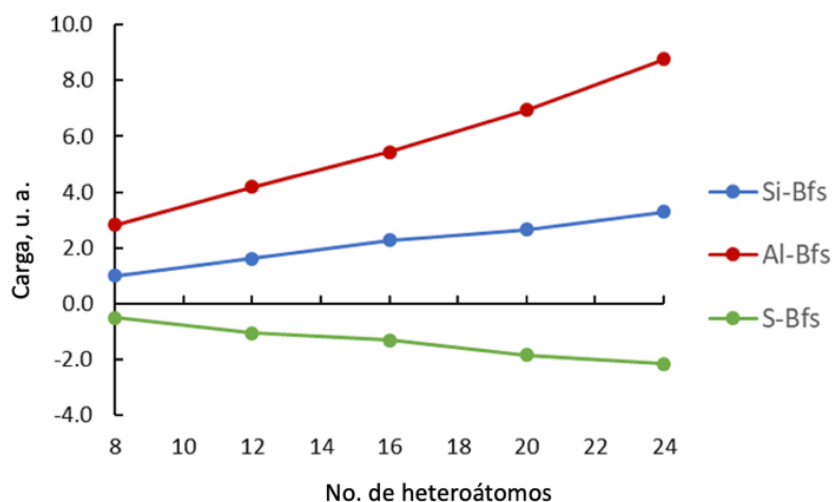
electronegativo que P y lo que se observa es que la carga de la estructura de fosforeno se vuelve más positiva a medida que aumenta el número de átomos sustituyentes.

Dado que los sistemas son eléctricamente neutros, la suma de las cargas de los heteroátomos (ver Figura 16 (b)) es opuesta a lo que se observa para el esqueleto de fosforeno. Es necesario resaltar que la variación observada en la carga para las tres series de sistemas estudiados corresponde al orden de electronegatividad de los elementos sustituyentes:  $S > P > Si > Al$ . Resultados bastante similares se pueden observar para las mono nano-hojuelas por la misma razón. (ver Apéndice A6).

Vale la pena recalcar que la periferia de los sistemas estudiados se encuentra compuesta por átomos de H, colocados de tal manera que el sistema presente un número par de electrones, y todas las valencias de los átomos de P se encuentren ocupadas. La presencia del H, un átomo poco electronegativo en comparación con P, explica por qué la carga del esqueleto del sistema sin sustituyentes, es levemente negativa.



(a)



(b)

Figura 16. Suma de las cargas NBO del esqueleto del fosforeno (a) y de los heteroátomos involucrados (b) en las nano-hojuelas dobles como función de la cantidad de heteroátomos sustituyentes.

Las energías de reorganización de electrones y huecos en las mono nano-hojuelas se muestran en la Tabla 1. La diferencia en magnitud que existe entre la energía de reorganización de huecos ( $\lambda_+$ ) y en la energía de reorganización de electrones ( $\lambda_-$ ) indica que la deslocalización de la carga positiva y negativa no es la misma.

Al respecto de  $\lambda_+$ , la sustitución con Al incrementa dicha energía con respecto a la nano-hojuela sin sustituir, con una única excepción para P(12-Al), donde esta energía disminuye. La sustitución con Al provoca que  $\lambda_- > \lambda_+$  lo que significa que los sistemas Al-Mfs son mejores transportadores de huecos. Posiblemente la incorporación de un elemento electropositivo y deficiente en electrones como Al en el sistema favorece el movimiento de portadores carga positivos pero no así de los negativos (electrones), al existir paulatinamente menos electrones en el sistema al incrementar el grado de sustitución con este elemento.

Este mismo fenómeno ocurre para los sistemas Si-Mfs con bajo nivel de átomos sustituyentes. Sin embargo, para niveles superiores de sustitución con Si conducen a materiales transportadores de electrones.

Los sistemas que resultan de la sustitución de átomos de P por S presentan un comportamiento muy diferente. En estos sistemas, la sustitución mantiene ambos valores  $\lambda_+$  y  $\lambda_-$  prácticamente iguales, comparándolos con los valores que presenta la nano-hojuela sin sustituyentes.

Mono-hojuelas	$\lambda_+$			$\lambda_-$			Bi-hojuelas	$\lambda_+$			$\lambda_-$		
	(eV)							(eV)					
	Si	Al	S	Si	Al	S		Si	Al	S	Si	Al	S
<b>P(4-at)</b>	0.13	0.18	0.14	0.17	0.26	0.14	<b>Bf(8-at)</b>	0.04	0.06	0.06	0.15	0.36	0.24
<b>P(6-at)</b>	0.17	0.18	0.11	0.25	0.27	0.12	<b>Bf(12-at)</b>	0.04	0.08	0.42	0.15	0.23	0.09
<b>P(8-at)</b>	0.14	0.17	0.12	0.28	0.44	0.17	<b>Bf(16-at)</b>	0.04	0.09	0.25	0.18	0.08	0.14
<b>P(10-at)</b>	0.28	0.17	0.12	0.21	1.09	0.14	<b>Bf(20-at)</b>	0.04	0.13	0.07	0.28	0.19	0.09
<b>P(12-at)</b>	0.24	0.10	0.14	0.22	1.05	0.47	<b>Bf(24-at)</b>	0.06	0.09	0.16	0.24	0.38	0.14
<b>P-Mf</b>	0.14			0.12			<b>P-Bf</b>	0.04			0.10		

Tabla 1. Energía de reorganización de huecos ( $\lambda_+$ ) y electrones ( $\lambda_-$ ) como función del número de átomos sustituyentes para los sistemas Mfs y Bfs estudiados.

Para las nano-hojuelas dobles, ambos valores de energías de reorganización de las tres series de sistemas estudiados son mayores o iguales a los observados para el sistema de nano-hojuela doble sin sustituyentes.

Al respecto de las energías de reorganización de huecos, la sustitución con Si mantiene prácticamente invariante el valor de estas energías, en comparación con el sistema sin sustituyentes; la referencia. La sustitución con Al incrementa estas energías con respecto a esta misma referencia.

La sustitución con S genera un efecto diferente a los anteriormente descritos. Para los casos donde 12 y 16 átomos de P fueron sustituidos por S, la energía de reorganización de huecos aumenta, con respecto a la referencia, mientras que la sustitución más baja (8) y alta (24) conduce a valores de  $I_+$  comparables a los obtenidos con Al y Si. Este salto puede deberse a que el estado basal del sistema Bf(12-S) es un singulete de capa abierta, lo cual modifica considerablemente su distribución electrónica con respecto al sistema de capa cerrada, y por consiguiente sus propiedades.

Para el sistema de referencia, la nano-hojuela doble sin sustituyentes, se cumple que  $I_+ < I_-$ , lo cual concuerda perfectamente con las observaciones experimentales, mismas que describen la elevada movilidad de huecos en el fosforeno negro [11].

De acuerdo con los resultados presentados en la Tabla 1, las series de sistemas Al-Bfs y Si-Bfs pueden ser considerados como materiales transportadores de huecos, mientras que los sistemas S-Bfs no presentan una correlación clara entre el nivel de sustitución y las energías de reorganización de electrones y huecos. Vale la pena mencionar que el valor máximo de  $I_-$  es observado en el sistema Bf(8-S), mientras que el valor máximo de  $I_+$  es observado para Bf(12-S).



**(d) Geometría de las nano-hojuelas isoméricas de fosforeno (haquelitas de fosforeno): puras y sustituidas con Al, Si y S.**

La Figura 17 muestra las estructuras optimizadas del sistema de fosforeno sin sustituir (H1P-P) y también sustituidas con 4 átomos de Al (H1P-4Al), Si (H1P-4Si) y S (H1P-4S). Las posiciones de los átomos sustituyentes en el interior de la nano-hojuela y su distribución se encuentra basada en lo previamente citado en la sección de Antecedentes y en la sección donde se habla sobre las propiedades de las nano-hojuelas simples de fosforeno negro.

Además de buscar evitar la formación de dímeros del tipo: Al-Al; Si-Si o S-S con enlaces intramoleculares, también se busca evitar el colapso estructural que estas interacciones intramoleculares pueden propiciar, en virtud de que, como se aprecia en la Figura 17, estas haquelitas de fosforeno no son planas y su estructura más bien podría ser descrita como un cilindro o un tubo de fosforeno isomérico haquelita.

De manera homóloga que para los sistemas de nano-hojuelas de fosforeno negro, el patrón de sustitución es el mismo, de modo tal que los resultados obtenidos para las diferentes series de haquelitas de fosforeno estudiadas, puedan ser comparados entre ellos. Esto también permitirá la elaboración de una metodología que ayude al experimentador a modular las propiedades de este material, basados en el tipo y cantidad de átomos sustituyentes.

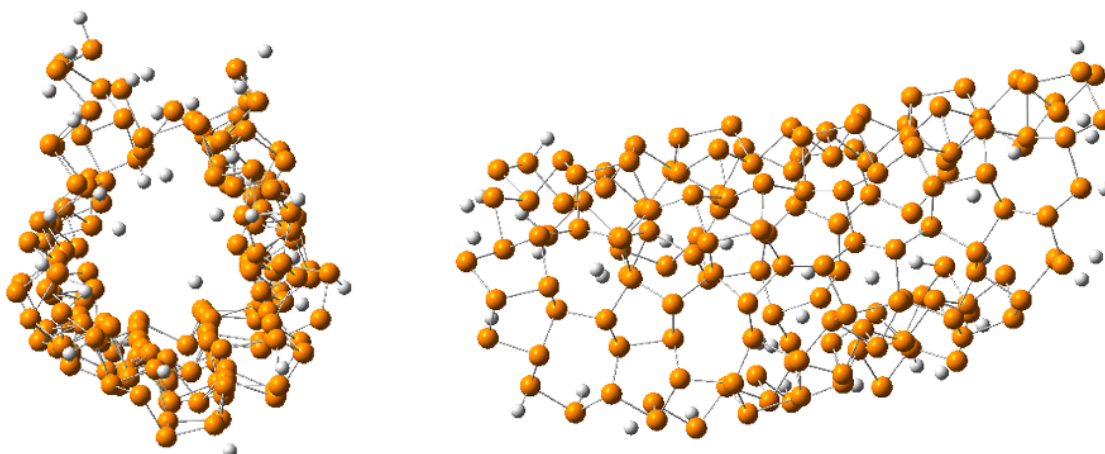
Los cálculos de frecuencias de vibración armónica demostraron que todos los sistemas se encuentran en el mínimo local de la superficie de potencial. En trabajos anteriores con haquelitas de carbono se encontró que estas estructuras son completamente planas [52], sin embargo, las haquelitas de fosforeno no lo son. Esto ocurre ya que para el fósforo la hibridación  $sp^2$  no es común como lo es para algunos átomos del segundo periodo, sin embargo, esto les brinda una oportunidad única para formar estructuras tubulares debido a que por su valencia, los sistemas se doblan producto de las repulsiones entre los pares electrónicos libres y la geometría piramidal del fósforo. Razón por la que podrían tener aplicación en la electrónica, ya que presentarían menor tensión que aquellas que podrían formarse doblando artificialmente fosforeno negro o azul.

En la Figura 17, se muestran vistas laterales de las estructuras con las que se trabajó durante el presente proyecto, es posible apreciar que su curvatura es tal, que parecen tubos. Esta sustancial desviación del plano, en comparación con la que presentan las nano-hojuelas de fosforeno negro puras y sustituidas puede deberse no solo a la repulsión electrónica entre los electrones del fósforo en estos sistemas, sino también a la hibridación del fósforo en el fosforeno, tal y como se mencionó anteriormente, dando como resultado este tipo de estructuras.

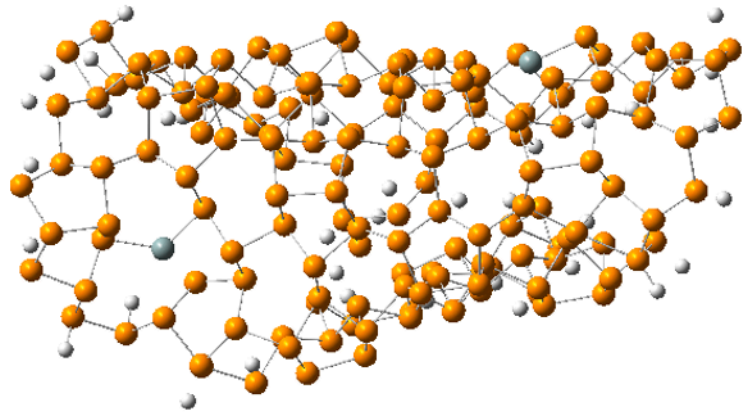
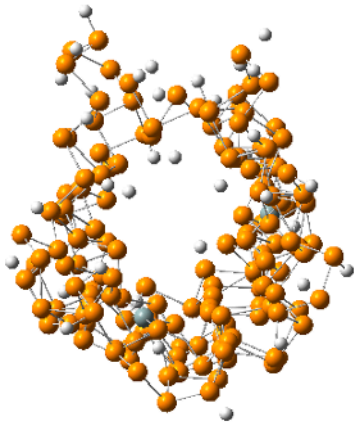
De acuerdo a los cálculos realizados para las nano-hojuelas de fosforeno negro, la estructura de estos sistemas presenta dos enlaces no equivalentes entre ellos, uno de 2.24 Å y otro de 2.26 Å. Ambos valores muy cercanos a los valores experimentales reportados en la literatura para fósforo negro [54]. Sin embargo, la haquelita de fosforeno estudiada presenta un patrón de enlaces completamente diferente, pues es posible encontrar enlaces P-P que oscilan

entre 2.23 y 2.27 Å, mismos que son fuertemente dependientes del tipo de heteroátomo sustituyente.

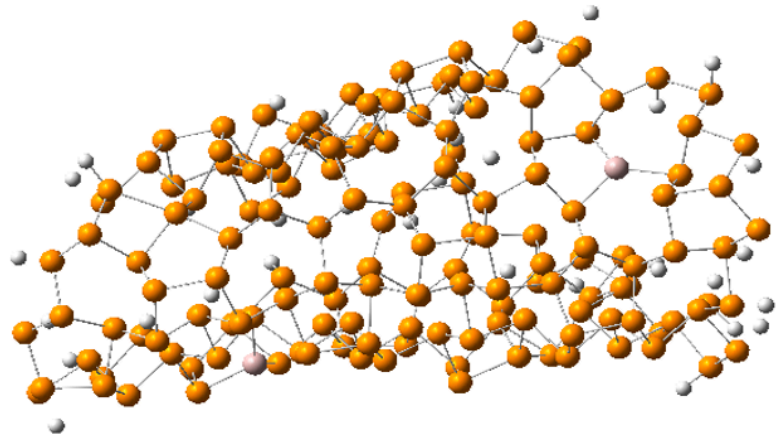
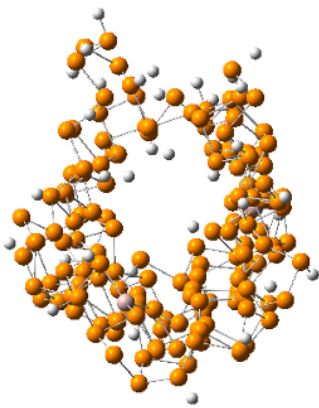
Si bien el material promete ser un buen homólogo a los nano tubos de carbono, pero con fósforo, la formación de dímeros del tipo: Si-Si; Al-Al o S-S, así como la aparición de interacciones del tipo X-P, donde X puede ser cualquiera de los átomos sustituyentes, provocan el colapso de la estructura durante el proceso de optimización de la geometría, ya que dichas interacciones obligan al sistema entero a doblarse todavía más, disminuyendo dramáticamente el espacio contenido al interior del tubo, al punto en que la estructura se destruye en su totalidad. Cabe mencionar que se probaron distintos sitios de sustitución a lo largo y ancho del sistema, con la esperanza de que al incrementar la distancia entre los sustituyentes pudiera mitigar las atracciones para formar pares como los antes descritos, sin embargo, no fue posible encontrar posiciones o sitios de sustitución lo suficientemente separados como para evitar el colapso de la estructura para sustituciones superiores a 6. Por lo anterior, podríamos decir que este material solo es estable en forma prístina, o cuando se emplean bajos niveles de sustitución (menores o iguales a 4 átomos), de modo que las fuerzas de interacción entre los sustituyentes no sean suficientes para destruir la estructura.



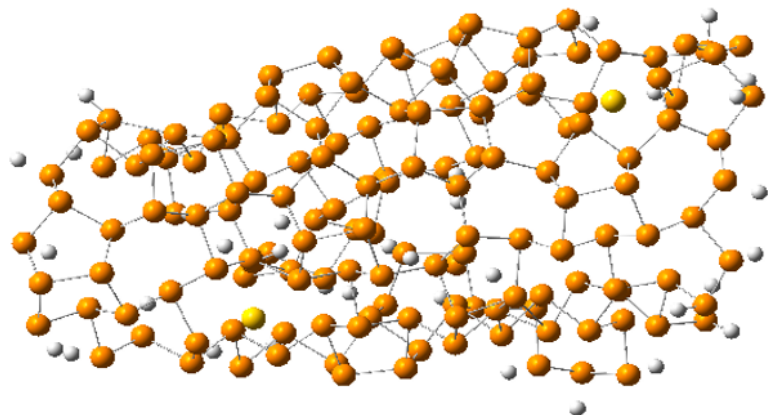
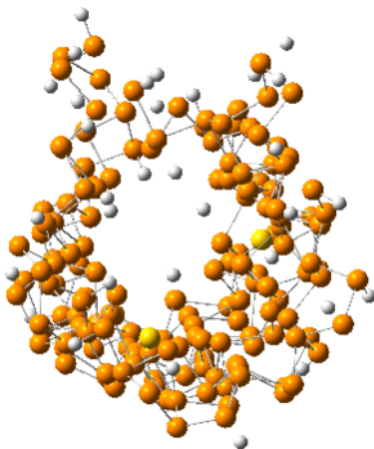
- H1P



• H1P-4Si



• H1P-4Al



• H1P-4S

Figura 17. Vista lateral y frontal de las estructuras (a) H1P; (b) H1P-4Si; (c) H1P-4Al y (d) H1P-4S. Es posible observar la estructura tipo nanotubo formado por estos sistemas así como las diferencias internas de los mismos dependiendo del tipo de heteroátomo sustituyente.

**(e) Propiedades electrónicas en las nano-hojuelas isoméricas de fosforeno: puras y sustituidas con Al, Si y S.**

**i. Energía de banda prohibida.**

La energía de banda prohibida y la tendencia que sigue este valor como función de la cantidad y tipo de sustituyente para las tres series de haquelitas de fosforeno estudiadas se presenta en la Tabla 2. Como es posible observar, la sustitución con cualquiera de los elementos empleados provoca una disminución en la energía de banda prohibida en comparación con el sistema sin sustituyentes.

La energía de banda prohibida para H1-P o cualquiera de este tipo de sistemas sustituidos estudiados (H1P-X) es mayor que para los sistemas Mfs discutidos anteriormente. Tal como era de esperarse, una modificación estructural tan importante conduce a una modificación relevante en las propiedades electrónicas de estos sistemas.

Los datos muestran que, al igual que las nano-hojuelas de fosforeno negro, la sustitución de átomos de P por Al genera cambios menos importantes en la banda prohibida que Si y S. Para los sistemas sustituidos con S, este heteroátomo permite modular la energía de banda prohibida disminuyéndola desde 2.86 eV, que es el valor de la energía de banda prohibida del sistema sin sustituyentes, hasta 1.36 eV con tan solo dos átomos de S, hecho que lo convierte en el elemento sustituyente que induce el cambio más significativo en la energía de banda prohibida de los tres elementos utilizados.

Por lo anterior, no solo la cantidad sino la naturaleza del elemento sustituyente es lo que permite modular la energía de banda prohibida en estos sistemas, esto resulta de una manera homóloga a lo ya discutido para las nano-hojuelas individuales de fosforeno negro. Más adelante se tratarán generalidades y conclusiones adicionales para complementar lo ya discutido.

Sustituyentes	Gap H1P-Si	Gap H1P-Al	Gap H1P-S
0	2.86	2.86	2.86
2	2.00	2.69	1.37
4	1.54	2.40	1.40

Tabla 2. Energías de banda prohibida en eV como función del número de heteroátomos sustituyentes para H1P-X, calculadas mediante TD-DFT.

## ii. Densidad de estados

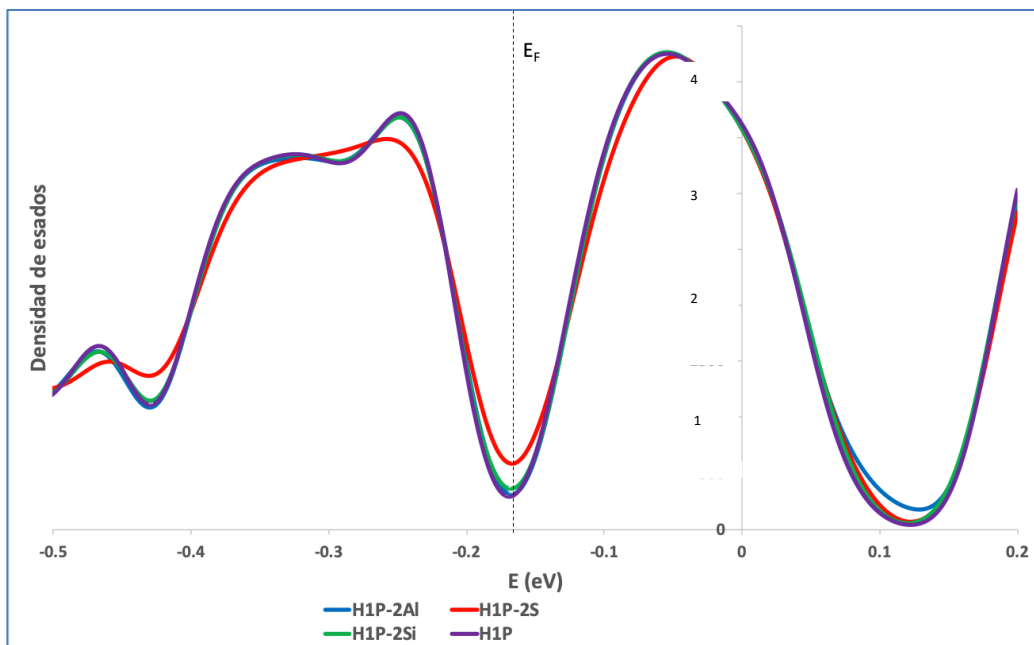


Figura 18: Densidad de estados total por nano-hojuela de 186 átomos a partir de los cálculos con TPSS para las nano-hojuelas isoméricas de fosforeno pura (H1P) y para los sistemas sustituidos H1P-2Al, H1P-2Si y H1P-2S. Los valores de la energía en el nivel de Fermi se encuentran indicados con la línea vertical punteada.

En la Figura 18 se muestra la densidad de estados total (TD) para H1P y para los sistemas H1P-2Al, H1P-2Si y H1P-2S, mismos que son corresponden a la serie de nano-hojuelas isoméricas de fosforeno con dos heteroátomos sustituyentes.

De acuerdo a la Figura 18, el espectro de densidad de estados, de manera similar al obtenido para los sistemas Mfs y BFs, reproduce una tendencia similar en los valores de energía de banda prohibida de las nano-hojuelas isoméricas de fosforeno con dos elementos sustituyentes, comparado con las diferencias que se presentan en la Tabla 2. Por lo tanto, ambos métodos estiman un descenso en la energía de banda prohibida al sustituir heteroátomos en la estructura, menor para los sistemas H1P-nAl y mayor para los sistemas H1P-nSi y H1P-nS. Esto puede ser explicado debido a la ausencia o presencia de un electrón desapareado en H1P-nAl y H1P-nSi o H1P-nS, respectivamente.

## iii. Energías de ionización (EI) y afinidades electrónicas (AE).

Las Tablas 3 (a) y (b) muestran la evolución de la energía de ionización y afinidad electrónica de los sistemas H1P y H1P-X, respectivamente.

De igual manera que para los sistemas Mfs, el proceso de sustitución afecta estas dos propiedades en comparación con los sistemas sin sustituyentes. La energía de ionización varía muy poco al sustituir átomos de P por Al: desde 6.27 eV para el sistema sin sustituyentes, hasta 5.59 eV para el sistema con 4 átomos de Al, tal como es posible apreciar en la Tabla 3 (a). Resulta necesario recordar que Al es el elemento con la menor energía de ionización de los tres elementos utilizados como sustituyentes.

De igual manera, las magnitudes de las afinidades electrónicas de los sistemas sustituidos, son siempre superiores a las del sistema sin sustituyentes (Tabla 3 (b)), tal como se observa para los sistemas Mfs discutidos anteriormente.

La sustitución con S y Si modifica tanto la afinidad electrónica como la energía de ionización, siendo que los cambios en esta última, y para los tres heteroátomos empleados, son menos significativos que los observados para la energía de ionización.

Además, no es posible hablar de una tendencia de aumento o decremento en estas energías, o siquiera de una dependencia de las mismas con el número de sustituyentes debido a la escasa cantidad de sistemas que fue posible estudiar dada la inestabilidad estructural que presentan los sistemas con niveles de sustitución superior, tal como se mencionaba anteriormente. Por ello, resultó imposible establecer, para estos sistemas en particular, un método para la predicción de las propiedades electrónicas como función de la cantidad de elementos sustituyentes.

Lo único que es posible aseverar es que, al menos para las cantidades de sustituyentes empleadas, la sustitución con heteroátomos (Al, Si o S) aumenta dramáticamente la AE y disminuye la EI con respecto al sistema sin sustituyentes. Las estructuras de fosforeno haquelita con niveles de sustitución superiores y sus respectivas propiedades electrónicas, en caso de existir, continúan sin ser determinadas.

Sustituyentes	EI H1P-Si	EI H1P-Al	EI H1P-S
0	6.27	6.27	6.27
2	5.68	6.19	5.11
4	5.59	5.86	5.73

Tabla 3 (a). Energía de ionización en eV como función del número de heteroátomos para los sistemas H1P-X.

Sustituyentes	AE H1P-Si	AE H1P-Al	AE H1P-S
0	-3.05	-3.05	-3.05
2	-3.94	-3.00	-3.95
4	-4.07	-3.32	-3.87

Tabla 3 (b). Afinidad electrónica en eV como función del número de heteroátomos para los sistemas H1P-X.

iv. **Energías de reorganización y cargas NBO.**

Nano-hojuelas isoméricas (H1P-X)	$\lambda_+$			$\lambda_-$		
	(eV)					
	Si	Al	S	Si	Al	S
<b>H1P-2at</b>	0.93	0.14	0.46	0.79	0.13	0.88
<b>H1P-4at</b>	0.35	0.27	0.69	0.48	0.80	0.74
<b>H1P</b>	0.16			0.11		
<b>P-Mf</b>	0.14			0.12		

Tabla 4. Energía de reorganización de huecos ( $\lambda_+$ ) y electrones ( $\lambda_-$ ) como función del número de átomos sustituyentes para los sistemas H1P-X estudiados. Se incluyen los valores obtenidos para el sistema P-Mf solo con fines comparativos.

La energía de reorganización de huecos para el sistema H1P es mayor que para el sistema P-Mf, mientras que la energía de reorganización de electrones es menor, lo que sugiere que H1P es un material transportador de electrones. Es necesario mencionar que la energía de reorganización total  $\lambda$  es similar para ambos sistemas (0.27 eV y 0.26 eV respectivamente), con una variación menor al 4% entre ellos. Esto sugiere que pese a la gran diferencia estructural, los sistemas puros P-Mf y H1P presentan una capacidad de transporte de carga bastante similar.

Al respecto de la energía de reorganización de huecos, la sustitución con Si aumenta dramáticamente dicho valor para cualquier nivel de sustitución empleado, pudiéndose observar una disminución en esta energía al aumentar a 4 el número de heteroátomos sustituyentes. La sustitución con S provoca un efecto similar. En ambos casos (2 y 4 sustituyentes) la energía resulta ser superior en comparación con el sistema sin sustituyentes, solo que para esta serie de sistemas se observa un incremento en la energía de reorganización de huecos al incrementar la cantidad de átomos de S en el sistema.

Estos saltos pueden deberse, al menos para el caso de la serie con Si, a que el estado basal de estos sistemas de acuerdo a los cálculos de RASSCF presenta la coexistencia del singulete y una configuración de singulete excitado en una proporción muy cercana a 50/50. Este hecho modifica sus propiedades electrónicas, sin embargo, no es posible hablar de una tendencia clara con tan pocos valores obtenidos.

La sustitución con Al genera un efecto diferente a los descritos con anterioridad. Cuando se emplean tan solo 2 átomos de Al, ambas energías ( $\lambda_+$ ) y ( $\lambda_-$ ) son menores que las obtenidas para el sistema puro. Sin embargo, al incrementar la cantidad de átomos de Al en el sistema, las energías de reorganización también aumentan, superando las obtenidas para el sistema sin sustituyentes. Este incremento, que se traduce en una pérdida de conductividad eléctrica, podría ser consecuencia del decremento en la densidad electrónica en toda la estructura al incorporarse un elemento deficiente en electrones como el Al.

De acuerdo con los resultados que en la Tabla 4 se presentan, no es posible encontrar una correlación clara entre el nivel de sustitución y las energías de reorganización de electrones y huecos. Los sistemas H1P-2Si y H1P-2Al pueden ser considerados como materiales transportadores de electrones siendo que este comportamiento se invierte al incrementar a 4 el número de heteroátomos sustituyentes. Por su parte, los sistemas con S pueden ser considerados como materiales transportadores de huecos. Vale la pena hacer hincapié en la sensibilidad que tienen estos materiales a la sustitución, al punto en el cual resultó imposible el estudio de niveles de sustitución superiores durante el presente trabajo, como se ha mencionado anteriormente.

Resulta necesario mencionar que incluso a pesar de todo lo anterior, y a que el estudio evidentemente se encuentra incompleto debido a las dificultades técnicas encontradas durante su desarrollo, con base en los resultados obtenidos, todas las haquelitas puras y aquellas que pudieron ser sustituidas (con 2 y 4 átomos) son materiales aptos para el transporte de carga, siendo que los sistemas H1P, H1P-2Al y P-Mf son equivalentes en términos de conductividad eléctrica (medida indirectamente a través de las energías de reorganización), mientras que el resto de las haquelitas sustituidas presentan una conductividad menor, pese a que pueden ser consideradas como semiconductores. Esto no es necesariamente negativo para las series de haquelitas sustituidas con Si o S, pues es posible que algún dispositivo en algún futuro próximo, requiera de un material con las características que estos sistemas presentan.

## **7. Discusión de resultados**

Con base en los resultados obtenidos durante la realización del presente proyecto, el análisis de resultados y conclusiones que permitirán al experimentador modificar las propiedades de sistemas de fosforeno en la dirección que deseen de acuerdo a sus necesidades, mediante sustitución y/o apilamiento de sus nano-hojuelas, se estableció únicamente para fosforeno negro y las especies que se derivaron de su sustitución con Al, Si y S dadas las siguientes razones:

1. Resultó impráctico estudiar sistemas de más de 2 nano-hojuelas de fosforeno negro puro y sustituido con Al, Si y S, debido al costo computacional. La nano-hojuela individual consta de 186 átomos de fósforo, la doble de 372 y la triple de 558, por lo que el tiempo de cómputo debido a la cantidad de funciones tratadas se elevó tanto, que los cálculos de estructura electrónica dejaron de ser viables.
  - a. El uso sistemas modelo más pequeños para reducir el tiempo de cómputo nos aleja de la realidad, en virtud de que el tamaño de sistema de mono nano-hojuelas elegido, fue con base a resultados previos, donde se encontró que un sistema de 186 átomos de fósforo reproduce mejor las propiedades de un sistema infinito, que cualquier otro sistema más pequeño.
2. No fue posible estudiar sistemas de haquelitas de fosforeno sustituidos con más de 4 heteroátomos, por lo que no se cuenta con los resultados suficientes como para establecer una tendencia clara que nos permita el desarrollo de alguna metodología o tendencia científicamente válida.



- a. Como se mencionó anteriormente, dada la geometría tubular que presentan los sistemas de Haquelitas, las fuerzas de atracción que existen entre los elementos sustituyentes provocan el colapso de la estructura durante la optimización de la geometría, y pese a que fueron probados diversos sitios de sustitución, no fue posible optimizar sistemas de haquelitas sustituidas con más de 4 átomos de Al, Si o S. Por todo lo anterior, se puede decir que los sistemas de haquelitas sustituidas con estos elementos, solo son estables con menos de 4 átomos sustituyentes.

***i. Estructura tridimensional y energía de banda prohibida:***

Para el caso de las nano-hojuelas simples de fosforeno negro, la sustitución con Al provoca variaciones importantes a nivel estructural debido al incremento de la polaridad del enlace Al-P y la pérdida de conjugación sobre la cara de la nano-hojuela donde se encuentran los sustituyentes. La planaridad del sistema depende fuertemente de las repulsiones que presentan los pares electrónicos libres del P en la nano-hojuela, cuando una de las caras de la nano-hojuela es sustituida por un elemento electropositivo y deficiente en electrones como Al, parte de la conjugación que presenta el sistema se pierde debido a que la interacción entre el Al y P podría describirse como una del tipo ácido-base de Lewis, por lo que el par electrónico de alguno de los P circundantes al Al se encontraría formando parte de dicha interacción. La pérdida paulatina de los pares electrónicos libres del P al ser reemplazados por Al o estar involucrados en la citada interacción altera el equilibrio entre las repulsiones de los pares electrónicos de las dos caras de la nano-hojuela, lo que ocasiona su curvatura, razón por la cual el lado o cara de la nano-hojuela que es aplastado por la otra, es siempre donde se encuentran los átomos de Al sustituyentes, pues este lado es aquel que tiene menos pares electrónicos libres y por ende menor energía de repulsión entre ellos.

El apilamiento de sistemas puros de fosforeno negro y/o sustituidos con S, Al o Si disminuye la energía de banda prohibida del sistema hasta un mínimo de 0.2 eV, valor reportado en la literatura para la energía de banda prohibida del fósforo negro [19]. Se sugiere que dicha variación es decreciente con cada mono nano-hojuela adicional de acuerdo a lo reportado en la literatura [57,58].

La sustitución de átomos de P por Si genera variaciones estructurales intermedias entre Al y S en las mono nano-hojuelas de fosforeno negro, con respecto al sistema sin sustituyentes. Esto puede deberse a que al ser un elemento que si bien presenta una electronegatividad inferior al P, su diferencia no es tan significativa como la que existe entre Al y P, por lo que al ser incorporado en el sistema, así como su naturaleza electrónica (presenta una valencia libre), no alteran tanto el balance de repulsiones entre pares electrónicos que mantiene la nano-hojuela plana, y es por eso que la curvatura o desviación del plano de estos sistemas es inferior a la de los sistemas con Al, pero superior a la de los sistemas con S.

Por su parte, la sustitución con S no genera cambios estructurales significativos en la estructura del fosforeno negro. Es posible explicar este fenómeno en términos de repulsiones

electrónicas de manera similar a como se hizo para los sistemas con Al y Si. S, por su parte, presenta valencias extra que de acuerdo a lo observado terminan por aparearse al incrementar la sustitución, y su electronegatividad es más próxima a P que el resto de los elementos empleados, motivos por los cuales la incorporación de este elemento al sistema, no modifica la longitud de enlace X-P (donde X puede ser cualquiera de los elementos empleados), misma que de ser modificada, acabaría por afectar la estructura provocando su curvatura, como se ha venido observando para el resto de los sistemas de fosforeno negro sustituidos con otros elementos (Al y Si). Por lo tanto, es posible aseverar que el empleo de S como átomo sustituyente, casi no modifica parámetros estructurales como la curvatura. Vale la pena recordar que la curvatura fue medida indirectamente gracias a la desviación del plano.

Otro fenómeno importante que contribuye a la curvatura de los sistemas es la longitud del enlace que se presenta entre el P y los elementos empleados. Al-P es el más corto, seguido por Si-P y finalmente por S-P, tendencia en clara concordancia con la curvatura de los sistemas, pues al decrementar la longitud de enlace, incrementa la tensión con el resto de los átomos en el sistema, sobre todo en los que se encuentran en la misma cara, favoreciendo la curvatura en dicha dirección.

El aumento el carácter polar del enlace X-P, donde X representa a un heteroátomo sustituyente en la estructura de fosforeno negro, incrementa la deformación estructural o curvatura en la mono nano-hojuela, lo que eleva la energía de banda prohibida como consecuencia de la pérdida de conjugación. Al respecto de sistemas de nano-hojuelas dobles, el incremento en la polaridad del enlace X-P disminuye la distancia interlamina. No se encuentra una correlación clara entre la polaridad del enlace y la energía de banda prohibida en nano-hojuelas dobles.

La sustitución con Si provoca una disminución de la energía de banda prohibida al igual que en la energía de ionización, en comparación con el sistema prístino. Esta disminución es observada de igual manera en los sistemas individuales sustituidos con Si, y puede deberse a la presencia de los electrones de valencia adicionales que no forman enlace y están presentes en el S y Si, mismos que incrementan las repulsiones en el HOMO y causan la disminución de la energía de banda prohibida. Se observa también que la sustitución de elementos con mayor número de electrones de valencia que el fósforo en el fosforeno negro, en cantidades menores o iguales al 4.3% de los átomos de fósforo totales presentes en un sistema de mono nano-hojuelas, genera estados poliradicálicos que disminuyen la energía de banda prohibida del sistema en comparación con el sistema puro.

Adicionalmente la modificación en la energía de banda prohibida como función de la cantidad de heteroátomos sustituyentes para los sistemas de nano-hojuelas de fosforeno negro simples no es muy grande en comparación con la que presentan el resto de los sistemas, disminuyendo al incrementar la cantidad de sustituyentes en comparación con el sistema prístino.

Por todo lo anterior. Se descarta el Si como elemento sustituyente, para modular la banda prohibida de mono nano-hojuelas de fosforeno negro, en virtud de que su efecto en ella no

presenta una tendencia clara de aumento o decremento como función de la cantidad empleada. Sin embargo, se sugiere el uso de Al o S como heteroátomos sustituyentes para disminuir la banda prohibida de mono nano-hojuelas de fosforeno negro, en comparación con el sistema puro, ya que existe una clara tendencia decreciente en dicha energía, al incrementar el grado de sustitución dentro del intervalo estudiado, que es: 2.15%-6.45% de átomos de fósforo sustituidos.

En resumen, para sistemas de mono hojuelas, el empleo de elementos electropositivos y deficientes en electrones, abatirán en menor medida la energía de banda prohibida en comparación con elementos más electronegativos o con mayor número de electrones, que podrían provocar la formación de estados poliradicálicos. Cuando en el sistema se incrementa la cantidad de elementos sustituyentes con exceso de electrones, el carácter poliradicálico desaparecerá debido a la interacción entre dichos electrones no apareados.

Al respecto de los sistemas de nano-hojuelas dobles de fosforeno negro, los parámetros estructurales muestran una tendencia similar a la observada para sus homólogos individuales. Este efecto puede explicarse en términos de las cargas electrónicas. Los contactos Al-P y Si-P se encuentran polarizados dadas sus diferentes electronegatividades (Si-P en menor medida) y ello es lo que ocasiona la modificación estructural que puede ser observada en estos sistemas. Esta diferencia de electronegatividades así como el tamaño y la valencia intrínseca de cada átomo, provocan la aparición de interacciones interlaminares del tipo Al-P; Si-Si y Si-P. La energía de interacción interlaminar en las nano-hojuelas dobles de fosforeno negro sustituidas con Al es la mayor, seguida por los sistemas con Si y finalmente con S.

Para las nano-hojuelas dobles, no existe una tendencia clara entre el nivel de sustitución con Si o S, y la energía de banda prohibida, por lo que se sugiere el uso de Al como heteroátomo sustituyente en cantidades menores o iguales al 5.4% de los átomos de fósforo totales presentes en el sistema para disminuir o abatir la energía de banda prohibida. Vale la pena mencionar que a diferencia de sus respectivas contrapartes individuales, la sustitución con Si no modifica la energía de banda prohibida de los sistemas Si-Bfs en comparación con el sistema sin sustituyentes P-Bf, sin embargo se consigue la obtención de materiales transportadores de huecos.

## ii. ***Energías de ionización.***

Se descarta el empleo de Al o Si como heteroátomos sustituyentes que permitan la modulación de la EI en sistemas de mono nano-hojuelas de fosforeno negro al no existir una tendencia clara entre la EI y el grado de sustitución. Es por ello que se sugiere el empleo de S como elemento sustituyente en este tipo de sistemas, en cantidades superiores al 3.2% de los átomos de fósforo totales presentes en el sistema. El aumento gradual de la sustitución a partir de dicho porcentaje, disminuirá la energía de ionización del sistema, en comparación con el sistema puro. Aunque se desconocen efectos posteriores, como cuando la sustitución supere el 6.45%.

En general, la energía de ionización disminuye al incrementar el tamaño del heteroátomo sustituyente en la mono-nano hojuela, mismo que puede resultar de importancia para el investigador experimental, si lo que desea es abatir la EI, no como una función de la cantidad de elementos sustituyentes, sino del tamaño empleado de los mismos, manteniendo constante la cantidad.

Como punto adicional, la sustitución de los sistemas Bfs con Si y Al conduce a un incremento en las energías de ionización en comparación con P-Bf, fenómeno que ocurre para todos los sistemas estudiados en el presente trabajo. Este efecto puede ser explicado en términos de las interacciones interlaminares que presentan estos sistemas, ya que en lugar de que los electrones se encuentren libres a lo largo de la nano-hojuela, yacen localizados formando enlaces X-P, por lo que la densidad electrónica disminuye en el resto de la nano-hojuela y por consecuencia se incrementa la energía de ionización, ya que los electrones restantes experimentan una mayor carga nuclear efectiva que en el sistema sin sustituyentes.

No existe una tendencia clara entre la energía de ionización y el nivel de sustitución en sistemas de nano-hojuelas dobles de fosforeno negro. Sin embargo, los datos sugieren que el empleo de heteroátomos hipervalentes más grandes que el fósforo en el fosforeno negro, como el S, disminuyen la energía de ionización, al incrementar la repulsión electrónica, en comparación con el sistema puro. Mientras que el empleo de elementos electropositivos y deficientes en electrones, aumentan la EI. Más estudios deberán ser realizados para confirmar dicha suposición.

### iii. *Afinidades electrónicas.*

La afinidad electrónica, de manera independiente, se altera mucho más con el nivel de sustitución de Al en comparación con el resto de los elementos empleados durante el presente trabajo, muy probablemente debido a que al ser el Al un elemento deficiente de electrones en comparación con el P, disminuye las repulsiones electrónicas en el sistema, lo que facilita la incorporación de nuevos electrones.

Incrementar la cantidad de heteroátomos sustituyentes presentes en la mono nano-hojuela, sin importar su tipo (S, Al y S), aumenta la energía de afinidad electrónica del sistema, en comparación con el sistema puro.

Cuando el nivel de sustitución es igual o mayor al 5.37%, los datos sugieren que un incremento en la polaridad del enlace X-P, o el empleo de elementos deficientes en electrones, incrementarán la energía de afinidad electrónica, en comparación con el sistema puro, debido a la estabilización de las especies cargadas negativamente.

Se descarta el empleo de Si como heteroátomo sustituyente para modular la afinidad electrónica en sistemas compuestos por dos nano-hojuelas de fosforeno negro apiladas una sobre la otra, al no ser posible hablar de una tendencia clara de aumento o decremento como función de la cantidad de elementos sustituyentes, en comparación con el sistema puro. Se

sugiere el empleo de Al y S como heteroátomos sustituyentes cuando se desee incrementar la energía de afinidad electrónica en comparación con el sistema puro. Cuando cualquiera de esos dos elementos es empleado como sustituyente, la energía de afinidad electrónica aumenta gradualmente hasta llegar a un máximo, cuando la sustitución es igual al 5.37% de los átomos de fósforo.

En general, para sistemas compuestos por nano hojuelas de fosforeno simples y dobles, se cumple que, la presencia de elementos deficientes en electrones, más electronegativos que el P, o con orbitales libres que puedan estabilizar cargas negativas, aumentarán la energía de afinidad electrónica, en comparación con el sistema puro. Todos los sistemas Bfs siguen una tendencia similar a sus contrapartes de mono nano-hojuelas.

#### *iv. Energía de reorganización.*

En general, la sustitución de átomos de fósforo en nano-hojuelas simples y dobles, por cualquiera de los heteroátomos empleados durante la realización del presente proyecto (Al, Si y S), conduce a la formación de sistemas con una energía de reorganización interna superior a la que presentan los sistemas puros, lo que se traduce en una disminución de la conductividad. La consecuencia del movimiento de electrones y huecos en un sistema es la reorganización de las cargas de modo tal que se preserve el sistema con la carga original y se mitigue la perturbación. Una energía de reorganización elevada implica que la energía requerida para el rearrreglo de las cargas es superior en comparación con un sistema cuya energía de reorganización es inferior, lo que se traduce en una disminución de la conductividad en dicho sistema al incrementarse la polarización del material y por ende la energía para que los electrones transiten.

Sustituir sistemas de mono nano-hojuelas de fosforeno negro con Al genera materiales transportadores de huecos, igual que para los sistemas sustituidos con pocas cantidades de Si. Los demás sistemas de mono nano-hojuelas no presentan una correlación clara entre el nivel de sustitución y las energías de reorganización.

La sustitución de nano-hojuelas dobles con Al y Si conduce a la formación de sistemas transportadores de electrones. No es posible hablar de una correlación clara entre el nivel de sustitución y las energías de reorganización de huecos o electrones para los sistemas sustituidos con S.

Se observó que los sistemas Al-Bfs presentan una gran movilidad de huecos al analizar sus energías de reorganización, mientras que para los sistemas S-Bfs no fue posible encontrar una correlación clara entre la cantidad de átomos sustituyentes y cualquiera de las energías de reorganización. Esto puede deberse a la naturaleza de los estados basales de los distintos sistemas S-Bfs estudiados. Como se observó para las contrapartes individuales, incrementar la sustitución favorece la desaparición de estados basales de carácter poliradicálico, lo que seguramente afecta las energías de reorganización en estos sistemas, ya que para una misma serie, algunos presentan electrones desapareados y otros no, por lo tanto, las repulsiones son distintas y su capacidad para rearrreglarse.

Se observa también que niveles altos de sustitución con Al mejoran la movilidad de huecos, hecho que puede ser explicado gracias a la deficiencia de electrones que presenta este elemento en comparación con el P.

No encontramos una correlación entre la electronegatividad y/o cantidad de electrones de valencia del heteroátomo sustituyente y las energías de reorganización.

## 8. Conclusiones y metodología teórica sugerida para el desarrollo de nuevos materiales a base de fosforeno negro.

Se estudió y modeló satisfactoriamente la estructura electrónica de sistemas de fosforeno negro simples y dobles, puros y sustituidos con Al, Si y S mediante cálculos de estructura electrónica, obteniendo propiedades como: afinidad electrónica, energías de ionización, energía de banda prohibida, capacidad de transporte de carga y naturaleza del estado basal en términos de multiplicidad de espín.

De acuerdo a la Real Academia Española y al Diccionario Oxford Languages, se entiende por método: “modo ordenado y sistemático de proceder para llegar a un resultado o fin determinado”; mientras que por metodología: “conjunto de métodos que se siguen en una investigación científica o en una exposición doctrinal”.

Por todo lo anterior, y gracias a todo lo discutido en la sección anterior es posible llegar a las siguientes conclusiones que pueden ser consideradas como una metodología teórica para el desarrollo de nuevos materiales a base de fosforeno.

### Sistemas de fosforeno negro.

*Para el experimentador...*

1. Si se desea conferir curvatura a la nano-hojuela de fosforeno pura para satisfacer alguna necesidad o requerimiento experimental, bastará con sustituir átomos de P por elementos electropositivos o más pequeños que P en la nano-hojuela para curvarla. Se sugiere emplear la Figura 5 como referencia.
2. Incorporar elementos electropositivos como Al, o con capacidad para formar dímeros del tipo X-X, donde X representa uno de los elementos empleados durante el presente proyecto, incrementará la cantidad de contactos interlaminares entre dos nano-hojuelas que conforman un sistema de nano-hojuelas múltiples. Lo anterior incrementaría la fuerza de interacción entre ambas capas, confiriendo resistencia mecánica al material, frente a la separación de sus nano-hojuelas individuales.
3. Sustituir cualquier sistema de fosforeno negro simple, con Al, Si o S, reduce la energía de banda prohibida en comparación con el sistema prístino. Para el nivel de sustitución más bajo, S es el elemento que ofrece los mejores resultados, seguido de Si y finalmente de Al, tal como se muestra en la Figura 10 (a).
4. Para reducir la energía de banda prohibida en sistemas de fosforeno negro dobles los elementos que ofrecen los mejores resultados son Al y S, siendo que para niveles de sustitución elevados, S consigue abatir dicho valor de forma más eficiente que el resto de los elementos empleados. Se sugiere emplear la Figura 10 (b) como referencia.
5. Para disminuir la energía de ionización de cualquier sistema de fosforeno individual, basta con sustituirlo con Al, Si o S en cualquier cantidad. Sin embargo, incrementar la cantidad de S en el sistema disminuye paulatinamente la energía de ionización cuando la sustitución supera el 3.2% del sistema, por lo que resulta ser el mejor elemento para

modular este valor en el fosforeno, debido a que su comportamiento es predecible (Figura 13 (a)), además de ofrecer la mayor amplitud de modulación.

6. Si se desea incrementar la energía de ionización de sistemas de fosforeno negro dobles basta con sustituirlo con Si o Al. Incrementar el nivel de sustitución elevará la EI de acuerdo a la Figura 15 (a). Para reducir la EI se sugiere el empleo de S como elemento sustituyente. Pese a las fluctuaciones, incrementar el nivel de sustitución disminuirá la EI.
7. Cuando se requiera, por cualquier motivo, incrementar la energía de afinidad electrónica en sistemas de fosforeno negro simple, bastará con sustituirlo con Al, Si o S. Incrementar la cantidad de cualquiera de dichos elementos elevará la AE. Al es el elemento que ofrece la mayor amplitud de modulación, mientras que la sustitución con Si, ofrece cambios variaciones menos drásticas. Se sugiere el empleo de la Figura 13 (b).
8. De manera general, sustituir cualquiera de los elementos empleados en sistemas dobles incrementará la AE. Es posible decir que, cuando la cantidad de elementos sustituyentes en el sistema es inferior al 5.5%, incrementar el nivel de sustitución elevará la AE. Vale la pena revisar la Figura 15 (b) para mayor claridad.
9. Si las necesidades experimentales requieren de un material a base de fosforeno negro simple con mejor conductividad eléctrica, niveles de sustitución con S inferiores al 3.2% podrán incrementar levemente la conductividad del material en comparación con el sistema prístino.
  - a. Para el caso contrario, cuando se desee disminuir la conductividad de un sistema de fosforeno negro para satisfacer alguna necesidad experimental, bastará con sustituirlo con Al o Si, teniendo en cuenta los siguientes puntos:
    - i. Los sistemas de fosforeno negro simple sustituidos con Al son materiales transportadores de huecos.
    - ii. No existe una tendencia clara para la variación de la conductividad eléctrica (medida indirectamente mediante las energías de relajación) y el nivel de sustitución, tanto para sistemas simples como dobles, por lo que vale la pena revisar la Tabla 1 si se desea obtener algún material con propiedades particulares.
10. De forma general, los sistemas dobles de fosforeno negro disminuyen su conductividad al ser sustituidos, sin embargo, es complicado hablar de una tendencia clara, por lo que resulta importante revisar la Tabla 1 para mayores detalles, por si se desea un valor de conductividad o energía de reorganización específica para el material a base de fosforeno. Estas variaciones se deben a los efectos combinados de la pérdida de planaridad con la consecuente pérdida de conjugación en la nano-hojuela, la formación de interacciones interlaminares de cualquier tipo, y a las interacciones que existen entre los electrones desapareados (cuando los hay) de los átomos sustituyentes a lo largo del sistema, modificando el estado basal.

De forma general, los resultados muestran que el carácter semiconductor de los sistemas estudiados (Mfs y Bfs) puede ser modificado de manera predecible mediante líneas de tendencia, dependiendo del tipo y cantidad de elementos sustituyentes, o la estructura del sistema. Con lo cual, los resultados obtenidos podrían ayudar al experimentador a guiarse durante el desarrollo de materiales de fosforeno sustituidos.



### Sistemas de fosforeno haquelita.

No fue posible modelar la estructura electrónica de los sistemas de fosforeno haquelita con más de 4 elementos sustituyentes debido a que las atracciones que existen entre los átomos sustituyentes empleados provocan el colapso de la estructura debido a la formación de dímeros o interacciones del tipo X-P, donde X puede ser Al, Si o S, que obligan al sistema tubular a cerrarse, disminuyendo dramáticamente el espacio contenido al interior del mismo, al punto en que la estructura termina por romperse. Las haquelitas de fosforeno son estables únicamente en forma pura o cuando la cantidad de átomos sustituidos es menor o igual a 4.

La geometría de los sistemas H1P-nX los hace buenos candidatos para la elaboración de nano-tubos de fosforeno, ya que su plegamiento es natural. Un detalle importante fue que al comenzar las optimizaciones, los sistemas iniciales eran planos, y al finalizar, ya no, lo que sugiere que gracias a la geometría y estructura electrónica del P, el cambio en la geometría del sistema favorece la aparición de tubos, sin la necesidad de que alguna influencia externa los obligue a adoptar dicha configuración. Más estudios al respecto sobre las propiedades de estos materiales deberán ser realizados para el profundo entendimiento de los mismos.

Pese a la gran diferencia estructural entre los sistemas P-Mf y H1P, las energías de reorganización son bastante similares, con variaciones inferiores a los 0.02 eV. Lo anterior sugiere que ambos presentan una conductividad similar. Los sistemas H1P-2Al y H1P-2Si pueden ser considerados como materiales transportadores de electrones, mientras que el resto, de huecos.

La sustitución de los sistemas fosforeno haquelita con (Al, Si o S) aumenta dramáticamente la AE y disminuye la EI con respecto al sistema puro. Sin embargo, por las mismas razones anteriores, es imposible hablar de una tendencia clara como función de la cantidad de sustituyentes presentes, al no contar con datos suficientes.

Es probable que estudiar sistemas de fosforeno haquelita con más átomos de P, pueda resolver el problema de la inestabilidad estructural al ser sustituido, en virtud de que un sistema más grande, probablemente genere un tubo más grande, incrementando las distancias máximas entre los sustituyentes, y por ende reduciendo las fuerzas de atracción que provocan el colapso de la estructura.

## 9. BIBLIOGRAFÍA.

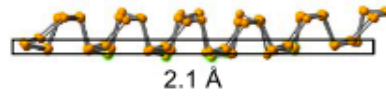
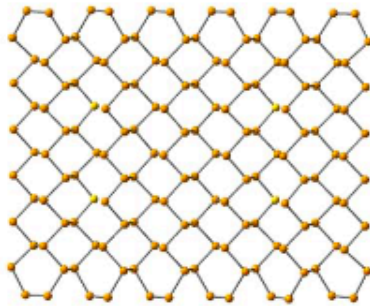
- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V and Firsov A A 2004 *Science* **306** 666–9
- [2] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Katsnelson M I, Grigorieva I V, Dubonos S V and Firsov A A 2005 *Nature* **438** 197–200
- [3] Geim A K and Novoselov K S 2007 *Nat. Mater.* **6** 183–91 [4] Nair R R, Blake P, Grigorenko A N, Novoselov K S, Booth T J, Stauber T, Peres N M and Geim A K 2008 *Science* **320** 1308
- [5] Mahmood N and Hour Y, 2014, *Adv. Sci.* **1** 1400012.
- [6] Gaikwad A M, Arias A C and Steingart D A, 2015, *Energy Technol.* **3** 305-28.
- [7] Zurutuza A and Marinlli C, 2014. *Nat. Nanotechnol.*
- [8] Ferrari A C, et al, 2015. *Nanoscale* **7** 4598-810.
- [9] Yu Z, Song J, Gordin M L, Yi R, Tang D and Wang D, 2015. *Adv. Sci.* **2** 1400020.
- [10] Sun B *et al* 2021 *Adv. Mater. Technol.* **6** 2000744
- [11] Lin Y, Williams T V and Connell J W 2010 *J. Phys. Chem. Lett.* **1** 277–83
- [12] Yang Z, Zhang Y J and Schnepf Z 2015 *J. Mater. Chem. A* **3** 14081–92
- [13] Osada M and Sasaki T 2009 *J. Mater. Chem.* **19** 2503–11
- [14] MakKF, LeeC, HoneJ, ShanJ and HeinzTF 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 136805
- [15] Chaudhary, V; Neugebauer, P; Mounkachi, O; Lahbabi, S; El Fatimi, A. 2022. 2D Materials <https://doi.org/10.1088/2053-1583/ac6dc2>
- [16] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, Giacometti V and Kis A 2011 *Nat. Nanotechnol.* **6** 147–50
- [17] Guan L, Xing B, Niu X, Wang D, Yu Y, Zhang S, Yan X, Wang Y and Sha J 2018 *Chem. Commun.* **54** 595–8
- [18] H. Liu, A. T. Neal, Z. Zhu, Z. Luo, X. Xu, D. Tomanek, and P. D. Ye, *Nano Lett.* **8**, 4033 (2014).
- [19] L. Li, Y. Yu, G. J. Ye, Q. Ge, X. Ou, H. Wu, D. Feng, X. H. Chen, and Y. Zhang, *Nature Nanotech.* **9**, 372 (2014).
- [20] J. Qiao, X. Kong, Z.-X. Hu, F. Yang, and W. Ji, *Nature Commun.* **5**, 4475 (2014)
- [21] Z. Zhu and D. Tomanek, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 176802 (2014).
- [22] A. Castellanos-Gomez, *J. Phys. Chem. Lett.* **6** (2015) 4280–4291.
- [23] Y. Jing, Q. Tang, P. He, Z. Zhou, P. Shen, *Nanotechnology* **26** (2015) 095201
- [24] D.A. Ospina, C.A. Duque, J.D. Correa, E.S. Morell, *Superlattices Microstruct.* **97** (2016) 562–568
- [25] J. Guan, Z. Zhu, D. Tománek, *Phys. Rev. Lett.* **113** (2014) 046804
- [26] Z. Zhu, D. Tománek, *Phys. Rev. Lett.* **112** (2014) 176802
- [27] Esaú Martínez Olmeda, Cesar Gabriel Vera, Serguei Fomine, Electronic structure of phosphorene nanoflakes. A theoretical insight, *Computational and Theoretical Chemistry* **1130** (2018) 33–45.
- [28] T. Gorkan, Y. Kadioglu, O. üzengi Aktürk, G. Gökoğlu, E. Aktürk, S. Ciraci. *J. Phys. Chem. C.* **123**, 30704–30713 (2019).
- [29] Wu, M., Fu, H., Zhou, L., Yao, K., & Zeng, X. C. (2015). Nine New Phosphorene Polymorphs with Non-Honeycomb
- [30] E. M. Olmedo, C. G.V. de la Garza, S. Fomine. *J. Mol. Model.* **25**, 292 (2019).
- [31] Kumar, V.; Kumar, A.; Lee, D.-J.; Park, S.-S. Estimation of Number of Graphene Layers Using Different Methods: A Focused Review. *Materials* **2021**, *14*, 4590. <https://doi.org/10.3390/ma14164590>
- Structures: A Much Extended Family. *Nano Letters*, *15*(5), 3557-3562. doi:10.1021/acs.nanolett.5b01041.
- [32] Terrones H, Terrones M, Hernández E, et al (2000) New metallic allotropes of planar and tubular carbon. *Phys Rev Lett* **84**:1716–1719. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.1716>.
- [33] Sousa CCS, Matos MAR, Morais VMF (2014) Energetics and stability of azulene: From experimental thermochemistry to high-level quantum chemical calculations. *J Chem Thermodyn* **73**:101–109. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.11.008>
- [34] Chuvilin A, Meyer JC, Algara-Siller G, Kaiser U (2009) From graphene constrictions to single carbon chains. *New J Phys* **11**:. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/11/8/083019>.
- [35] Mpourmpakis G, Froudakis GE, Tylianakis E (2006) Haeckelites: A promising anode material for lithium batteries application. An ab initio and molecular dynamics theoretical study. *Appl Phys Lett* **89**:. <https://doi.org/10.1063/1.2403922>.
- [36] Vera De La Garza, C. G., García, G. L., Olmedo, E. M., Peña, E. R., & Fomine, S. (2018). *Electronic structure of isomeric graphene nanoflakes*. *Computational and Theoretical Chemistry*, **1140**, 125-133. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2018.08.007>

- [37] Enyashin AN, Ivanovskii AL (2011) Graphene allotropes. *Phys Status Solidi Basic Res* 248:1879–1883. <https://doi.org/10.1002/pssb.201046583>.
- [38] Terrones H, Terrones M, Hernández E, et al (2000) New metallic allotropes of planar and tubular carbon. *Phys Rev Lett* 84:1716–1719. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.1716>.
- [39] Tao, J., Perdew, J., Staroverov, V. and Scuseria, G. (2003). Climbing the Density Functional Ladder: Nonempirical Meta–Generalized Gradient Approximation Designed for Molecules and Solids. *Physical Review Letters*, 91(14).
- [40] A. D. Beck. A new mixing of Hartree-Fock and local-density functional theories, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 1372–1377, <https://doi.org/10.1063/1.464304>.
- [41] TURBOMOLE V7.2 2017, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from <http://www.turbomole.com>.
- [42] M.J.G. Frisch, 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, Gaussian 16, Rev. A.03, 2016.
- [43] Ricardo Pablo-Pedro, Hector Lopez-Rios, Serguei, Fomine, Mildred S. Dresselhaus, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2017, 8(3), pp 615–620
- [44] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H- Pu, *J. Chem. Phys.* 132 (2010). doi:10.1063/1.3382344.
- [45] R.G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, 1989. doi:10.1002/qua.560470107.
- [46] Ren, Xinguo, et al. "Resolution-of-Identity Approach to Hartree-Fock, Hybrid Density Functionals, RPA, MP2, and  $\Gamma$  with Numeric Atom-Centered Orbital Basis Functions." *ArXiv.org*, 25 Mar. 2012, <https://doi.org/10.48550/arXiv.1201.0655>.
- [47] T. Lu, F. Chen, Multiwfn: A Multifunctional Wavefunction Analyzer. *J. Comput. Chem.* **33**, 580-592 (2012); Z. Liu, T. Lu, *Carbon*. **165**, 461-467 (2020)
- [48] A. E. Torres, R. Flores S. Fomine. *Synth. Met.* **213**, 78-87 (2016)
- [49] C. Brückner, B. Engels, Benchmarking singlet and triplet excitation energies of molecular semiconductors for singlet fission: Tuning the amount of HF exchange and adjusting local correlation to obtain accurate functionals for singlet–triplet gaps, *Chem. Phys.* 482 (2017) 319–338. doi:10.1016/j.chemphys.2016.08.023.
- [50] H.S. Yu, X. He, S.L. Li, D.G. Truhlar, MN15: A Kohn–Sham global-hybrid exchange–correlation density functional with broad accuracy for multi-reference and single-reference systems and noncovalent interactions, *Chem. Sci.* 7 (2016) 5032–5051. doi:10.1039/C6SC00705H.
- [51] *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, 15, 5039.
- [52] M. A. L. Marques et al., *Fundamentals of Time-Dependent Density Functional Theory*, *Lecture Notes in Physics* 837, DOI: 10.1007/978-3-642-23518-4\_4.
- [53] J. Gräfenstein, D. Cremer. The self-interaction error and the description of non-dynamic electron correlation in density functional theory. *Theor. Chem. Acc.* 123 (2009) 171-182. DOI 10.1007/s00214-009-0545-9.
- [54] K. Srinivas, Ch. Prabhaker, et. Al., Enhanced Diradical Nature in Oxyallyl Derivatives Leads to Near Infra Red Absorption: A Comparative Study of the Squaraine and Croconate Dyes Using Computational Techniques. *J. Phys. Chem. A* 2007, 111, 3378-3386.
- [55] Y. Gao, C. Liu and Y. Jiang., Electronic Structure of Thiophene Oligomer Dications: An Alternative Interpretation from the Spin-Unrestricted DFT Study. *J. Phys. Chem. A* 2002, 106, 5380-5384.
- [56] M. Head-Gordon. *Chem. Phys. Lett.* **372**, 508–511 (2003).
- [57] Brown A, Rundqvist S (1965) Refinement of the crystal structure of black phosphorus. *Acta Crystallogr* 19:684–685. <https://doi.org/10.1107/s0365110x65004140>.
- [58] Castellanos-Gomez, A., 2015. Black phosphorus: narrow gap wide applications. *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (21), 4280–4291.

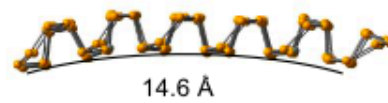
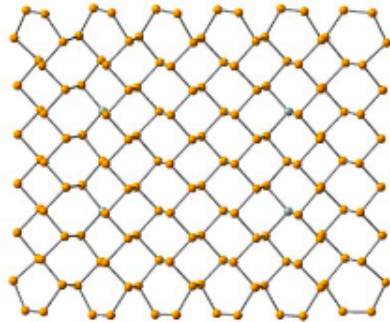
## **10. Apéndices**

### **A1**

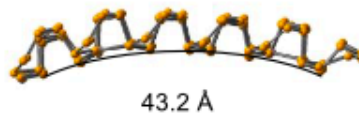
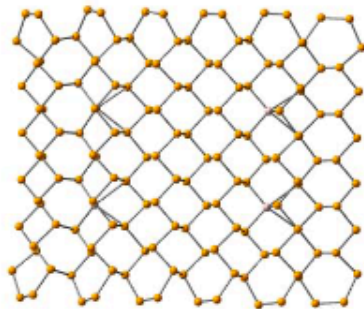
Geometrías optimizadas y desviación del plano para los sistemas de mono hojuelas de fosforeno sustituidas con 4, 6, 8, 10 y 12 átomos de S, Al y S. La desviación del plano fue calculada en el plano que contiene a los sustituyentes.



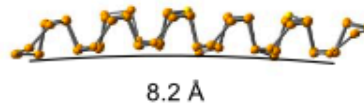
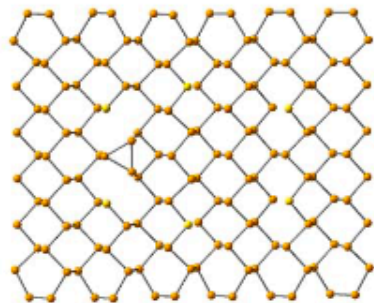
**P(4-S)**



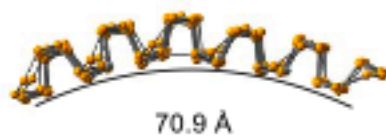
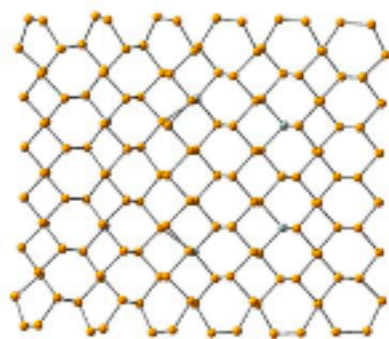
**P(4-Si)**



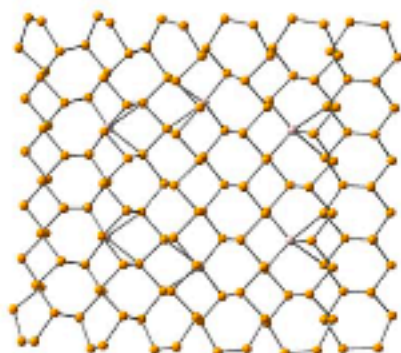
**P(4-Al)**



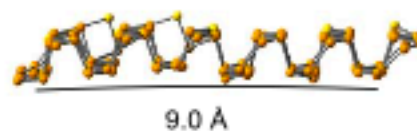
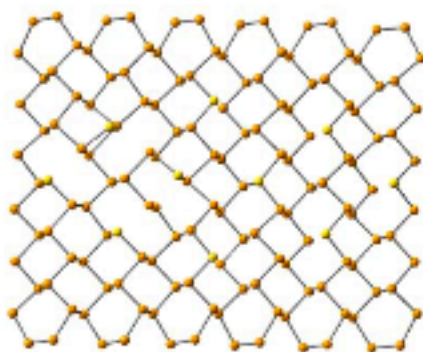
**P(6-S)**



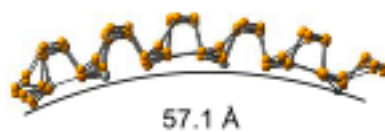
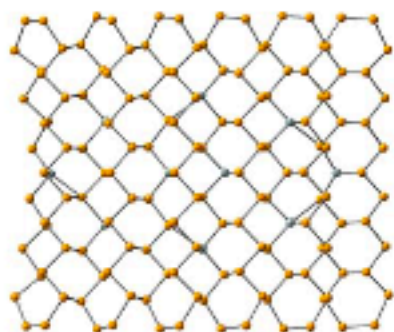
**P(6-Si)**



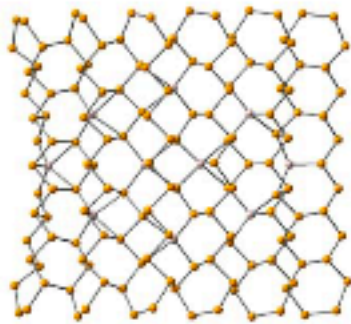
**P(6-Al)**



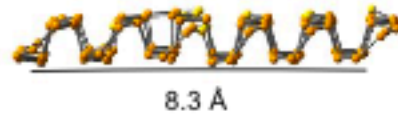
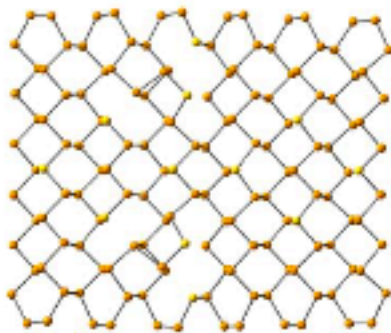
**P(10-S)**



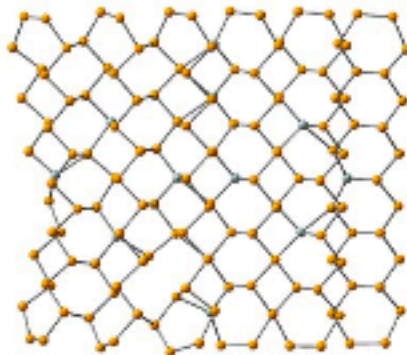
**P(10-Si)**



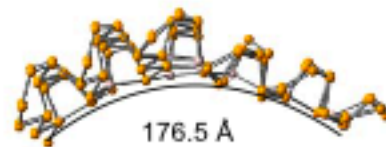
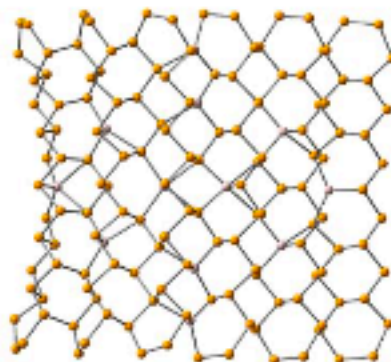
**P(10-AI)**



**P(12-S)**



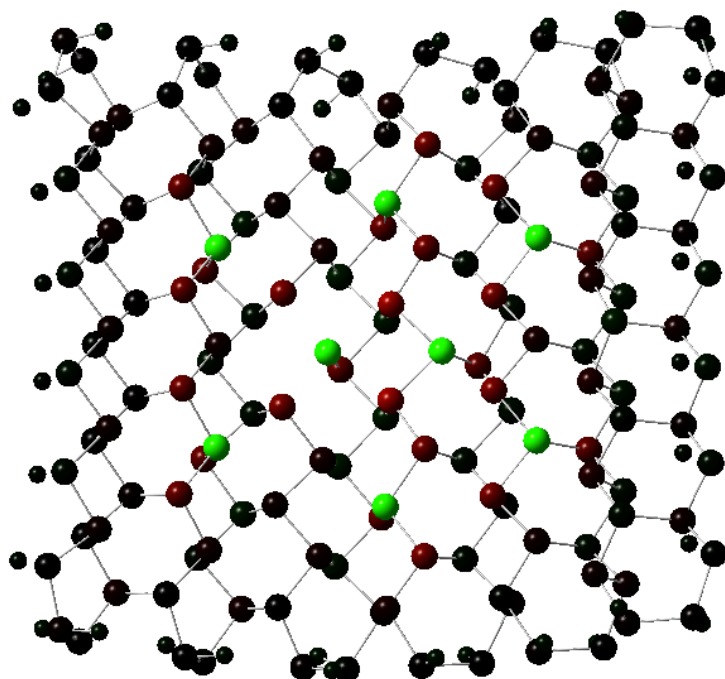
**P(12-S)**



**P(12-AI)**

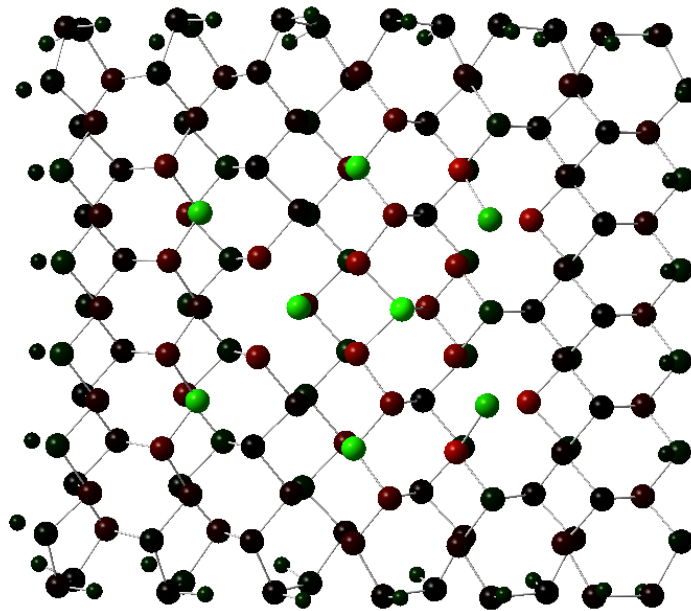
## A2

Se muestran las cargas NBO para los sistemas de mono hojuelas sustituidos 8-Al, 8-Si y 8-S. Los átomos de color rojo son negativos, los negros neutros y los verdes son positivos.

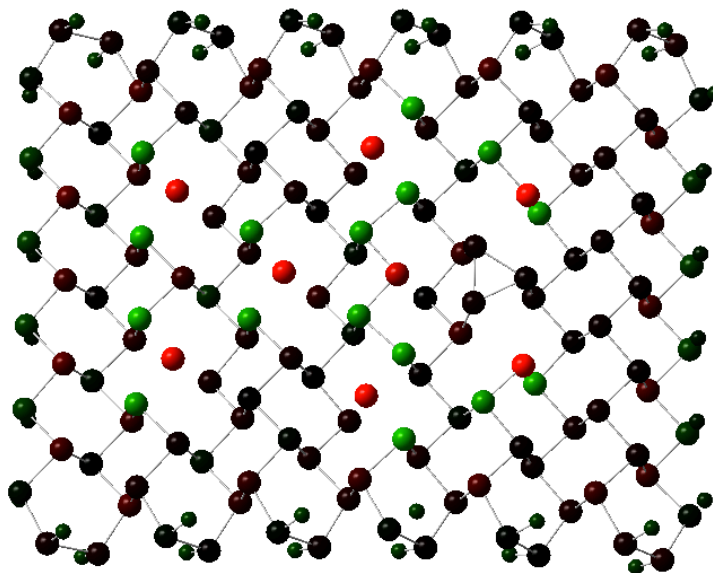


**8-Al:** Los 8 átomos en verde son los 8 Al sustituyentes. Al ser un átomo menos electronegativo que P, adquiere esta carga. Es posible observar como los P adyacentes son negativos (rojo oscuro).





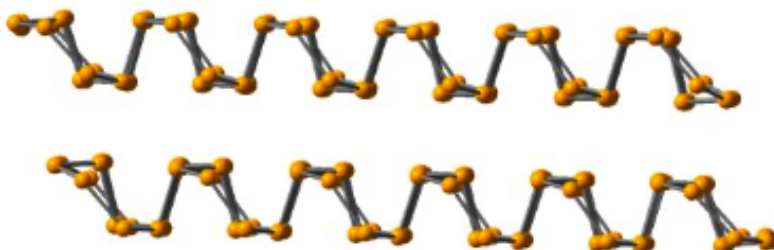
**8-Si:** Los 8 átomos en verde son los 8 Si sustituyentes. Al ser un átomo menos electronegativo que P, adquiere esta carga. Es posible observar como los P adyacentes son negativos (rojo oscuro).



**8-S:** Los 8 átomos en rojo son los 8 S sustituyentes. Al ser un átomo más electronegativo que P, adquiere esta carga. Es posible observar como los P adyacentes son positivos (verde).

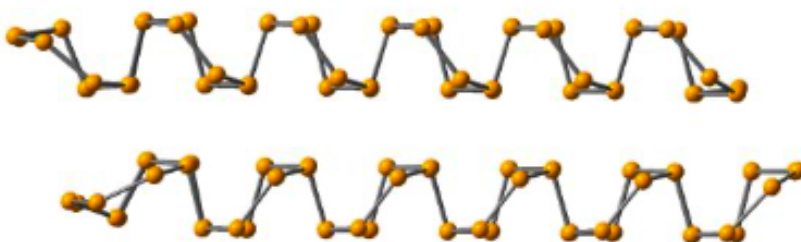
## A3

Se muestran los tres confórmers restantes que resultan de apilar las mono nano-hojuelas de fosfeno negro una sobre la otra, así como sus respectivas energías relativas expresadas en kcal/mol en comparación con el conformero más estable P-Bf.



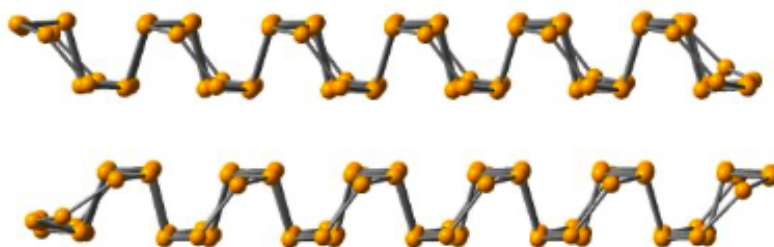
$E_R$ : 120.0 kcal/mol

**Confórmero 1**



$E_R$ : 5.0 kcal/mol

**Confórmero 2**

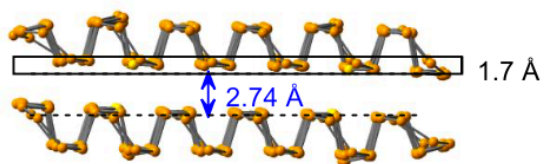


$E_R$ : 117.4 kcal/mol

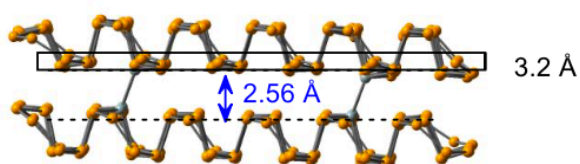
**Confórmero 3**

## A4

Geometrías optimizadas, desviación del plano e interacciones interlaminares para las nano-hojuelas dobles de fosfeno negro sustituidas con 8, 12, 20 y 24 átomos de Si, Al y S.

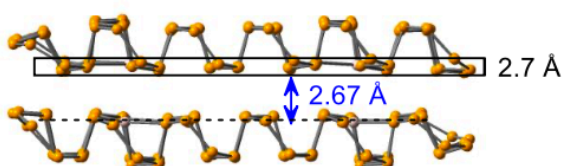


**Bf(8-S)**

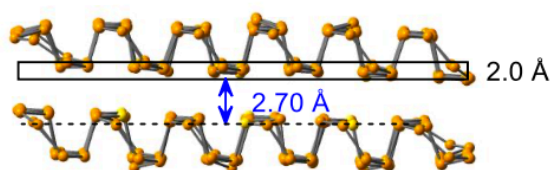


**Bf(8-Si)**

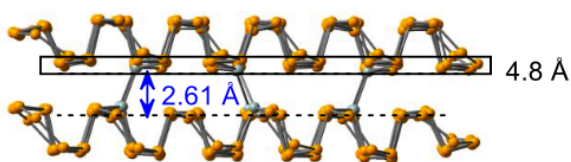
4 interacciones interlaminares Si-Si  
2.58-2.60 Å



**Bf(8-Al)**

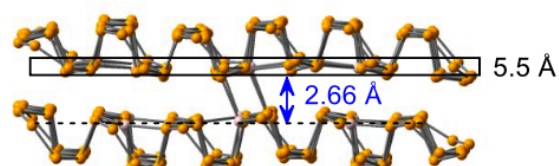


**Bf(12-S)**



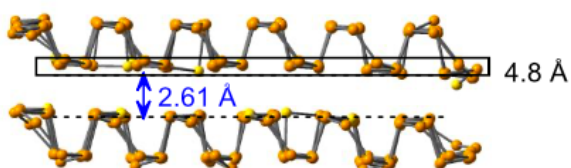
**Bf(12-Si)**

6 interacciones interlaminares Si-Si  
2.52-2.60 Å

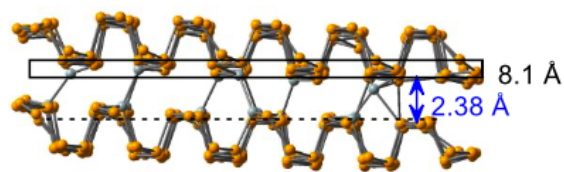


**Bf(12-Al)**

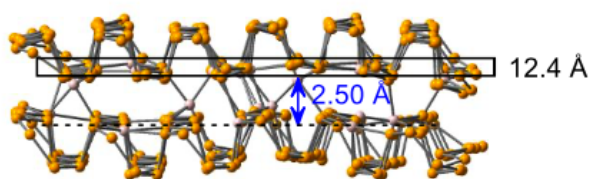
4 interacciones interlaminares Al-P  
2.52-2.60 Å



**Bf(20-S)**

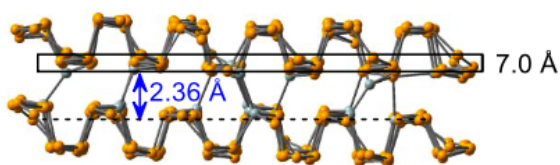


**Bf(20-Si)**



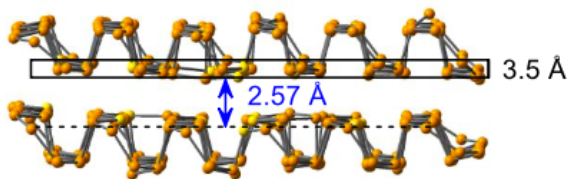
**Bf(20-Al)**

14 interacciones interlaminares Al-P  
2.53-2.77 Å



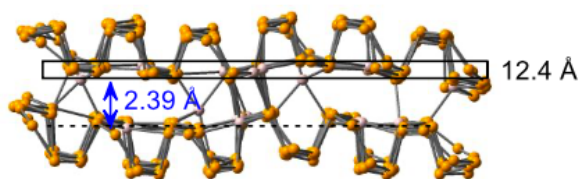
**Bf(24-Si)**

14 interacciones interlaminares Si-Si  
2.46-2.67 Å



**Bf(24-S)**

9 interacciones interlaminares Si-Si  
2.45-2.55 Å

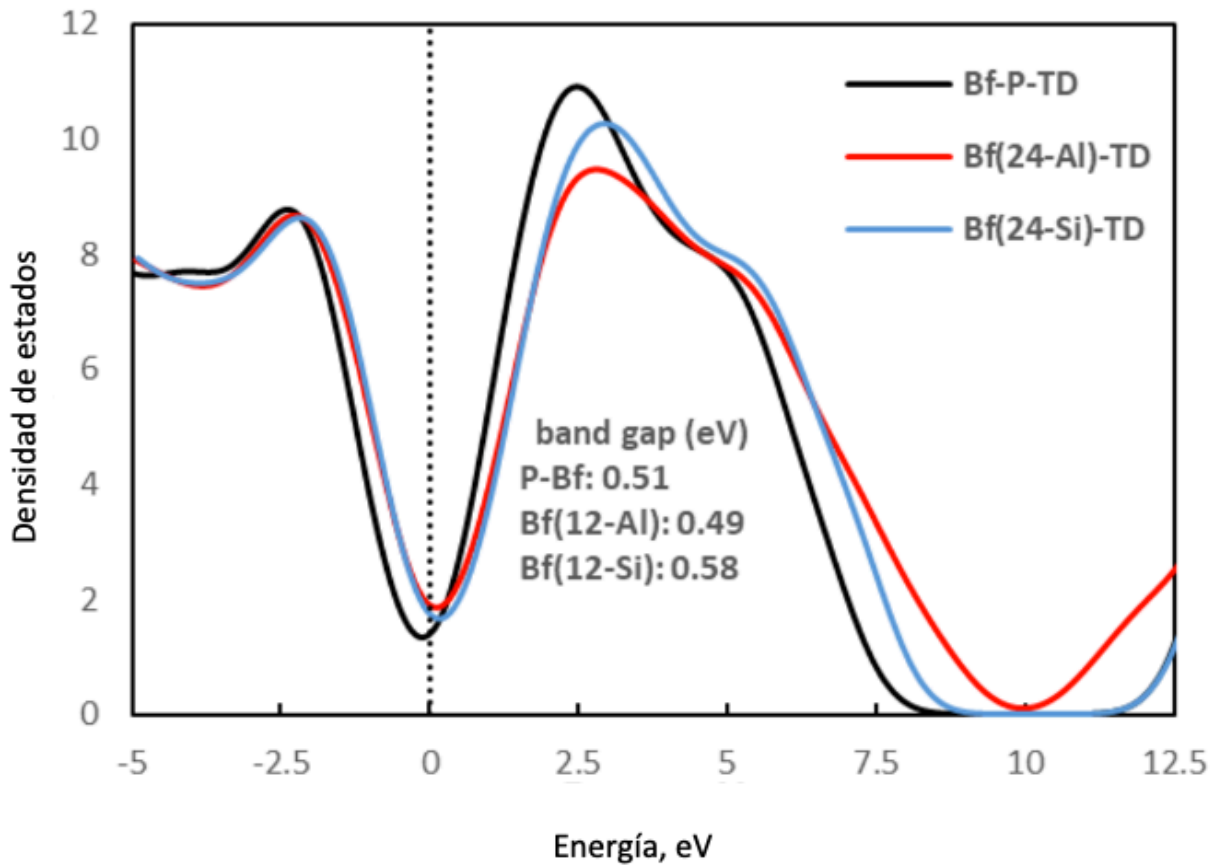


**Bf(24-Al)**

18 interacciones interlaminares Al-P  
2.44-2.70 Å

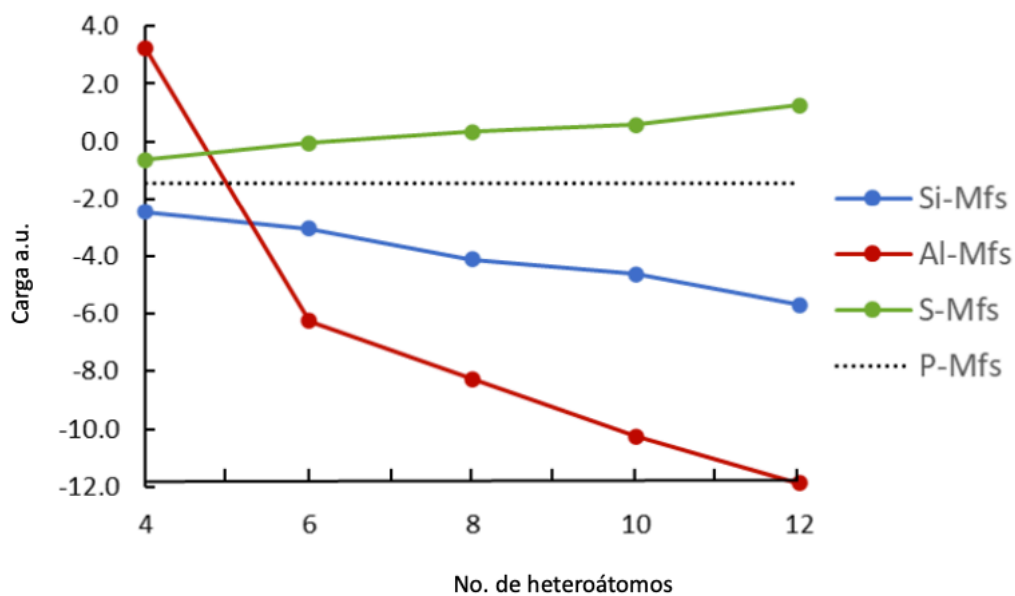
## A5

Densidad de estados total de los cálculos con TPSS para los sistemas de dos nano-hojuelas de fosforeno negro puro, Bf(12-Al), Bf(12-Si) y Bf(12-S). Se indican los valores de energía de banda prohibida. Debido a que el sistema Bf(24-S) no se encontraba convergido, la densidad de estados total no pudo ser calculada.

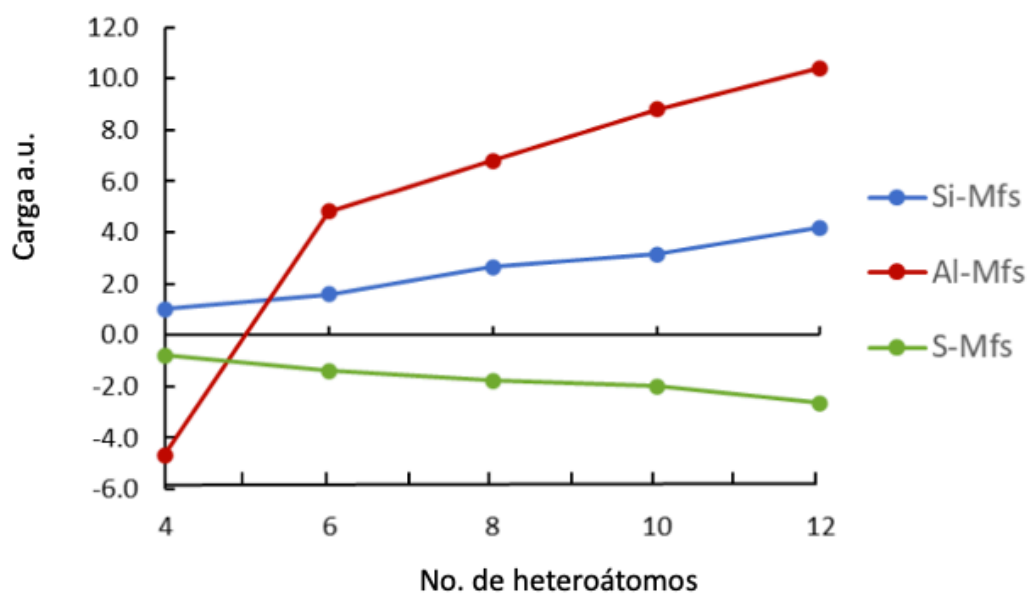


## A6

Suma de las cargas NBO para (a) el esqueleto de fosforeno y (b) los heteroátomos involucrados en la mono nano-hojuela.



a)



b)