



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**Posgrado en Ciencia e Ingeniería de
Materiales**

Centro de Nanociencias y Nanotecnología

**Adsorción de furfural en
una monocapa de g-C₃N₄: un análisis DFT**

TESIS

Que para optar por el grado de:
Doctor en Ciencia e Ingeniería de Materiales

PRESENTA

Sergio Castillo Robles

Tutor Principal:

Dr. Jonathan Guerrero Sánchez
Centro de Nanociencias y Nanotecnología

Comité tutor:

Dr. Armando Reyes Serrato
Centro de Nanociencias y
Nanotecnología

Dr. Aldo Humberto Romero
West Virginia University
Physics and Astronomy Dpt.

Ensenada, Baja California, México, Enero 2024



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Tesis defendida por

Sergio Castillo Robles

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Jonathan Guerrero Sánchez
Director de Tesis

Miembros del comité

Dr. Armando Reyes Serrato

Dr. Aldo Humberto Romero

Sergio Castillo Robles © 2024

Queda prohibida la reproducción parcial o total de esta obra sin el permiso formal y explícito del autor y director de la tesis.

Resumen de la tesis que presenta **Sergio Castillo Robles** como requisito parcial para la obtención del grado de Doctor en Ciencia e Ingeniería de Materiales

Caracterización de materiales bidimensionales basados en CN mediante simulaciones computacionales y cálculos de primeros principios

Resumen aprobado por:

Dr. Jonathan Guerrero Sánchez
Director de tesis

El nitruro de carbono grafitico ($g-C_3N_4$) ha atraído mucha atención en los últimos años como un material aplicable en diversos procesos catalíticos debido a sus prometedoras propiedades estructurales y fisicoquímicas. Sin embargo, el papel desempeñado por el $g-C_3N_4$ durante la actividad catalítica a menudo se discute brevemente o es omitido en su totalidad. En consecuencia, el mecanismo detrás de estos procesos de adsorción de sustrato-adsorbato que involucran al $g-C_3N_4$ aún necesita ser comprendido con mayor detalle. En este estudio se analizó la adsorción de furfural (FAL) en monocapas de $h-g-C_3N_4$ mediante cálculos basados en DFT tomando en cuenta además las posibles interacciones de tipo Van der Waals existentes en el sistema. Para dilucidar el papel del $h-g-C_3N_4$ en sistemas catalíticos, se evaluó la adsorción de una molécula de FAL en coberturas altas y bajas. A alta cobertura, debido a efectos de proximidad, las moléculas de FAL interactúan entre sí formando una monocapa que se encuentra sobre la nanolámina de $h-g-C_3N_4$. A baja cobertura, interacciones débiles gobiernan la interacción FAL/ $h-g-C_3N_4$. En ambos casos, las interacciones de vdW son las principales fuerzas que brindan estabilidad a los compositos. En ninguno de los dos casos estudiados se observan interacciones químicas. Los resultados obtenidos nos llevaron a concluir que en reacciones que incluyen FAL y nanoláminas de $h-g-C_3N_4$, este último servirá únicamente como una estructura de soporte que incrementa la movilidad del adsorbato para que alcance los centros reactivos.

Palabras clave: adsorción, furfural, DFT, $h-g-C_3N_4$, nanoláminas, Van der Waals

Abstract of the thesis presented by **Sergio Castillo Robles** as a partial requirement to obtain the PhD degree in Materials Science and Engineering

Characterization of two-dimensional materials based on CN through computational simulations and first-principles calculations.

Abstract approved by:

Dr. Jonathan Guerrero Sánchez
Thesis director

Graphitic carbon nitride ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) has garnered significant attention in recent years as a material applicable in various catalytic processes due to its promising structural and physicochemical properties. However, the role played by $g\text{-C}_3\text{N}_4$ during catalytic activity is often briefly discussed or not discussed at all. Consequently, the mechanism behind these substrate-adsorbate adsorption processes involving $g\text{-C}_3\text{N}_4$ as adsorbent still needs to be understood in greater detail. In this study, the adsorption of furfural (FAL) on monolayers of $h\text{-g-C}_3\text{N}_4$ was analyzed using DFT-based calculations, taking into account the possible Van der Waals interactions existing in the entire system. To elucidate the role of $h\text{-g-C}_3\text{N}_4$ in catalytic systems, the adsorption of a FAL molecule at high and low coverages was evaluated. At high coverage conditions, due to proximity effects, FAL molecules interact with each other, forming a monolayer situated over the $h\text{-g-C}_3\text{N}_4$ nanosheet. At low coverage conditions, weak interactions govern the FAL/ $h\text{-g-C}_3\text{N}_4$ interaction. In both cases, Van der Waals interactions are the primary forces providing stability to the composites. No chemical interactions are observed in either of the studied cases. The results led us to conclude that in reactions involving FAL and $h\text{-g-C}_3\text{N}_4$ nanosheets, the latter serves solely as a support structure that enhances the mobility of the adsorbate to reach the reactive centers.

Keywords: adsorption, furfural, DFT, $h\text{-g-C}_3\text{N}_4$, nanosheets, van der Waals

Dedicatoria

A mi familia, quienes han estado a mi lado en cada paso que di a lo largo de este camino, les dedico esta tesis como un testimonio de nuestra unidad y de la confianza que en mí depositaron. Este trabajo de investigación es un tributo a la dedicación y el sacrificio que han compartido conmigo.

A Stephany Clark, no importa lo lejos que estés físicamente, siempre estuviste y estarás cerca de mi corazón. Conocerme fue un regalo invaluable, y tus palabras de aliento a través de las distancias y tus gestos de amistad fueron una luz que iluminó los momentos más oscuros de esta travesía. Esta tesis es un pequeño reflejo de lo que compartimos y estas líneas son una breve expresión de mi agradecimiento por tu presencia en mi vida.

Este logro no solo es mío, también es suyo, pues su compañía ha sido la fuerza impulsora detrás de cada palabra escrita. Ustedes creyeron en mí más de lo que yo pude llegar a creer en mí mismo.

Gracias por ser mi apoyo inquebrantable.

Agradecimientos

Agradezco principalmente a mi director de tesis, el Dr. Jonathan Guerrero por permitirme trabajar con él en uno de sus proyectos de investigación, por sus incontables consejos y por compartir sus conocimientos conmigo durante este periodo de estudio.

Quisiera extender mi agradecimiento a los miembros que conforman mi comité de tesis, el Dr. Armando Reyes y el Dr. Aldo Romero, por sus acertadas contribuciones durante los periodos de evaluación y por compartir sus conocimientos que fomentaron el progreso de este trabajo.

Agradezco también a la institución del CNYN de la UNAM por acogerme en sus instalaciones y por prestarme el espacio y las herramientas que permitieron llevar a cabo cada etapa del presente trabajo de investigación.

También quiero expresar un agradecimiento especial a Israel Páez por compartir su experiencia y conocimientos en programación y en el manejo de las diversas herramientas de cálculo empleadas en este proyecto, elementos que fueron guía indiscutible en el trayecto.

Agradezco al CONAHCYT por el apoyo económico brindado al asignarme el estatus de becario con el número 769424, así como a los proyectos DGAPA-UNAM IA100822, IN101523 e IG200320 por su apoyo financiero parcial. Los cálculos se realizaron en el Centro de Supercomputación DGCTIC-UNAM en los proyectos LANCAD-UNAM-DGTIC-368, LANCAD-UNAM-DGTIC-150 y LANCAD-UNAM-DGTIC-422. JGS agradece el proyecto LNS-BUAP 202201042N y el proyecto TKII-JGSA001 del centro de supercomputación de THUBAT KAAL IPICYT por sus recursos computacionales. ARS agradece al centro de supercómputo THUBAT KAAL II del IPICYT por el tiempo de cómputo y al proyecto, LANCAD-UNAM-DGTIC-084. Agradecemos a E. Murillo y Aldo Rodríguez-Guerrero por su apoyo técnico y las útiles discusiones.

**Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales – UNAM
Acuerdo del Comité Académico del 28 de junio de 2023**

Declaración de Autoría

Yo, Sergio Castillo Robles, hago constar que esta tesis titulada, "Adsorción de furfural en una monocapa de g-C₃N₄: un análisis DFT" y el trabajo presentado en ella son de mi autoría, asimismo,

Yo confirmo que:

Este trabajo fue hecho totalmente durante el periodo de mis estudios de Doctorado en el Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales (PCeIM) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

Ninguna parte del presente trabajo ha sido usada para algún tipo de grado o certificación en la UNAM, ni en alguna otra Institución.

Cuando se ha citado el trabajo de otros autores, siempre se ha dado la fuente de origen. Con la excepción de dichas citas, la totalidad de la información contenida en el presente trabajo es de mi autoría.

He reconocido todas las fuentes de ayuda usadas en este trabajo.

Cuando el trabajo fue hecho en colaboración con otros, he especificado cuáles fueron sus contribuciones.

Afirmo que el material presentado no se encuentra protegido por derechos de autor y me hago responsable de cualquier reclamo relacionado con la violación de derechos de autor.

Hago constar que el trabajo que presento es de mi autoría y que todas las ideas, citas textuales, datos, ilustraciones, gráficas, etc., sacados de cualquier obra o debidas al trabajo de terceros, han sido debidamente identificados y citados en el cuerpo del texto y en la bibliografía.

Acepto que, en caso de no respetar lo anterior puedo ser sujeto de sanciones universitarias.

Nombre Alumno: M en C. Sergio Castillo Robles

Firma: _____



Nombre del Tutor: Dr. Jonathan Guerrero Sánchez

Firma: _____

Fecha: 20 de Octubre del 2023

Tabla de contenido

	Página
Resumen en español.....	ii
Resumen en inglés.....	iii
Dedicatoria.....	iv
Agradecimientos.....	v
Declaración de autoría.....	vi
Lista de Figuras.....	ix
Lista de tablas.....	xi
Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1. Adsorción y desorción.....	1
1.2. Fisisorción y quimisorción.....	2
1.3. Catálisis y su relación con la adsorción.....	4
1.4. Adsorción de moléculas en superficies sólidas.....	5
1.5. Una herramienta útil para el cálculo de la estructura electrónica..	6
Capítulo 2. Antecedentes.....	8
2.1. El nitruro de carbono grafitico ($g\text{-C}_3\text{N}_4$).....	8
2.2. Hidrogenación del furfural (FAL).....	9
2.3. Hidrogenación de furfural con catalizadores basados en metales.....	10
2.4. Hidrogenación selectiva del furfural a alcohol furfúrico sobre nanopartículas de Pt soportadas en nanoláminas de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ en agua.....	11
Capítulo 3. Hipótesis y objetivos.....	15
3.1. Hipótesis.....	15
3.2. Objetivo general.....	15
3.2.1. Objetivos específicos.....	15
Capítulo 4. Marco Teórico.....	16
4.1. El Hamiltoniano.....	16
4.2. La ecuación de Schrödinger.....	17

4.3.	La aproximación de Born-Oppenheimer.....	19
4.4.	La estructura del Hamiltoniano y funciones base.....	20
4.5.	Estructuras cristalinas tridimensionales ideales.....	22
4.6.	La Teoría Hartree-Fock y el principio variacional de Rayleigh-Ritz.....	24
4.7.	Determinante de Slater.....	28
4.8.	Teoría del Funcional de la Densidad.....	32
4.9.	Teoremas de Hohenberg-Konh.....	34
4.10.	Ecuaciones de Kohn-Sham.....	35
4.11.	Funcional de correlación-intercambio.....	36
4.12.	Aproximación de la Densidad Local.....	38
4.13.	Pseudopotenciales.....	39
4.14.	Aplicaciones de la Teoría del Funcional de la Densidad.....	40
4.15.	Onda Aumentada por Proyectores.....	42
4.16.	Ondas planas aumentadas linealizadas.....	44
Capítulo 5.	Metodología científica.....	46
5.1.	VASP.....	46
5.2.	Método de la supercelda.....	46
5.3.	Índice de Interacciones no Covalentes (NCI).....	47
Capítulo 6.	Resultados y Discusiones.....	49
6.1.	Método computacional.....	49
6.2.	Optimización estructural de las nanoláminas de h-g-C ₃ N ₄ y de las moléculas de FAL.....	50
6.3.	Isosuperficie del potencial electrostático (EPI).....	52
6.4.	Adsorción de FAL en nanoláminas de h-g-C ₃ N ₄	53
6.4.1.	Adsorción a alta cobertura.....	55
6.4.2.	Adsorción a baja cobertura.....	58
6.5.	Análisis de Interacciones No Covalentes.....	60
Capítulo 7.	Conclusión general.....	64
	Referencias Bibliográficas.....	66
	Anexos.....	74

Lista de figuras

Figura	Página
1.1. Perfil de reacción para una reacción catalizada y una reacción sin catalizar (Tomada de Atkins, 2018).....	4
2.1. Posible mecanismo de reacción del proceso de la hidrogenación selectiva sobre Pt@TECN (Tomada de Chen et al., 2016).....	13
6.1. Modelos de las estructuras relajadas de: (a) nanolámina de h-g-C ₃ N ₄ y (b) la molécula de FAL. Las esferas azules, cafés, rojas y blancas representan átomos de nitrógeno, carbono, oxígeno e hidrógeno, respectivamente. Cada átomo está etiquetado con su símbolo atómico y un número para facilitar su identificación.....	51
6.2. Isosuperficies del potencial electrostático (EPI) para a) nanolámina de h-g-C ₃ N ₄ y b) molécula de FAL, con isovalor = 0.5. Los colores rojo y azul representan las zonas de potencial más negativo y positivo, respectivamente.	53
6.3. Sitios de adsorción en una nanolámina de h-g-C ₃ N ₄ , etiquetados de a a k . Los círculos rojos representan la posición relativa del átomo O ₂ de la molécula FAL si se coloca sobre cada sitio.....	55
6.4. Vista lateral de las diferentes configuraciones para la adsorción de la molécula FAL en las nanoláminas de h-g-C ₃ N ₄ , denominadas como configuración (a) vertical, (b) vertical-acostada y (c) horizontal. Al construir los complejos de adsorción, se implementó una distancia de separación constante $d = 3 \text{ \AA}$	56
6.5. Energías de adsorción para los 11 sitios de adsorción y las tres orientaciones diferentes de FAL a altas coberturas.....	56
6.6. a) Vista superior y b) vista lateral del sistema relajado FAL/h-g-C ₃ N ₄ en alta cobertura. Con $E_{ads} = -0.71 \text{ eV}$, se obtuvo la configuración de adsorción más favorable al optimizar el sitio de adsorción <i>f</i>	57
6.7. a) Vista superior y b) vista lateral del sistema relajado FAL/h-g-C ₃ N ₄ en altas coberturas. Con $E_{ads} = -0.70 \text{ eV}$, esta es la segunda configuración de adsorción más favorable, obtenida mediante la optimización del sitio de adsorción <i>a</i>	58
6.8. Energías de adsorción calculadas para los 11 sitios de adsorción a bajas y altas coberturas. Los cuadrados azules y los círculos verdes corresponden a altas y bajas coberturas, respectivamente.....	59

6.9.	a) Vista superior y b) vista lateral del sistema relajado FAL/h-g-C ₃ N ₄ a bajas coberturas. Con $E_{ads} = -1.88$ eV, esta es la configuración de adsorción más favorable, obtenida al iniciar el proceso de optimización en el sitio e.....	60
6.10.	Isosuperficie de Interacciones No Covalentes ($s=0.5$ u.a.) para a) interacciones FAL/h-g-C ₃ N ₄ y b) interacciones entre moléculas vecinas en condiciones de alta cobertura. Los colores azul, rojo y verde de las isosuperficies representan interacciones atractivas, repulsivas e interacciones vdW. c) Gráfico de gradiente de densidad reducida s vs $sign(\lambda_2)\rho(r)$ para la correspondiente NCI.....	62
6.11.	a) Isosuperficie de Interacciones NCI ($s=0.5$ a. u.) para las interacciones FAL/h-g-C ₃ N ₄ en condiciones de baja cobertura y su correspondiente gráfico (b) s vs. $sign(\lambda_2)\rho$	63
S1.	Configuraciones que colocan cada átomo de hidrógeno de la molécula de FAL en el sitio de adsorción 'a' en coberturas altas.....	74
S2.	Configuraciones en las que la molécula de furfural fue ligeramente deformada, intentando inducir la quimisorción FAL/h-g-C ₃ N ₄ en altas coberturas. Sin embargo, la molécula de FAL volvió a su conformación original y solo se obtuvo un estado fisisorbido.....	74
S3.	Configuraciones en las que colocamos el átomo de O del grupo aldehído en el centro de las vacancias grandes del h-g-C ₃ N ₄ en altas coberturas. Aunque se forma un enlace entre los átomos de C5 y N4, la energía de adsorción calculada indica que esta configuración es menos favorable que una configuración fisisorbida horizontal.....	74
S4.	Análisis de carga de Bader a) antes y b) después de la adsorción en altas coberturas. Los números en negro representan la carga de Bader correspondiente al átomo de la molécula de FAL más próximo.....	75

Lista de tablas

Tabla	Página
6.1. Constante de red en Å resultante del proceso de optimización de la ceda unitaria de h-g-C ₃ N ₄ y comparación con resultados reportados en literatura.....	50
6.2. Tipo de enlace y distancias correspondientes en Å resultantes del proceso de optimización de la molécula de FAL y comparación con resultados reportados en literatura.....	51

Capítulo 1. Introducción

Una innumerable cantidad de fenómenos físicos, químicos y biológicos tienen lugar sobre la superficie de los sólidos. Este tipo de procesos químicos juegan un papel muy importante en el mundo que conocemos, puesto que todos estamos rodeados de los efectos de estos procesos en nuestra vida diaria. Debido a que muchas reacciones químicas se acrecientan enormemente si tienen lugar en una superficie que actúe como catalizador, la mayoría de las reacciones químicas de interés empleadas en la industria se realizan en presencia de uno o más de este tipo de materiales. Estos no solo se usan para aumentar la eficiencia de una reacción química, sino también para convertir residuos peligrosos en productos menos nocivos. Dependiendo del tipo de fases que entran en contacto, podemos considerar este proceso en sistemas: líquido-gas, líquido-líquido, sólido-líquido y sólido-gas. Sin embargo, a escala industrial, las interfaces sólido-gas y sólido-líquido son de principal interés (Dąbrowski, 2001).

1.1. Adsorción y desorción

Si bien, en los estudios enfocados en las superficies, la presencia de especies externas es algo indeseable, un gran número de investigaciones se enfocan en superficies sobre las cuales una cantidad controlada de átomos o moléculas externas son añadidas intencionalmente. La manera en la que dichas especies son añadidas a la superficie puede llevarse a cabo de distintas maneras, las cuales incluyen la adsorción, por segregación de la muestra en bulto o por difusión a lo largo de la superficie. En la actualidad, la adsorción es la técnica más ampliamente utilizada y se le llama así al proceso mediante el cual, una especie química, tales como átomos, iones o moléculas, en fase líquida o gaseosa se anclan o adhieren a la superficie de un sólido; al proceso opuesto se le conoce como desorción. Convenientemente, la sustancia que se adsorbe es llamada adsorbato y el material cuya superficie fungirá como hospedera se llama adsorbente o sustrato.

La adsorción no debe confundirse con la absorción, pues en esta última las moléculas penetran hacia el interior del volumen del sólido, mientras que la primera

implica la acumulación de la sustancia adsorbida únicamente en la superficie del sustrato; la absorción es a menudo precedida por la adsorción (Oura et al., 2013). Los procesos de adsorción y desorción ocurren en todos lados y el conocimiento de la manera en la que las moléculas se adhieren a una superficie es fundamental para comprender la forma en la que una superficie influye en los procesos químicos. El grado de adsorción puede explorarse con la ayuda de algunos modelos simples que permiten hacer predicciones cuantitativas sobre cómo varía el grado de cobertura superficial dependiendo de las condiciones en las que se lleve a cabo dicha reacción. La adsorción es un fenómeno fisicoquímico de gran importancia, debido a sus aplicaciones múltiples en la industria química y en el laboratorio.

1.2. Fisorción y quimisorción

Dependiendo de la fuerza de la interacción entre el adsorbato y el sustrato, las partículas pueden anclarse a las superficies de dos maneras, por fisorción (interacción débil) o por quimisorción (interacción fuerte). En la fisorción (“adsorción física”) existe una interacción de van der Waals (como dispersión o interacción dipolar) entre el adsorbato y el sustrato. Estas interacciones son de largo alcance, pero débiles. La energía liberada cuando una partícula es fisorbida es del mismo orden de magnitud que la entalpía de condensación, valores que se encuentran en el rango de los -20 kJ mol^{-1} .

Para que una molécula permanezca enlazada a la superficie, la energía liberada al enlazarse necesita ser disipada de alguna forma; si no es liberada, la molécula volverá a separarse de la superficie. Debido a que la entalpía de fisorción es muy pequeña, no es suficiente para producir un rompimiento de enlaces. Como consecuencia, una molécula fisorbida mantendrá su identidad inalterada y el entorno estructural a los alrededores del sitio de adsorción no se verá modificado de manera significativa. Aun así, es posible que tanto el adsorbato como el adsorbente experimenten una distorsión estructural debido a la presencia de ambos (Oura et al., 2013).

En la quimisorción (“adsorción química”), la especie adsorbida (quimisorbida) da lugar a una especie química distinta. En este caso, las moléculas o átomos se anclan a la superficie al formar enlaces químicos. Estos enlaces pueden ser covalentes (donde

se comparten electrones) o iónicos (donde existe transferencia de carga) y tienden a formarse en sitios en los que se maximiza su número de coordinación con el sustrato. La entalpía de quimisorción es mucho mayor que la de la fisisorción, rondando los -200 kJ mol^{-1} . Las distancias entre la superficie y el átomo del adsorbato más próximo son por lo general más cortas en la quimisorción que en la fisisorción. Al contrario de lo que sucede en esta última, en la quimisorción los enlaces existentes en una molécula quimisorbida pueden llegar a romperse, esto debido a las fuertes interacciones con los átomos de la superficie, dando lugar así a fragmentos de la molécula ligados a la superficie. Esas nuevas especies creadas en la superficie tienden a ser las que determinan las nuevas propiedades catalíticas de las superficies, debido a que la estructura del sustrato es también modificada. Estos cambios abarcan desde una simple modificación en el espaciado en las capas más externas del mismo hasta reconstrucciones totales donde la estructura atómica de las capas superiores se reacomoda completamente (Atkins et al., 2018).

La entalpía de adsorción varía como función de la cobertura de la superficie, debido principalmente a la interacción que experimentan las especies adsorbidas entre sí. Si existe repulsión entre ellas, la adsorción se vuelve menos exotérmica conforme incrementa la cobertura y una preferencia a depositarse de forma desordenada podrá observarse, por el contrario, si existe atracción entre las especies adsorbidas, estas tenderán a agruparse en clústeres o islas.

Otro aspecto importante en el proceso de adsorción que está relacionado con la fuerza de interacción entre el adsorbato y el sustrato es la difusión del primero. La difusión es a menudo una característica vital en la actividad del catalizador, pues de ello depende si un catalizador es efectivo o no, ya que existe la posibilidad de que las moléculas reactantes se adsorban tan fuertemente que les sea imposible migrar lejos de la superficie. La energía de activación para que la difusión sobre una superficie sea posible no es la misma que para la desorción, puesto que las partículas deben ser capaces de moverse a través del sustrato sin dejar la superficie completamente. Por lo general, la energía de activación para la migración debe ser aproximadamente igual al 10-20% de la energía total de los enlaces adsorbente-adsorbato (Atkins et al., 2018). Así mismo, los defectos estructurales juegan un papel importante, así como el tipo de plano de red del sustrato sobre el que adsorbe el adsorbato (Atkins et al., 2018).

1.3. Catálisis y su relación con la adsorción.

La catálisis juega un papel muy importante en la industria moderna, en la protección ambiental y en nuestra vida cotidiana. Más aun, su importancia en el desarrollo sustentable de la humanidad esta más allá de toda discusión, pues esta involucrado en el 90% de todos los químicos y materiales que se manufacturan en todo el mundo y su relación con la adsorción es considerada como el dominio mas importante en la ciencia de superficies (Zamaraev & Thomas, 1992).

El término catalizador denota un cuerpo o un material que acelera una reacción química mediante el incremento de la velocidad de reacción y/o mediante la disminución de la energía de activación (ver Fig. 1), pero que no aparece ni en los reactantes ni en los productos de la ecuación de dicha reacción. Además, se ve completamente regenerado al final del proceso. Usualmente, los catalizadores se clasifican como homogéneos y heterogéneos. Los catalizadores homogéneos se encuentran en la misma fase que los reactivos, mientras que los catalizadores heterogéneos están en una fase diferente. La catálisis heterogénea incluye catalizadores heterogéneos que suelen ser sólidos.

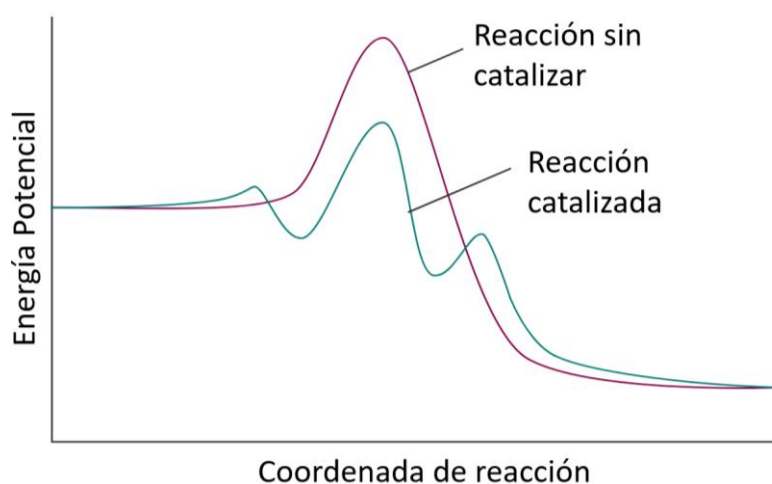


Figura 1.1. Perfil de reacción para una reacción catalizada y una reacción sin catalizar (Tomada de Atkins, 2018).

El prerrequisito para que se lleve a cabo la catálisis heterogénea, es la adsorción de moléculas de las sustancias que van a reaccionar sobre la superficie del adsorbente o catalizador, esto es a menudo precedido por la difusión de las especies a través de la superficie del adsorbente. El siguiente paso es una reacción superficial en la cual la

disociación molecular de al menos una de las especies reactantes toma lugar. Finalmente, ocurre la desorción del producto, donde se rompe cualquier enlace formado entre la superficie y el reactante, para así alejarse de la superficie del catalizador.

En la actualidad, se utilizan una amplia gama de catalizadores avanzados para facilitar numerosas reacciones químicas. Además, existe una gran variedad de adsorbentes que, según la estructura química de sus superficies internas o externas, actúan como catalizadores sólidos o bien, como sus soportes. La función básica de los soportes de catalizadores es mantener la fase catalíticamente activa en un estado altamente disperso. Por esta razón, los soportes de catalizadores suelen ser adsorbentes porosos caracterizados por una estructura interna bien desarrollada y una gran área superficial específica (Dąbrowski, 2001).

1.4. Adsorción de moléculas en superficies sólidas.

La adsorción de moléculas en superficies sólidas ha sido reconocida como un paso clave en numerosos procesos catalíticos. En particular, los materiales bidimensionales han atraído una atención significativa debido a sus propiedades estructurales y electrónicas únicas, así como a su potencial para aplicaciones catalíticas. Entre estos materiales, el carbono dopado con nitrógeno en forma de monocapas de grafeno ($g-C_3N_4$) ha emergido como un material prometedor para la adsorción y la catálisis debido a su estabilidad química, conductividad y capacidad de modificación de sus propiedades electrónicas.

En la actualidad, el desarrollo de materiales catalíticos altamente eficientes y sostenibles para la transformación de biomasa ha sido objeto de una investigación intensa. El furfural (FAL), por ejemplo, que es un compuesto químico que puede derivarse directamente de la biomasa, se ha convertido en un producto de interés debido a su amplio uso en la industria química y como precursor de biocombustibles y productos farmacéuticos (Liu et al., 2014). Sin embargo, el proceso convencional de producción de furfural a partir de biomasa presenta limitaciones en términos de selectividad y rendimiento. En este contexto, la adsorción del furfural en materiales catalíticos ha surgido como una estrategia prometedora para mejorar la eficiencia y la selectividad de la producción de furfural (Chen et al., 2019).

1.5. Una herramienta útil para el cálculo de la estructura electrónica

La teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) es una herramienta teórica exitosa, útil para calcular la estructura electrónica de átomos, moléculas y sólidos. Su objetivo es comprender cuantitativamente las propiedades de los materiales a partir de las leyes fundamentales de la mecánica cuántica.

Los métodos tradicionales de estructura electrónica intentan encontrar soluciones aproximadas a la ecuación de Schrödinger de N electrones interactuantes moviéndose en un potencial externo electrostático (normalmente el potencial de Coulomb generado por los núcleos atómicos). Sin embargo, existen limitaciones serias en este enfoque: (1) el problema es altamente complejo, incluso para números muy pequeños de N , y las funciones de onda resultantes son objetos complicados y (2) el esfuerzo computacional crece rápidamente con el aumento de N , por lo que la descripción de sistemas más grandes se vuelve prohibitiva (Kurth et al., 2005).

En la teoría del funcional de la densidad se sigue un enfoque diferente, donde en lugar de la función de onda de muchos cuerpos, se utiliza la densidad electrónica de un cuerpo como la variable fundamental. Dado que la densidad $n(r)$ es una función de solo tres coordenadas espaciales (en lugar de las $3N$ coordenadas de la función de onda), la teoría del funcional de la densidad es computacionalmente viable incluso para sistemas grandes (Kurth et al., 2005). Los fundamentos de la teoría del funcional de la densidad serán revisados en una sección posterior.

En esta tesis de doctorado, se llevará a cabo un estudio basado en DFT para investigar la adsorción del furfural en monocapas de h-g-C₃N₄ empleando, además, técnicas de modelado molecular para estudiar la interacción entre el furfural y las monocapas de h-g-C₃N₄. La DFT es una herramienta poderosa que permite calcular propiedades electrónicas y estructurales de materiales a escala atómica, proporcionando información valiosa sobre los mecanismos de adsorción y reacción de sistemas catalizadores. El objetivo principal de esta investigación es evaluar y comprender el mecanismo de adsorción del furfural sobre monocapas de h-g-C₃N₄ y el papel desempeñado por este último en la en la hidrogenación selectiva del FAL. Se investigará la influencia de la concentración del furfural en la adsorción y se analizarán los mecanismos de adsorción mediante cálculos de energía de adsorción. La

importancia de este estudio radica en el avance del conocimiento sobre la adsorción de furfural en monocapas de g-C₃N₄, lo que permitirá el diseño y desarrollo de catalizadores más eficientes y selectivos. Además, los resultados obtenidos podrán ser aplicados en la síntesis y diseño de materiales catalíticos reales, contribuyendo así al desarrollo de una industria química más sostenible y respetuosa con el medio ambiente.

Capítulo 2. Antecedentes

2.1. El nitruro de carbono grafitico ($g\text{-C}_3\text{N}_4$)

En los últimos años, el nitruro de carbono grafitico ($g\text{-C}_3\text{N}_4$), un semiconductor polimérico tipo *n* libre de metales, se ha convertido en un material de creciente interés a nivel mundial (Wen et al., 2017). Esta tendencia comenzó en 2009 cuando se descubrió la evolución fotocatalítica de H_2 y O_2 en el C_3N_4 (Wang et al., 2009). Desde entonces, los materiales basados en el nitruro de carbono grafitico han sido objeto de una enorme atención, enfocada principalmente en su estudio y su posterior aplicación como materiales con los cuales llevar a cabo diversos procesos catalíticos. El $g\text{-C}_3\text{N}_4$ posee muchas propiedades estructurales y fisicoquímicas prometedoras, altamente deseables en los sectores científico, ambiental y energético (Wen et al., 2017). No es tóxico y es capaz de mantenerse químicamente estable bajo condiciones extremas de reacción, como pueden ser altas temperaturas o en presencia de soluciones ácidas y básicas fuertes (Li et al., 2016), características que se atribuyen a los fuertes enlaces covalentes C-N presentes en su estructura (Ismael et al., 2009; Y. J. Zhang et al., 2009; H. Zhang, et al., 2019). Estas propiedades le confieren un rendimiento notable en la generación de hidrógeno a través de la reducción y oxidación fotocatalítica del agua (Cao & Yu, 2014) la reducción del dióxido de carbono (Ye et al., 2015), la degradación de contaminantes (Lam et al., 2016), la desinfección bacteriana (Yuan et al., 2020), aplicaciones de biosensores (Tian et al., 2013) y transformaciones orgánicas (Datta et al., 2010). Además, el $g\text{-C}_3\text{N}_4$ está conformado por elementos que son abundantes en la tierra, el carbono y el nitrógeno. Esto le confiere una habilidad poco común: puede ser preparado simplemente mediante la policondensación térmica de precursores ricos en N como dicianidamida, cianamida, melamina, cianurato de melamina, tiourea y urea que resultan ser económicos, a diferencia de cualquier otro catalizador que contenga algún metal, que requeriría precursores metálicos costosos para su síntesis (Li et al., 2010; Zhang et al., 2012).

A pesar de las propiedades mencionadas anteriormente, el $g\text{-C}_3\text{N}_4$ en su forma pura y a granel sufre de una pequeña área superficial específica, lo que limita su aplicación en reacciones de catálisis (Ding et al., 2015; Alotaibi, 2020). Sin embargo, es

bien sabido que la forma morfológica del g-C₃N₄ y sus propiedades fisicoquímicas finales pueden verse significativamente afectadas por el precursor utilizado y el tratamiento térmico aplicado para su fabricación (Majdoub et al., 2020; Lakhi et al., 2015). En otras palabras, se puede elaborar un conjunto de materiales basados en g-C₃N₄ con propiedades a medida (Luo et al., 2016) y con múltiples morfologías de interés, como lo son las láminas nanométricas (Yang et al., 2017) que pueden ayudar a superar la limitación mencionada anteriormente.

Dado que los nanomateriales basados en estructuras bidimensionales tienen la capacidad de ofrecer propiedades excepcionales en comparación con sus análogos tridimensionales, es natural que la exploración del g-C₃N₄ se haya centrado en su forma bidimensional, es decir, el g-C₃N₄ basado en heptazina (h-g-C₃N₄) (Xu & Gao, 2012). Este ha sido ampliamente aceptado como el bloque de construcción principal para las láminas nanométricas de g-C₃N₄ puesto que se ha demostrado que es energéticamente favorable (Wen et al., 2017; Sehnert et al., 2007). Como consecuencia, numerosos nanomateriales 2D basados en h-g-C₃N₄ han surgido como uno de los catalizadores heterogéneos más prometedores (Kumar et al., 2018).

A pesar de la abrumadora atención al trabajo pionero de Wang y colaboradores en 2009, los mecanismos atomísticos básicos que prevalecen en la actividad catalítica del h-g-C₃N₄ siguen siendo poco comprendidos. Debido a eso, todavía se necesita investigar en profundidad la comprensión completa de los mecanismos de adsorción, transferencia de carga e interacciones de orbitales moleculares en las reacciones que involucran dicho material.

2.2. Hidrogenación del furfural (FAL)

La biomasa tiene el potencial para fungir como una fuente de energía sostenible y como fuente de carbón orgánico para nuestra sociedad industrializada. Dentro de este contexto, el furfural es una pieza clave en una gran variedad de procesos catalíticos asociados con la química de biomasa. Puede obtenerse directamente a partir de fuentes de biomasa y puede ser convertido en químicos y combustibles útiles a través de las reacciones simples de hidrogenación e hidrodeshidrogenación (HDO) (Chheda et al., 2007).

Las reacciones de hidrogenación se llevan a cabo en presencia de un catalizador metálico como lo pueden ser el Pd, Pt, Ni o Ru, a temperaturas moderadas entre 370-420 K y presiones moderadas entre 10-30 bar para saturar los enlaces C=C, C=O y C-O-C. La hidrogenación selectiva de los enlaces C=C en el anillo de furano del furfural conduce a la formación de tetrahidrofurfural (que puede convertirse en un componente de combustible diésel mediante la autocondensación aldólica) (Huber et al., 2005). Por otro lado, la hidrogenación selectiva del enlace C=O del furfural conduce a la formación de alcohol furfúrico (por ejemplo, para resinas furánicas, plásticos) (Luo et al., 2001). La selectividad para la reacción de hidrogenación depende de diversos factores, como el tipo de solvente donde se lleve a cabo la reacción, la presión parcial de hidrogeno y la naturaleza del catalizador (Chheda et al., 2007).

La hidrogenación del furfural para formar alcohol furfúrico es una reacción modelo que ha recibido una atención significativa. El alcohol furfúrico es un compuesto muy importante en la industria química y en la industria manufacturera, puesto que funciona como un importante intermediario para la producción de diversos productos químicos como lubricantes y resinas (Corma et al., 2007; Nagaraja et al., 2007; Reddy et al., 2007). A pesar de una cantidad sustancial de estudios, los catalizadores para la hidrogenación del furfural, la mayoría de los cuales se basan en metales de transición o aleaciones metálicas, aún no se comprenden completamente y el proceso de hidrogenación sigue siendo objeto de una cantidad significativa de investigaciones (Sitthisa et al., 2011; Elliott & Hart, 2009). Como ocurre con muchas otras reacciones químicas de hidrogenación, el imperativo catalítico clave es mantener una reacción con una actividad y selectividad equilibradas. Esta tarea es particularmente desafiante en el caso del furfural, dada la presencia de múltiples enlaces conjugados y grupos funcionales que contienen oxígeno (Sitthisa et al., 2011).

2.3. Hidrogenación de furfural con catalizadores basados en metales.

La hidrogenación de FAL para producir alcohol furfúrico ha sido ampliamente investigada en presencia de catalizadores basados en Ni (Wei et al., 2011), Cu (Villaverde et al., 2013), Co (Sharma et al., 2013), Pt (Merlo et al., 2009) y Pd (Yan et al., 2013) e incluso se ha explorado el uso industrial de catalizadores basados en Cu-Cr

(Rao et al., 1997). Sin embargo, el gran impacto que este tipo de catalizadores tienen sobre la contaminación ambiental ha limitado su uso en gran medida.

Estudios recientes han demostrado que las nanopartículas de Pd soportadas en g-C₃N₄ presentan un gran desempeño en diversas reacciones catalíticas de reducción, como la hidrogenación de fenol (Wang et al., 2011), nitrilos (Li et al., 2012), quinolonas (Gong et al., 2013) y alquenos (Gong et al., 2015). En 2011, Wang y colaboradores reportaron la hidrogenación de fenol a ciclohexanona sobre catalizadores de Pd soportado en g-C₃N₄ mesoporoso (Wang et al., 2011) y en 2012, se demostró que nanopartículas de Pd soportadas sobre nanovarillas de g-C₃N₄ reducen el 4-nitrofenol con una alta estabilidad catalítica (Li et al., 2012). Estos resultados sugieren que el nitruro de carbono es un soporte apto para ser decorado con diversos metales y con ello llevar a cabo diversas reacciones catalíticas como la reacción de hidrogenación. A pesar de ello, el desempeño de los catalizadores basados en g-C₃N₄ está limitado usualmente por su baja área superficial. Afortunadamente, han surgido algunas estrategias enfocadas en superar esta desventaja, destacando entre ellas el control de la morfología del material a escalas nanométricas (Gong et al., 2015; Li et al., 2012), como lo es la fabricación de monocapas bidimensionales (2D). Este nuevo tipo de materiales nanoestructurados han atraído la atención de muchos, pues poseen una alta área superficial y propiedades aprovechables únicas (Niu et al., 2012).

De entre las distintas reacciones de hidrogenación catalizadas por nanopartículas de metales nobles, las reacciones de hidrogenación catalizadas por nanopartículas de Pt soportadas han sido las más ampliamente usadas. Por ejemplo, se ha reportado el uso de catalizadores basados en Pt/C para evaluar la hidrogenación de furfural a alcohol furfurílico en una reacción acuosa con 2-propanol y 12.4% de agua como solvente. Sin embargo, una reacción lenta y una pobre selectividad hacia el alcohol furfurílico fue obtenida (Vaidya et al., 2003).

2.4. Hidrogenación selectiva del furfural a alcohol furfurílico sobre nanopartículas de Pt soportadas en nanoláminas de g-C₃N₄ en agua

En la búsqueda de un catalizador activo basado en nanopartículas soportadas de Pt, en 2016 Chen y colaboradores investigaron el desarrollo de catalizadores

basados en Pt utilizando nanoláminas de h-g-C₃N₄ como soporte para su aplicación en la hidrogenación selectiva de furfural a alcohol furfurílico en presencia de agua. Entre los distintos materiales de soporte investigados, el nitruro de carbono grafitico (g-C₃N₄) resultó ser uno de los más prometedores debido a sus ventajosas propiedades, tales como una alta estabilidad química y térmica, una movilidad electrónica superior, poseer una gran área superficial y buena hidrofiliidad (Chen et al., 2009; Zhang et al., 2013; Zhang et al., 2014) además de disponer de una estructura rica en grupos funcionales NH₂ y NH.

En su trabajo de investigación, Chen y colaboradores sintetizaron nanoláminas de g-C₃N₄ a partir del material en bulto mediante el método de exfoliación térmica. Las nanoestructuras obtenidas denominadas como TECN fueron empleadas como soporte para las nanopartículas de Pt con tamaños aproximados entre 4.25 nm y 5.2 nm. Para demostrar la utilidad de las nanopartículas de Pt soportadas en nanoláminas de nitruro de carbono, se empleó la reducción de furfural con H₂ como reacción modelo y se propuso que la reducción de furfural podría ocurrir de cuatro maneras diferentes: i) por la hidrogenación del enlace C=O, ii) por la hidrogenación del anillo de furano, iii) por la hidrogenólisis del enlace C=O, iv) por descarbonilación.

Inicialmente, llevaron a cabo una reacción a 100 °C bajo 1 MPa de H₂ en agua. Cuando se utilizó 5%Pt@g-C₃N₄ como catalizador, encontraron que el alcohol furfurílico fue el producto principal, con un rendimiento del 60.2% obtenido a partir del furfural, todo esto en un lapso de 5 horas. Cabe destacar que ellos no observaron la formación de otros subproductos, lo que sugiere que la reacción podría proceder principalmente a través de la hidrogenación quimioselectiva de los enlaces C=O para finalmente formar alcohol furfurílico. Este resultado sugiere que el Pt soportado en g-C₃N₄ es un buen material catalizador con el que se puede llevar a cabo la reacción de hidrogenación y que además ofrecerá una alta preferencia por la producción de alcohol furfurílico.

Chen y colaboradores demostraron también, mediante experimentos de referencia, que en ausencia de catalizador casi no se producía ninguna reacción y lo mismo sucedía cuando únicamente se añadía el soporte TECN a la reacción. Esto fue un claro indicio de que las nanopartículas de Pt eran los metales reactivos en la reacción de hidrogenación. Dado que el área superficial es un factor clave en los procesos catalíticos, cuando se utilizaron nanoláminas de g-C₃N₄ como soporte para cargar

nanopartículas de Pt, se logró una mejora significativa de la actividad con una conversión completa y una alta selectividad de alcohol furfurílico de >99% en 5 horas.

Basados en sus resultados experimentales, Chen et al., propusieron una posible vía de reacción para el proceso de hidrogenación quimioselectiva catalizada por Pt@TECN en agua (ver Fig. 2.1). Ellos infirieron que la reducción de furfural a alcohol furfurílico tiene lugar mediante varias fases consecutivas: en la primera etapa, el sustrato de furfural es adsorbido sobre la superficie del catalizador Pt@TECN e interactúa con la superficie de Pt a través del enlace C=O. Mientras tanto, una molécula de hidrógeno se adsorbe y se descompone en átomos de hidrógeno sobre las superficies de Pt. En el segundo escenario, el enlace C=O debería ser hidrogenado selectivamente para formar C-OH debido al ataque de átomos de hidrógeno activados.

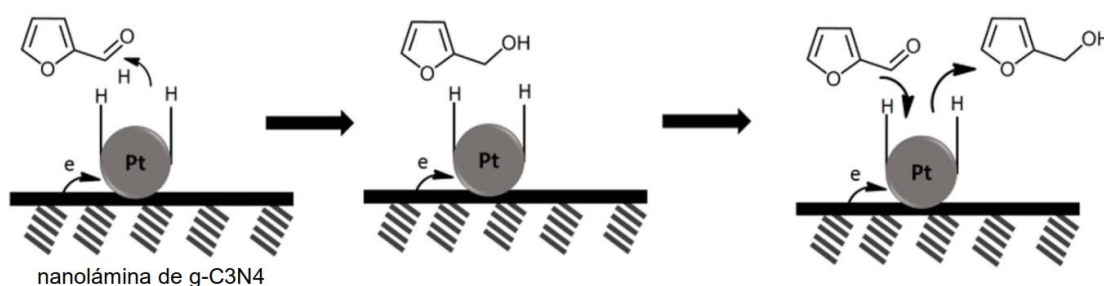


Figura 2.1. Posible mecanismo de reacción del proceso de la hidrogenación selectiva sobre Pt@TECN (Tomada de Chen et al., 2016).

Debido a que los nanomateriales bidimensionales ofrecen una gran área superficial y grosores pequeños de alrededor de los 3 nm, Chen y colaboradores proponen que la difusión del reactante y del producto podría estar siendo acelerada a causa de las nanolaminas. Puesto que, una vez que los alcoholes furfurílicos son formados en la superficie del catalizador, estos estarían desplazándose rápidamente para ser reemplazados por nuevas moléculas reactantes. Así mismo, la buena dispersión de las nanolaminas en agua favoreció la reacción de hidrogenación en este medio. Además, la nanoestructura en capas 2D proporcionaría abundantes sitios reactivos para la adsorción de moléculas de reactantes y mejoraría la capacidad de adsorción del furfural.

Basados en sus resultados experimentales, ellos concluyen que el gran desempeño catalítico demostrado en sus experimentos tiene su origen en las características estructurales del nitruro de carbono gráfico y en las propiedades generales de los materiales bidimensionales.

Capítulo 3. Hipótesis y objetivos

3.1. Hipótesis

Mediante el uso y aplicación de la teoría del funcional de la densidad (DFT) y un análisis de las interacciones no covalentes (NCI) es posible describir con detalle la interacción adsorbato-adsorbente entre una molécula de furfural y una nanolámina de h-g-C₃N₄.

3.2. Objetivo general

A través de cálculos computacionales de primeros principios se estudiará la adsorción de una molécula de furfural sobre la superficie de una nanolámina de h-g-C₃N₄

3.2.1 Objetivos específicos

- Estudiar el mecanismo de adsorción de una molécula de furfural sobre una nanolámina de h-g-C₃N₄ en condiciones de alta cobertura
- Estudiar el mecanismo de adsorción de una molécula de furfural sobre nanolámina de h-g-C₃N₄ en condiciones de baja cobertura
- Determinar el tipo de interacción que predomina durante el proceso de adsorción del furfural en h-g-C₃N₄ en condiciones de alta y baja cobertura mediante un análisis NCI

Capítulo 4. Marco Teórico

Siempre ha sido objetivo de la ciencia de superficies el comprender los principios fundamentales que gobiernan la estructura geométrica y electrónica de superficies y los procesos que ocurren sobre ellas. El campo de la ciencia moderna de superficies se caracteriza por una gran cantidad de información proveniente de la microscopía experimental. Las posiciones de los átomos tanto del sustrato como del adsorbato en las superficies pueden determinarse mediante microscopios de barrido, esto proporciona un campo ideal para establecer una descripción teórica que permita explicar los hallazgos experimentales o bien, hacer predicciones teóricas que puedan ser verificadas mediante experimentación. Por ello, en años recientes se ha visto un progreso tremendo en el tratamiento teórico de las superficies y de los procesos sobre superficies.

Mientras que hace algunas décadas era prevalente un enfoque fenomenológico termodinámico, ahora los conceptos microscópicos son dominantes en el análisis de superficies. Esto permite que una amplia variedad de propiedades superficiales se puedan describir a partir de primeros principios, es decir, sin recurrir a parámetros empíricos. De hecho, el campo de la ciencia teórica de las superficies ya no se limita únicamente a fines explicativos. Este ha alcanzado tal nivel de sofisticación y precisión que ahora es posible llevar a cabo predicciones totalmente confiables para ciertas superficies.

En este capítulo, los conceptos teóricos relevantes en la ciencia de superficies serán introducidos. Basado en la entidad teórica fundamental, el Hamiltoniano, una jerarquía de métodos teóricos para describir los procesos superficiales será presentada.

4.1. El Hamiltoniano

Cualquier descripción teórica tiene que comenzar con la completa definición del sistema bajo consideración, así como con una determinación de todas las interacciones fundamentales presentes en el mismo. Toda esta información está contenida dentro del Hamiltoniano del sistema, el cual es la cantidad central con la que debemos lidiar si lo

que deseamos es aplicarle un tratamiento teórico. Todas las propiedades físicas y químicas de cualquier sistema pueden derivarse a partir del Hamiltoniano utilizado para su descripción (Groß, 2009), y puesto que estamos interesados en conocer el comportamiento de las partículas elementales llamadas electrones, una descripción acorde será dada únicamente mediante la aplicación de las leyes y teorías desarrolladas en el campo de la mecánica cuántica. Esto requerirá necesariamente de una solución a la ecuación de Schrödinger. Sin embargo, sin el uso de teorías y métodos de aproximación en conjunto, lo anterior sería una tarea totalmente imposible para sistemas complejos como las superficies.

4.2. La ecuación de Schrödinger

Tanto en la química como en la física del estado sólido, la única interacción fundamental que es de interés es la interacción electrostática si únicamente tomamos en consideración los electrones de valencia del sistema. Para empezar, trataremos los electrones del núcleo y de valencia de la misma manera. Entonces, un sistema de núcleos y electrones puede describirse mediante la ecuación de Schrödinger no relativista con un Hamiltoniano de una forma bien definida:

$$H = T_{nucl} + T_{el} + V_{nucl-nucl} + V_{nucl-el} + V_{el-el} \quad (4.1)$$

T_{nucl} y T_{el} representan la energía cinética de los núcleos y de los electrones, respectivamente. Los otros términos describen la interacción electrostática entre los núcleos cargados positivamente y los electrones. Mientras no sea necesario, no tomaremos en cuenta el spin con el objetivo de mantener claridad en las ecuaciones. Como consecuencia, despreciando el espín, los términos simples que conforman al Hamiltoniano (en unidades Gaussianas-CGS) están dados explícitamente por

$$T_{nucl} = \sum_{I=1}^L \frac{\mathbf{P}_I^2}{2M_I}, \quad (4.2)$$

$$T_{el} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}, \quad (4.3)$$

$$V_{nucl-nucl} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}, \quad (4.4)$$

$$V_{nucl-el} = - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}, \quad (4.5)$$

y

$$V_{el-el} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (4.6)$$

Los átomos son enumerados usualmente por letras mayúsculas. Es decir Z_I representa la carga del I -ésimo núcleo. El factor $\frac{1}{2}$ en las expresiones $V_{nucl-nucl}$ y V_{el-el} asegura que la interacción entre el mismo par de partículas no se cuente dos veces.

En principio podríamos detenernos aquí puesto que todo lo que queda por hacer es resolver la ecuación de Schrödinger para muchos cuerpos usando el Hamiltoniano (4.1)

$$H\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}). \quad (4.7)$$

Toda la información física a excepción de la simetría de las funciones de onda está contenida en el Hamiltoniano. Para resolver la ecuación de Schrödinger (4.7), únicamente necesitamos tomar en cuenta la estadística cuántica apropiada, como el principio de Pauli para los electrones que son fermiones. Para los núcleos, que bien pueden ser bosones o fermiones, por lo general su simetría no juega un rol importante en la ciencia de las superficies y a menudo, los efectos relativistas no son tomados a consideración. Notaremos entonces que únicamente la energía cinética y la energía electrostática están presentes directamente en el Hamiltoniano.

Desafortunadamente, encontrar una solución exacta a la ecuación de Schrödinger no es posible, incluso el uso de soluciones aproximadas está lejos de ser algo trivial. Por ello, es requerida la aplicación de una serie jerárquica de aproximaciones

que harán posible hallar una solución a la ecuación 4.7, al menos con una precisión razonable. El primer paso en esta jerarquía le pertenece a la llamada “aproximación de Born-Oppenheimer”.

4.3. La aproximación de Born-Oppenheimer

Una aproximación general que transforma a la solución de la ecuación de Schrödinger en algo más manejable es el desacople del movimiento nuclear del movimiento electrónico. Esta aproximación es llamada aproximación adiabática o aproximación de Born-Oppenheimer.

La idea central de la aproximación de Born-Oppenheimer o aproximación adiabática radica en la separación en la escala del tiempo de los procesos que envuelven a los electrones y los átomos. A excepción del hidrógeno y el helio, los átomos poseen una masa que es de 10^4 a 10^5 veces más grande que la masa de un electrón. Así mismo, a la misma energía cinética, los electrones son de 10^2 a 10^3 más rápidos que los núcleos. Por lo tanto, uno puede suponer que los electrones siguen el movimiento nuclear de manera casi instantánea. En otras palabras, uno a menudo supone que los electrones se mantienen en su estado base para cualquier configuración del núcleo. La distribución de electrones determina entonces el potencial en el que se mueven los núcleos.

En la práctica, uno separa el Hamiltoniano completo y define el Hamiltoniano electrónico H_{el} para coordenadas nucleares fijas $\{\mathbf{R}\}$ de la siguiente manera:

$$H_{el}(\{\mathbf{R}\}) = T_{el} + V_{nucl-nucl} + V_{nucl-el} + V_{el-el} \quad (4.8)$$

En (4.8) las coordenadas nucleares $\{\mathbf{R}\}$ no actúan como variables sino como parámetros que definen el Hamiltoniano electrónico.

La ecuación de Schrödinger para los electrones dada una configuración fija de los núcleos es entonces:

$$H_{el}(\{\mathbf{R}\})\Psi(\mathbf{r}, \{\mathbf{R}\}) = E_{el}(\{\mathbf{R}\})\Psi(\mathbf{r}, \{\mathbf{R}\}). \quad (4.9)$$

De nuevo, en (4.9) las coordenadas nucleares $\{\mathbf{R}\}$ no están destinadas a ser variables sino parámetros. En la aproximación de Born-Oppenheimer, o aproximación adiabática, la eigenenergía $E_{el}(\{\mathbf{R}\})$ de la ecuación de Schrödinger electrónica se toma como el potencial para el movimiento nuclear. $E_{el}(\{\mathbf{R}\})$ es llamado entonces la energía superficial Born-Oppenheimer.

Suponemos ahora que los núcleos se mueven de acuerdo a la ecuación de Schrödinger atómica:

$$\{T_{nucl} + E_{el}(\mathbf{R})\}\Lambda(\mathbf{R}) = E_{nucl}\Lambda(\mathbf{R}). \quad (4.10)$$

A menudo los efectos cuánticos en el movimiento atómico son despreciados y la ecuación clásica de movimiento se resuelve para el movimiento atómico:

$$M_I \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{R}_I = - \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} E_{el}(\{\mathbf{R}\}). \quad (4.11)$$

La fuerza que actúa sobre los átomos puede evaluarse convenientemente usando el teorema de Hellmann-Feynman:

$$\mathbf{F}_I = - \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} E_{el}(\{\mathbf{R}\}) = \left\langle \Psi(\mathbf{r}, \{\mathbf{R}\}) \left| \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} H_{el}(\{\mathbf{R}\}) \right| \Psi(\mathbf{r}, \{\mathbf{R}\}) \right\rangle. \quad (4.12)$$

en principio, en la aproximación de Born-Oppenheimer, las transiciones electrónicas debido al movimiento nuclear son despreciadas. Aun así, la aproximación de Born-Oppenheimer tiene mucho éxito en la descripción teórica de procesos en superficies.

4.4. La estructura del Hamiltoniano y funciones base

Emplear la aproximación de Born-Oppenheimer significa que hay que resolver el problema de la estructura electrónica para coordenadas atómicas fijas. Las posiciones

atómicas son las que determinan el potencial electrostático externo en el que los electrones estarán moviéndose y, además, son estas posiciones las que determinarán las propiedades de simetría del Hamiltoniano.

La ciencia de superficies estudia la estructura y dinámica de las superficies, así como de la interacción de los átomos y moléculas con ellas. Si no se consideran estructuras superficiales ordenadas únicamente, entonces los científicos teóricos de superficies deben lidiar con un sistema con solo unos pocos grados de libertad, es decir, un átomo o molécula, interactuando con un sistema como lo es una superficie o sustrato. Ahora surge el problema de que generalmente se utilizan métodos diferentes para tratar los subsistemas individuales: las moléculas se tratan con métodos de química cuántica, mientras que las superficies se manejan con métodos de estado sólido.

Antes de considerar una estrategia para resolver la ecuación de Schrödinger, siempre es importante investigar las simetrías del Hamiltoniano. No solo se pueden obtener resultados rigurosos a partir de consideraciones de simetría, sino que estas consideraciones también pueden reducir drásticamente el esfuerzo computacional.

Sea T el operador de una transformación de simetría que deja invariante al Hamiltoniano H . Entonces H y T conmutan, es decir, $[H, T] = 0$. Esto significa que, según un teorema general de la mecánica cuántica, los elementos de matriz $\langle \psi_i | H | \psi_j \rangle$ se anulan si $|\psi_i\rangle$ y $|\psi_j\rangle$ son eigenfunciones de T pertenecientes a diferentes eigenvalores $T_i \neq T_j$.

Esta propiedad de las eigenfunciones puede ayudarnos enormemente a resolver la ecuación de Schrödinger. Imaginemos que queremos determinar los eigenvalores de un Hamiltoniano mediante la expansión de la función de onda en un conjunto de funciones base adecuado. Entonces sólo necesitamos expandir la función de onda dentro de una cierta clase de funciones que tienen el mismo autovalor con respecto a un operador de simetría conmutativo. Las funciones que tienen otra simetría pertenecerán a un eigenvalor diferente.

Dado que el esfuerzo numérico para resolver la ecuación de Schrödinger puede escalar de manera muy desfavorable con el número n de funciones base cualquier

reducción en este número puede significar una gran reducción en la memoria y el tiempo de la computadora.

4.5. Estructuras cristalinas tridimensionales ideales.

Un cristal tridimensional periódico se compone de una matriz infinita de celdas idénticas. Estas celdas se organizan de acuerdo con lo que se conoce como una red de Bravais. Esta red se define por todos los vectores de posición de la forma

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (4.13)$$

Los \mathbf{a}_i son los tres vectores unitarios no colineales de la red, los n_i son números enteros. Los vectores de la red \mathbf{R} no necesariamente son idénticos a las posiciones atómicas del cristal, pero en la mayoría de los casos están efectivamente identificados como las posiciones atómicas.

No existe una manera única de elegir la celda unitaria primitiva de una red de Bravais. Cualquier celda que, al ser trasladada a través de todos los vectores de red de Bravais, llene todo el espacio puede servir como una celda unitaria. Sin embargo, es conveniente seleccionar una celda unitaria que tenga la simetría completa de la red de Bravais. La llamada celda de Wigner-Seitz tiene esta propiedad.

La periodicidad de una red cristalina conduce a la existencia de un espacio dual que refleja matemáticamente la simetría traslacional de una red. El espacio dual al espacio real para estructuras periódicas se llama espacio recíproco. Los vectores de base se obtienen a partir de los vectores base del espacio real \mathbf{a}_i mediante

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{|\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)|} \quad (4.14)$$

Los otros dos vectores de base de la red recíproca \mathbf{b}_2 y \mathbf{b}_3 se obtienen mediante una permutación cíclica de los índices en (4.14). Por construcción, los vectores de red del espacio real y del espacio recíproco obedecen la relación

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}, \quad (4.15)$$

donde δ_{ij} es la delta de Kronecker.

El espacio recíproco a menudo se llama espacio \mathbf{K} , ya que las ondas planas caracterizadas por su vector de onda \mathbf{k} son representadas como puntos individuales en el espacio recíproco. Las eigenenergías de las funciones de onda electrónicas en redes periódicas se representan generalmente como una función de su vector \mathbf{k} en la primera zona de Brillouin, que se define como la celda de Wigner-Seitz de la red recíproca.

La solución Ψ de la ecuación de Schrödinger electrónica (4.9) es una función de onda de muchos cuerpos que incorpora la interacción electrón-electrón. Sin embargo, como veremos a continuación, existen muchos esquemas para resolver la ecuación de Schrödinger electrónica que implican la solución de ecuaciones de Schrödinger efectivas de una partícula de la forma

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (4.16)$$

donde el potencial efectivo de una partícula $v_{eff}(\mathbf{r})$ satisface simetría traslacional:

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v_{eff}(\mathbf{r} + \mathbf{R}), \quad (4.17)$$

con \mathbf{R} siendo un vector de la red de Bravais

Las operaciones de traslación $T_{\mathbf{R}}$ forman un grupo Abelian, ya que el orden de las traslaciones no importa para el resultado de aplicar dos traslaciones sucesivas. Ahora, existe un teorema importante que establece que las representaciones de un grupo Abelian son unidimensionales, lo que significa que las eigenfunciones del grupo de traslación se pueden escribir como:

$$T_{\mathbf{R}}\psi_i(\mathbf{r}) = \psi_i(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = c_i(\mathbf{R})\psi_i(\mathbf{r}), \quad (4.18)$$

Los eigenvalores $c_i(\mathbf{R})$ son números complejos de módulo unidad que deben satisfacer la siguiente condición:

$$c_i(\mathbf{R})c_i(\mathbf{R}') = c_i(\mathbf{R} + \mathbf{R}'), \quad (4.19)$$

la cual puede derivarse si se aplican dos traslaciones sucesivas. A partir de esta relación, se sigue que los eigenvalores $c_i(\mathbf{R})$ son números complejos de módulo uno que se pueden expresar en forma exponencial:

$$c_i(\mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}. \quad (4.20)$$

La eigenfunción $\Psi_i(\mathbf{r})$ se caracteriza por el momento cristalino \mathbf{k} que actúa como un número cuántico. La ecuación (4.18) puede reformularse para afirmar que los eigenestados de un Hamiltoniano periódico pueden escribirse en la forma

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (4.21)$$

con una función periódica de la forma:

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (4.22)$$

para todos los vectores de red de Bravais \mathbf{R} . Este es el famoso teorema de Bloch, que es un resultado exacto ya que se basa puramente en propiedades de simetría. Las funciones que cumplen la relación (4.21) se suelen llamar funciones de Bloch.

4.6. La Teoría Hartree-Fock y el principio variacional de Rayleigh-Ritz

El método de Hartree y el método de Hartree-Fock introducen conceptos interesantes como el de la auto-consistencia o el de correlación-intercambio del electrón. En esta sección nos enfocaremos en las distintas maneras de resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

$$H_{el}\Psi(\mathbf{r}) = E_{el}\Psi(\mathbf{r}). \quad (4.23)$$

Como se ha mencionado anteriormente, excepto en los casos más simples, no hay manera de resolver (4.23) en una forma analítica exacta. Matemáticamente, esta expresión corresponde a una ecuación diferencial parcial de segundo orden. Sin embargo, si N es el número de electrones en el sistema, entonces tenemos que lidiar con una ecuación diferencial parcial de $3N$ incógnitas, siendo N comúnmente mayor que 100, algo imposible de resolver. Una manera de lidiar con ello es expandiendo la función de onda electrónica en un conjunto base adecuado y finito, cuyos elementos de matriz derivados de (4.23) puedan determinarse convenientemente. Esto convertirá la ecuación diferencial parcial en un conjunto de ecuaciones algebraicas mucho más fáciles de manejar. Por supuesto, debemos ser conscientes de que al utilizar un conjunto de base finito solo encontraremos una solución aproximada a la verdadera función de onda de muchos cuerpos.

Por el momento estamos principalmente interesados en la energía del estado fundamental electrónico E_0 . Existe un importante principio de mecánica cuántica, el principio variacional de Rayleigh-Ritz, que proporciona una ruta para encontrar soluciones aproximadas para la energía del estado fundamental. Este principio establece que el valor esperado del Hamiltoniano en cualquier estado $|\Psi\rangle$ siempre es mayor o igual que la energía del estado fundamental E_0 , es decir:

$$E_0 \leq \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}. \quad (4.24)$$

Por lo tanto, podemos elegir simplemente una suposición adecuada para $|\Psi\rangle$. Entonces sabemos que $\langle \Psi | H | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle$ siempre será un límite superior para la verdadera energía del estado fundamental. Mejorando nuestras suposiciones para $|\Psi\rangle$, preferiblemente de manera sistemática, nos acercaremos más a la verdadera energía del estado fundamental. Antes de continuar, observamos que el término de potencial $V_{\text{nuc-el}}$ (4.5) actúa como un potencial externo efectivo de una partícula para los electrones. Por lo tanto, definimos el potencial externo para los electrones como

$$v_{\text{ext}} = - \sum_I \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}. \quad (4.25)$$

Ahora supongamos que el número de electrones en nuestro sistema es N y que ya hemos determinado las N eigenfunciones más bajas $|\psi_i\rangle$ de la ecuación de Schrödinger para una partícula.

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{ext}(\mathbf{r}) \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^0 \psi_i(\mathbf{r}). \quad (4.26)$$

Aquí hemos ignorado por completo la interacción electrón-electrón. Aun así, podríamos simplemente considerar la función de onda producto.

$$\Psi_H(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi_1(\mathbf{r}_1) \cdot \dots \cdot \psi_N(\mathbf{r}_N), \quad (4.27)$$

en la cual cada estado de una sola partícula está ocupado solo una vez, como primera aproximación para la verdadera función de onda de muchos cuerpos. Luego podemos determinar el valor esperado del Hamiltoniano electrónico (4.8) utilizando la función de onda (4.27). De esta manera, obtenemos

$$\begin{aligned} \langle \Psi_H | H | \Psi_H \rangle &= \sum_{i=1}^N \int d^3r \psi_i^*(\mathbf{r}) \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{ext}(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \int d^3r d^3r' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 |\psi_j(\mathbf{r}')|^2 + V_{nucl-nucl}. \end{aligned} \quad (4.28)$$

Ahora queremos minimizar el valor esperado (4.28) con respecto a funciones de una sola partícula más adecuadas $\psi_i(\mathbf{r})$ bajo la restricción de que las funciones de onda estén normalizadas. Este es un problema variacional típico en el que se tiene en cuenta la restricción a través de los multiplicadores de Lagrange. Si consideramos las funciones de onda $\psi_i(\mathbf{r})$ y $\psi_i^*(\mathbf{r})$ como independientes, podemos minimizar (4.28) con respecto a $\psi_i^*(\mathbf{r})$ bajo la restricción de normalización mediante

$$\frac{\delta}{\delta \psi_i^*} \left[\langle \Psi_H | H | \Psi_H \rangle - \sum_{i=1}^N \{ \varepsilon_i (1 - \langle \psi_i | \psi_i \rangle) \} \right] = 0. \quad (4.29)$$

Los ε_i actúan como multiplicadores de Lagrange que garantizan la normalización de las eigenfunciones. Esta minimización conduce a las llamadas ecuaciones de Hartree:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{ext}(\mathbf{r}) + \sum_{j=1}^N \int d^3r' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} |\psi_j(\mathbf{r}')|^2 \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (4.30)$$

Las ecuaciones de Hartree corresponden a una aproximación de campo medio. La ecuación (4.30) muestra que una ecuación de Schrödinger efectiva para una partícula se resuelve para un electrón incrustado en un campo electrostático de todos los electrones, incluido el propio electrón en cuestión. Esto causa la denominada auto-interacción que erróneamente se encuentra en las ecuaciones de Hartree.

Usando la densidad electrónica

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (4.31)$$

el potencial de Hartree v_H puede definirse como:

$$v_H(\mathbf{r}) = \int d^3r' n(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (4.32)$$

Este corresponde al potencial electrostático de todos los electrones. Con esta definición las ecuaciones de Hartree pueden escribirse de una forma más compacta como:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{ext}(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (4.33)$$

Las ecuaciones de Hartree tienen la forma de ecuaciones de Schrödinger para una partícula. Sin embargo, las soluciones $\psi_i(\mathbf{r})$ de las ecuaciones de Hartree entran

en el Hamiltoniano efectivo para una partícula; por lo tanto, se necesitan soluciones exactas para resolver las ecuaciones.

Este dilema se puede resolver de manera iterativa: se comienza con una suposición inicial para las funciones de onda que entran en el Hamiltoniano efectivo de una partícula. Luego, se resuelven las ecuaciones de Hartree y se determina un nuevo conjunto de soluciones. Este ciclo se repite hasta que las iteraciones ya no modifiquen las soluciones, es decir, hasta alcanzar la auto-consistencia. Este tipo de métodos, como la aproximación de Hartree que incluyen ciclos de auto-consistencia son conocidos como métodos de *campo auto-consistente* (SCF).

El valor esperado para la energía total en la aproximación de Hartree E_H puede escribirse como:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_H | H | \Psi_H \rangle &= \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{e^2 n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{nucl-nucl} \\ &= \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - V_H + V_{nucl-nucl} = E_H \end{aligned} \quad (4.34)$$

La integral en (4.34) es la llamada energía de Hartree V_H . Corresponde a la energía electrostática clásica (o de campo medio) de la distribución de carga electrónica. Se encuentra incluida dos veces en el eigenvalor de Hartree; para corregir este doble conteo, se debe restar en (4.34). De hecho, la energía total en (4.34) solo sería una suma de energías de partículas individuales si las partículas no interactúan.

4.7. Determinante de Slater

El ansatz de Hartree cumple con el principio de exclusión de Pauli sólo hasta cierto punto, al poblar cada estado electrónico una vez. Sin embargo, no tiene en cuenta la antisimetría de la función de onda. El principio de Pauli requiere que el signo de $|\Psi\rangle$ cambie cuando se intercambian dos electrones. El ansatz más simple que cumple con el requisito de antisimetría es reemplazar la función de onda del producto (4.28) por un determinante de Slater único. Para incorporar correctamente el principio de Pauli,

debemos considerar el grado de libertad del espín, es decir, escribimos las funciones de onda de una sola partícula como $\psi(\mathbf{r}\sigma)$, donde σ denota el espín. El determinante de Slater se construye a partir de las funciones de onda de una sola partícula mediante

$$\Psi_{HF}(\mathbf{r}_1\sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1\sigma_1) & \psi_1(\mathbf{r}_2\sigma_2) & \dots & \psi_1(\mathbf{r}_N\sigma_N) \\ \psi_2(\mathbf{r}_1\sigma_1) & \psi_2(\mathbf{r}_2\sigma_2) & \dots & \psi_2(\mathbf{r}_N\sigma_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\mathbf{r}_1\sigma_1) & \psi_N(\mathbf{r}_2\sigma_2) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_N\sigma_N) \end{bmatrix}. \quad (4.35)$$

ahora seguiremos el mismo procedimiento que para el ansatz de Hartree; comenzamos por escribir el valor esperado de la energía total:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{HF} | H | \Psi_{HF} \rangle &= \sum_{i=1}^N \int d^3r \psi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{ext}(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \int d^3r d^3r' \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 |\psi_j(\mathbf{r}')|^2 + V_{nucl-nucl} \\ &- \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \int d^3r d^3r' \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \delta_{\sigma_i\sigma_j} \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}') \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (4.36)$$

Ahora hay un término negativo adicional para los electrones con el mismo espín. Este término adicional se llama energía de intercambio (E_x). Hay que tener en cuenta que la expresión de la energía total (4.36) está libre de auto-interacción porque los términos diagonales de E_x con $i = j$ cancelan exactamente los términos correspondientes en la energía de Hartree (V_H).

Nuevamente, minimizamos la expresión (4.36) con respecto a ψ_i^* bajo la restricción de normalización. Esto nos lleva a las ecuaciones de Hartree-Fock:

$$\begin{aligned} \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{ext}(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) \right\} \psi_i(\mathbf{r}) \\ - \sum_{j=1}^N \int d^3r' \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}) \delta_{\sigma_i\sigma_j} = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (4.37)$$

El término adicional, llamado término de intercambio, introduce cierta complejidad a las ecuaciones. Tiene la forma de $\int V(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\psi(\mathbf{r}')d^3r'$, es decir, es un operador integral. De forma más compacta, el valor esperado de la energía total en la aproximación de Hartree-Fock se expresa como:

$$\langle \Psi_{HF} | H | \Psi_{HF} \rangle = E_{HF} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - V_H - E_X + V_{nucl-nucl}. \quad (4.38)$$

De manera análoga a (4.34), la energía de Hartree E_H y la energía de intercambio E_x deben ser restadas ya que entran dos veces en los eigenvalores de Hartree-Fock.

Con el fin de comprender la naturaleza física y las consecuencias del término de intercambio, nos enfocaremos en un caso en el que el intercambio pueda ser determinado exactamente: el gas de electrones homogéneo. En este caso, la densidad electrónica resultante $n(r)$ será uniforme.

Supongamos que el potencial electrostático de los electrones es compensado por un fondo de carga positiva. Entonces, el potencial externo y el potencial de Hartree se cancelan: $v_{ext}(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) = 0$.

Siguiendo los otros métodos matemáticos comúnmente empleados para tratar con sistemas infinitos, normalizamos las funciones de onda con respecto a un cubo de volumen V y asumimos condiciones de frontera periódicas en las caras del cubo. Dentro del cubo colocamos N electrones.

Las funciones propias de las ecuaciones de Hartree para el gas de electrones homogéneo son simplemente ondas planas:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}}. \quad (4.39)$$

Además, para un fondo de carga positiva, el término de Hartree V_H que entra en la expresión de la energía total se cancela exactamente con $V_{nucl-nucl}$ en (4.34). La

energía total se calcula simplemente como la suma de la energía cinética de los electrones:

$$E_H = \sum_{i=1}^N \varepsilon(\mathbf{k}_i) = 2 \sum_{|\mathbf{k}| < k_F} \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}. \quad (4.40)$$

Aquí hemos introducido el vector de Fermi k_F , que proporciona el vector de onda de los niveles de un electrón ocupados de mayor energía. Se puede relacionar con la densidad electrónica mediante la siguiente expresión:

$$k_F = \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3} = (3\pi^2 n)^{1/3}. \quad (4.41)$$

El factor 2 en (4.40) es debido al spin.

Ahora también consideramos el término de *intercambio*. Se puede demostrar que las soluciones de las ecuaciones de Hartree-Fock para el gas de electrones homogéneo siguen siendo ondas planas, pero aparece un término adicional debido al *intercambio* en la expresión para las energías de un solo electrón.

Si establecemos $|\mathbf{k}| = k$, obtenemos lo siguiente:

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} - \frac{2e^2}{\pi} k_F F\left(\frac{k}{k_F}\right), \quad (4.42)$$

Donde

$$F(x) = \frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right|. \quad (4.43)$$

Cabe destacar que la energía cinética permanece sin cambios cuando se tiene en cuenta la antisimetría de las funciones de onda.

La energía total para gas de electrones homogéneo en la aproximación de Hartree-Fock está dada por:

$$\begin{aligned}
 E_{HF} &= 2 \sum_{k < k_F} \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} - \sum_{k < k_F} \frac{2e^2}{\pi} k_F F\left(\frac{k}{k_F}\right) \\
 &= N \left(\frac{3}{5} \varepsilon_F - \frac{3e^2}{4\pi} k_F \right).
 \end{aligned}
 \tag{4.44}$$

Cabe destacar que en la primera línea hemos agregado un factor de 2 para tener en cuenta el espín; sin embargo, en el segundo término, debemos restar E_x una vez para evitar una doble contabilización (ver (4.38)). La energía de *intercambio* ε_x por electrón en el gas de electrones homogéneo se puede expresar como:

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_x &= -\frac{3e^2}{4\pi} (3\pi^2 n)^{1/3} \\
 &= -\frac{3e^2}{4\pi} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} \frac{1}{r_s},
 \end{aligned}
 \tag{4.45}$$

donde hemos usado el radio de Wigner-Seitz r_s

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi n}\right)^{1/3},
 \tag{4.46}$$

el cual corresponde al radio de la esfera cuyo volumen $V/N = 1/n$ es igual al volumen por electrón en el gas de electrones homogéneo.

4.8. Teoría del Funcional de la Densidad

Existe un precursor simple de la teoría del funcional de la densidad, la teoría de Thomas-Fermi. En el gas de electrones homogéneo, en presencia de un potencial externo constante v_{ext} , el potencial químico μ se puede expresar como

$$\mu = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} + v_{ext}, \quad (4.47)$$

En una situación no homogénea, encontrar la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$ generalmente requiere determinar todas las funciones de onda de una partícula ocupadas resolviendo las ecuaciones de Schrödinger efectivas para una partícula.

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (4.48)$$

En el caso de electrones libres, es decir, electrones no interactuantes, en un potencial externo constante v_{eff} , las eigenenergías están dadas por:

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} + v_{eff}. \quad (4.49)$$

ahora, suponemos que (4.49) también es válido para potenciales efectivos v_{eff} que varían débilmente, es decir:

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} + v_{eff}(\mathbf{r}), \quad (4.50)$$

La energía del estado más alto ocupado corresponde a la energía de Fermi ε_F que, a $T = 0$, es igual al potencial químico μ , el cual debe ser constante en todo el sistema:

$$\frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} + v_{eff}(\mathbf{r}) = \varepsilon_F = \mu. \quad (4.51)$$

Esto corresponde a suponer un vector de onda de Fermi dependiente de la posición.

$$k_F(\mathbf{r}) = (3\pi^2 n(\mathbf{r}))^{1/3}. \quad (4.52)$$

Al insertar (4.52) en (4.51) se obtiene la llamada ecuación de Thomas-Fermi.

$$\frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2n(\mathbf{r}))^{2/3} + v_{eff}(\mathbf{r}) = \mu, \quad (4.53)$$

que puede derivarse también a partir de un principio variacional. Esta ecuación establece una relación entre el potencial efectivo y la densidad electrónica en cada punto del espacio. Sin embargo, (4.50) es estrictamente válida sólo para un potencial externo constante. Por lo tanto, solo es una buena aproximación para sistemas que varían lentamente en la escala de longitud de una longitud de onda de Fermi $1/k_F$. Además, no está claro si existe una relación estricta entre la densidad electrónica que aparece en la ecuación de Thomas-Fermi y la correspondiente función de onda de muchas partículas.

4.9. Teoremas de Hohenberg-Kohn

Esta conexión de hecho la proporcionan los teoremas de Hohenberg-Kohn en los cuales está basada la teoría del funcional de la densidad (DFT). El primer teorema establece que la densidad del estado fundamental $n(\mathbf{r})$ de un sistema de electrones interactuantes en un potencial externo determina de manera única este potencial. En la derivación de los métodos de Hartree y Hartree-Fock hemos utilizado el principio variacional de Rayleigh-Ritz. Esto demostró la importancia de los principios variacionales. De hecho, también existe un principio variacional para la función de energía -segundo teorema de Hohenberg-Kohn- (es decir, una función cuyo argumento es otra función), que establece que la densidad y energía exactas del estado fundamental pueden determinarse mediante la minimización de la función de energía $E[n]$:

$$E_{tot} = \min_{n(\mathbf{r})} E = \min_{n(\mathbf{r})} (T[n] + V_{ext}[n] + V_H[n] + E_{xc}[n]). \quad (4.54)$$

$V_{ext}[n]$ y $V_H[n]$ son los funcionales del potencial externo y de la energía de interacción electrostática clásica que corresponde a la energía de Hartree respectivamente, mientras que $T[n]$ es el funcional de la energía cinética para electrones no

interactuantes, es decir, la energía cinética de un sistema de referencia no interactuante que está expuesto al mismo potencial externo que el verdadero sistema interactuante.

Todos los efectos cuánticos de un sistema de muchos cuerpos se encuentran en el llamado funcional de *correlación-intercambio* $E_{xc}[n]$. Sin embargo, este funcional no local no se conoce; probablemente incluso sea imposible determinarlo exactamente en una forma cerrada. A pesar de ello, tiene la propiedad importante de ser un funcional universal bien definido de la densidad electrónica, es decir, no depende de ningún sistema o elemento específico.

Una de las razones por las que la formulación (4.54) no se utiliza directamente es que, aparte del funcional de intercambio-correlación, el funcional de energía cinética $T[n]$ tampoco se conoce bien. En cambio, la densidad se expresa más bien como una suma sobre estados de partícula única.

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (4.55)$$

4.10. Ecuaciones de Kohn-Sham

Ahora hacemos uso del principio variacional para el funcional de energía y minimizamos $E[n]$ con respecto a los estados de partícula única bajo la restricción de normalización.

Este procedimiento es completamente equivalente a la derivación de las ecuaciones de Hartree y Hartree-Fock (4.30) y (4.37), respectivamente, pues utiliza funciones de onda del tipo Determinante de Slater.

De este modo, obtenemos las llamadas ecuaciones de Kohn-Sham.

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{ext}(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (4.56)$$

En el formalismo de Kohn-Sham, el potencial efectivo de un electrón actuando sobre el electrón se expresa como

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}). \quad (4.57)$$

El potencial de correlación-intercambio $v_{xc}(\mathbf{r})$ es la derivada funcional del funcional de correlación-intercambio $E_{xc}[n]$ respecto a la densidad electrónica.

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n}. \quad (4.58)$$

La energía del estado base puede ser expresada ahora como:

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i + E_{xc}[n] - \int v_{xc}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r - V_H + V_{nucl-nucl}. \quad (4.59)$$

Cabe destacar que si se omiten los términos de correlación-intercambio E_{xc} y v_{xc} en las ecuaciones (4.56)-(4.59), recuperamos la formulación de Hartree del problema electrónico de muchos cuerpos. Por lo tanto, la teoría de Kohn-Sham puede considerarse como una extensión formal de la teoría de Hartree. A diferencia de la expresión de energía total en la aproximación de Hartree y Hartree-Fock, la energía del estado fundamental (4.59) es en principio exacta. La confiabilidad de cualquier implementación práctica de la teoría del funcional de la densidad depende crucialmente de la precisión de la expresión para el funcional de correlación-intercambio.

4.11. Funcional de correlación-intercambio

El funcional de correlación-intercambio $E_{xc}[n]$ puede escribirse como

$$E_{xc}[n] = \int d^3r n(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}[n](\mathbf{r}), \quad (4.60)$$

donde $\varepsilon_{xc}[n](\mathbf{r})$ es la energía de correlación-intercambio por partícula en el punto \mathbf{r} , pero depende de toda la distribución de densidad electrónica $n(\mathbf{r})$. Para analizar las propiedades de $E_{xc}[n]$, es útil introducir la correlación-intercambio de distribución del hueco

$$n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - n(\mathbf{r}'), \quad (4.61)$$

donde $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ es la densidad condicional para encontrar un electrón en \mathbf{r}' si ya hay un electrón en \mathbf{r} . Cada electrón crea un hueco que corresponde exactamente a un electrón fuera de la densidad promedio $n(\mathbf{r})$.

Esto se expresa a través de la regla de suma.

$$\int d^3r' n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -1. \quad (4.62)$$

Además, el hueco de correlación-intercambio desaparece para distancias grandes.

$$n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \xrightarrow{|r-r'| \rightarrow \infty} 0, \quad (4.63)$$

y hay un resultado asintótico para la integral.

$$\int d^3r' \frac{n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \xrightarrow{|r| \rightarrow \infty} -\frac{1}{|\mathbf{r}|}, \quad (4.64)$$

Dado que la función de correlación-intercambio $E_{xc}[n]$ no se conoce en general, tampoco se puede derivar exactamente la energía de correlación-intercambio $\varepsilon_{xc}[n](\mathbf{r})$. Lo que se conoce es la energía de correlación-intercambio para el gas de electrones homogéneo, es decir, para un sistema con una densidad electrónica constante.

4.12. Aproximación de la Densidad Local

En la denominada Aproximación de la Densidad Local (LDA, por sus siglas en inglés), la energía de correlación-intercambio para el gas de electrones homogéneo también se utiliza para situaciones no homogéneas,

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int d^3r n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}(n(\mathbf{r})), \quad (4.65)$$

Como muestra la ecuación (4.65), en cualquier punto del espacio se utiliza la energía local de correlación-intercambio $\varepsilon_{xc}^{LDA}(n(\mathbf{r}))$ del gas de electrones homogéneo para la densidad correspondiente, ignorando la no localidad de la verdadera energía de correlación-intercambio $\varepsilon_{xc}[n]$.

En una amplia gama de problemas de volumen y superficie, la LDA ha tenido un éxito sorprendente. Por lo general, la LDA muestra una sobreligadura, es decir, las energías de enlace y cohesión resultan ser demasiado altas en comparación con el experimento. Esta sobreligadura también conduce a constantes de red y longitudes de enlace más pequeñas que los valores experimentales. Estas deficiencias de la LDA fueron la razón por la cual muchos químicos teóricos se mostraron reacios a utilizar la DFT durante mucho tiempo. Se habían realizado intentos de formular una expansión de Taylor de la energía de intercambio-correlación $\varepsilon_{xc}[n]$, pero estos primeros intentos no tuvieron éxito debido a que una expansión sencilla del gradiente violaba la regla de suma (4.62). Solo con la llegada de los funcionales de intercambio-correlación en la Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA), esta situación ha cambiado. En la GGA, también se incluye el gradiente de la densidad en la energía de intercambio-correlación.

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int d^3r n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{GGA}(n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|), \quad (4.66)$$

pero la dependencia del gradiente se modifica de tal manera que se cumpla la regla de suma (4.62). Además, en la construcción de la GGA se tienen en cuenta las propiedades generales de escalamiento y el comportamiento asintótico de los potenciales efectivos. Los cálculos de la DFT en la GGA logran una precisión química (error ≤ 0.1 eV) para

muchas reacciones químicas. Sin embargo, aún existen excepciones importantes donde la GGA no tiene suficiente precisión.

En cualquier implementación práctica de la DFT, el esfuerzo computacional aumenta significativamente con el número de electrones que deben tenerse en cuenta. Sin embargo, la mayoría de las propiedades químicas y de estado sólido están determinadas casi en su totalidad por los electrones de valencia, mientras que la influencia de los electrones del núcleo en estas propiedades es insignificante. De hecho, existe una manera de reemplazar el efecto de los electrones del núcleo por un potencial efectivo para que no deban tenerse en cuenta explícitamente, y esto se logra mediante la construcción de los llamados *pseudopotenciales*. Dado que esto reduce significativamente el número de electrones que deben tenerse en cuenta, el uso de pseudopotenciales conduce a un ahorro enorme de tiempo computacional.

4.13. Pseudopotenciales

El concepto de pseudopotenciales se basa en la observación de que las propiedades químicas de la mayoría de los átomos están determinadas por sus electrones de valencia. Los electrones del núcleo no participan en ninguna interacción química. El punto de partida para la generación de pseudopotenciales es un cálculo de todos los electrones para el átomo aislado. Reescribimos la función de onda de un electrón de valencia como

$$|\psi_v\rangle = |\psi_{ps}\rangle - \sum_i |\psi_{c_i}\rangle \langle \psi_{c_i} | \psi_{ps} \rangle. \quad (4.67)$$

Los $|\psi_{c_i}\rangle$ son estados del núcleo con energías de una partícula ε_{c_i} . Se asume que la función de onda de valencia es ortogonal a los estados del núcleo. De hecho, en la forma (4.67), el elemento de matriz $\langle \psi_v | \psi_{c_i} \rangle$ de la función de onda de valencia con cualquier estado del núcleo se anulará por construcción. Sin embargo, la pseudo-función de onda $|\psi_{ps}\rangle$ no está definida de manera única por (4.67) ya que los coeficientes $\langle \psi_{c_i} | \psi_{ps} \rangle$ pueden elegirse arbitrariamente. Sustituyendo la función de onda (4.67) en una

ecuación de Schrödinger de una partícula efectiva como las ecuaciones de Kohn-Sham (4.56) para el átomo aislado.

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{eff} \right\} |\psi_v\rangle = \varepsilon_v |\psi_v\rangle \quad (4.68)$$

Nos lleva a

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{ps} \right\} |\psi_{ps}\rangle = \varepsilon_v |\psi_{ps}\rangle, \quad (4.69)$$

Con el pseudopotencial v_{ps} dado por

$$v_{ps} = v_{eff}(\mathbf{r}) + \sum_i (\varepsilon_v - \varepsilon_{c_i}) |\psi_{c_i}\rangle \langle \psi_{c_i}|. \quad (4.70)$$

Este es un potencial no local ya que no opera simplemente en una función de onda mediante la multiplicación de una función dependiente de \mathbf{r} . Además, es dependiente de la energía. Esto constituye la diferencia con un "verdadero" potencial y es la razón por la cual se le llama "pseudopotencial". Dado que $\varepsilon_v > \varepsilon_{c_i}$ y los estados del núcleo están localizados, la suma en (4.70) actúa como un potencial repulsivo de corto alcance. Nótese que la función de onda $\psi_{ps}(\mathbf{r})$ tiene la misma energía de una partícula ε_v que la verdadera función de onda de valencia $\psi_v(\mathbf{r})$. Además, $\psi_{ps}(\mathbf{r})$ no necesita ser ortogonal a los estados del núcleo. En consecuencia, no tiene que tener una estructura nodal en la región del núcleo. Por lo tanto, se tiene la libertad de elegir una pseudo-función de onda suave, lo cual es bastante ventajoso cuando la función de onda se expande con algún conjunto de funciones de base.

4.14. Aplicaciones de la Teoría del Funcional de la Densidad

La teoría del funcional de la densidad fue inicialmente aceptada como un método muy valioso en la física del estado sólido, donde se trabaja con estructuras periódicas. Muchas propiedades volumétricas de los materiales fueron reproducidas con precisión

mediante cálculos de DFT en la aproximación de densidad local. La base natural para describir estructuras periódicas está compuesta por ondas planas.

$$\psi_{\mathbf{k}}^{\mathbf{G}} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}, \quad (4.71)$$

debido a que las ondas planas ya tienen la forma (4.21) requerida por el teorema de Bloch. En (4.71), \mathbf{G} es un vector de red recíproca y se supone que \mathbf{k} se encuentra dentro de la primera zona de Brillouin. Debido a las propiedades de simetría de un cristal infinito, las ondas planas con vectores de onda que no difieren en un vector de red recíproca no se acoplan, es decir, no interactúan entre sí.

$$\langle \psi_{\mathbf{k}} | h | \psi_{\mathbf{k}'} \rangle = 0 \quad \text{para } \mathbf{k} \neq \mathbf{k}' + \mathbf{G}, \quad (4.72)$$

donde h es un hamiltoniano efectivo de una partícula, por ejemplo, el que aparece en las ecuaciones de Kohn-Sham. Por lo tanto, la expansión de cualquier función de onda que resuelva las ecuaciones de Kohn-Sham solo contiene ondas planas que difieren en vectores de red recíproca. Para determinar la energía total de un cristal, todavía se debe realizar una suma sobre los valores propios más bajos. Para sistemas periódicos infinitos, esta energía de estructura de bandas en la expresión de energía total debe ser reemplazada por una integral sobre la primera zona de Brillouin.

$$\sum_i \varepsilon_i \rightarrow \sum_{\text{bandas } j} \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{BZ} d^3 \mathbf{k} \varepsilon_j(\mathbf{k}), \quad (4.73)$$

donde se debe realizar una suma sobre todas las bandas de energía ocupadas. Afortunadamente, esta integral se puede aproximar de manera bastante precisa mediante una suma sobre un conjunto finito de puntos \mathbf{k} , ya sea utilizando puntos \mathbf{k} equidistantes dentro de la primera zona de Brillouin o utilizando los denominados puntos \mathbf{k} especiales. En la práctica, esto significa que se realizan una serie de cálculos para diferentes puntos \mathbf{k} . La densidad electrónica $n(\mathbf{r})$ en el espacio real que entra al ciclo de autoconsistencia también se construye mediante una transformada de Fourier sobre

estos puntos \mathbf{k} . Finalmente, las energías propias $\varepsilon_j(\mathbf{k})$ en los diferentes puntos \mathbf{k} se suman para el término de estructura de bandas.

En cálculos de ondas planas, sin embargo, la suavidad de un pseudopotencial juega un papel esencial. Cuanto más suave sea un pseudopotencial, es decir, cuanto más suave sea, menor será el número de ondas planas necesarias en la expansión de la función de onda. Esta es la razón por la cual muchos de los códigos modernos de DFT de ondas planas han implementado pseudopotenciales ultrasuaves.

Incluso dentro del concepto de pseudopotencial, la solución de las ecuaciones de una sola partícula aún requeriría la diagonalización de una matriz bastante grande. El tamaño de esta matriz está determinado por el número de ondas planas en la expansión de las funciones de onda. Por lo general, la energía cinética del componente de Fourier más alto, llamada energía de corte,

$$E_{cutoff} = \max_G \frac{\hbar^2(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2}{2m} \quad (4.74)$$

se utiliza como parámetro que caracteriza el tamaño del conjunto base de ondas planas.

El uso de pseudopotenciales aún representa una aproximación. Para algunos elementos, existe una interacción significativa entre los electrones del núcleo y los electrones de valencia. Por lo tanto, los cálculos de todos los electrones son deseables para sistemas que contienen estos elementos.

4.15. Onda Aumentada por Proyectores

Existen, de hecho, métodos de estructura electrónica para sistemas periódicos extendidos que tienen en cuenta los electrones del núcleo. A continuación, se presenta un breve esbozo del desarrollo de estos métodos, que culminó en el desarrollo del llamado método PAW, que combina un tratamiento de todos los electrones con la eficiencia de los pseudopotenciales ultrasuaves.

La idea básica, propuesta por Slater en 1937, consiste en expandir la función de onda electrónica en la región del núcleo en un conjunto de bases diferente al de la región intersticial. En las primeras implementaciones, el potencial efectivo se aproximaba mediante el potencial de muffin-tin:

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & \text{región intersticial} \\ v_{MT}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|) & |\mathbf{r} - \mathbf{R}_i| < r_{MT} \end{cases} . \quad (4.75)$$

Esto significa que el potencial efectivo se aproxima mediante un potencial constante en la región intersticial y un potencial simétrico radial dentro del radio del muffin-tin (r_{MT}) en la región del núcleo. Como conjunto de bases para la expansión de la solución correcta de las ecuaciones efectivas de una partícula dentro de la aproximación del muffin-tin (4.75), se utilizan ondas planas aumentadas (APW), que se definen como:

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} & \text{región intersticial} \\ \sum_{lm} a_{lm}(\mathbf{k}, \varepsilon) u_l(r_i, \varepsilon) Y_{lm}(\theta, \phi) & |\mathbf{r} - \mathbf{R}_i| < r_{MT} \end{cases} , \quad (4.76)$$

donde hemos establecido $r_i = |\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|$ y donde θ y ϕ están relacionados con el origen en \mathbf{R}_i . Las ondas planas están, por así decirlo, aumentadas por armónicos esféricos multiplicados por una función radial en la región del núcleo. Las ondas planas aumentadas se definen como continuas en el límite entre la región del núcleo y la región intersticial. Las funciones $u_l(r, \varepsilon)$ son soluciones de la ecuación de Schrödinger radial.

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} + v_{MT}(r) - \varepsilon \right\} r u_l(r, \varepsilon) = 0. \quad (4.77)$$

El requisito de continuidad en el límite entre la región del núcleo y la región intersticial determina de manera única los coeficientes de expansión $a_{lm}(\mathbf{k}, \varepsilon)$ para cualquier combinación dada de \mathbf{k} y ε , pero la derivada es discontinua en el límite.

La solución correcta de la ecuación de Schrödinger de una partícula se escribe como una superposición de ondas planas aumentadas, todas con la misma energía:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{G}} \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}, \varepsilon}(\mathbf{r}), \quad (4.78)$$

donde la suma se realiza sobre los vectores de red recíproca.

El método APW para un potencial de muffin-tin dado puede ser en principio exacto, pero computacionalmente es bastante costoso. Esto se debe a que las funciones de base, las ondas planas aumentadas, dependen de la energía. Por lo tanto, el conjunto de bases no se puede utilizar para todo el espectro de energía.

4.16. Ondas planas aumentadas linealizadas

Este problema se evita mediante el concepto de las ondas planas aumentadas linealizadas (LAPW) que fue propuesto por Andersen en 1975. En primer lugar, se requiere que las funciones de base y su primera derivada sean continuas en la frontera entre la región del núcleo y la región intersticial. Esto permite solo una solución aproximada de la ecuación de Schrödinger, pero el error asociado es bastante pequeño. En segundo lugar, y más importante, las funciones radiales $u_l(r, \varepsilon)$ se expanden alrededor de una energía fija ε_l , es decir, se escriben como:

$$u_l(r, \varepsilon) = u_l(r, \varepsilon_l) + \dot{u}_l(r, \varepsilon_l)(\varepsilon - \varepsilon_l) + \dots, \quad (4.79)$$

donde $u_l(r, \varepsilon_l)$ es la derivada de la energía

$$\dot{u}_l(r, \varepsilon_l) = \left. \frac{du_l(r, \varepsilon)}{d\varepsilon} \right|_{\varepsilon=\varepsilon_l}. \quad (4.80)$$

La energía fija ε_l debe estar en el centro de la banda de energía correspondiente con el carácter l .

Las funciones de base LAPW se definen entonces por:

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} & \text{región intersticial} \\ \sum_{lm} [a_{lm}(\mathbf{k})u_l(r_i, \varepsilon_l) + b_{lm}(\mathbf{k})\dot{u}_l(r_i, \varepsilon_l)] Y_{lm}(\theta, \phi) & |\mathbf{r} - \mathbf{R}_i| < r_{MT} \end{cases}, \quad (4.81)$$

Los parámetros de aumento $a_{lm}(\mathbf{k})$ y $b_{lm}(\mathbf{k})$ se determinan mediante el requisito de continuidad tanto de la función de onda como de su primera derivada. A través de la linealización (4.79), las funciones de base se vuelven independientes de la energía y las correspondientes funciones radiales $u_l(r_i, \varepsilon_l)$ solo tienen que determinarse una vez. Esto conduce a un aumento enorme en la eficiencia del método en comparación con el método APW original.

La restricción a potenciales de simetría esférica en la región del núcleo y potenciales constantes en la región intersticial también se puede eliminar en el método LAPW. El potencial se expande de acuerdo con la función de onda de la siguiente manera:

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{\mathbf{G}} v_{eff}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} & \text{región intersticial} \\ \sum_{lm} v_{eff}^{lm}(r_i) Y_{lm}(\theta, \phi) & |\mathbf{r} - \mathbf{R}_i| < r_{MT} \end{cases}. \quad (4.82)$$

Dado que ahora se puede tener en cuenta el "potencial completo" (FP, por sus siglas en inglés), este método se conoce como método FP-LAPW. Uno de los principales objetivos de los cálculos de energía total es encontrar las estructuras de equilibrio de un sistema particular. Estas estructuras corresponden a los mínimos en la superficie de energía de Born-Oppenheimer. Por lo general, la determinación de los mínimos requiere muchos cálculos de las energías y los gradientes de la superficie de Born-Oppenheimer. De hecho, no es necesario realizar muchos cálculos en la superficie de Born-Oppenheimer para encontrar los mínimos. En su lugar, aprovechando el principio variacional de la teoría del funcional de la densidad, se pueden relajar simultáneamente tanto los grados de libertad nucleares como electrónicos.

Capítulo 5. Metodología científica

En el kit de herramientas de un teórico del estado sólido, los algoritmos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT) conforman un pilar importante en los programas diseñados para realizar cálculos computacionales. Este es un método muy eficiente computacionalmente, pues las ecuaciones de esta son mucho más simples de resolver que las ecuaciones de otras aproximaciones, como por ejemplo, las del método de muchos cuerpos (Capelle, 2006). Esto permite hacer simulaciones de sistemas grandes de hasta unos pocos miles de átomos y por consiguiente, nos permite estudiar sistemas complejos como nanomateriales y reacciones catalíticas, que estarían fuera del alcance de otros métodos más costosos computacionalmente (Kurth et al., 2005).

5.1. VASP

El Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) es un programa de computadora para el modelado de materiales a escala atómica, incluyendo cálculos de estructuras electrónicas y dinámica molecular mecánico-cuántica, a partir de primeros principios (Ab initio). VASP calcula una solución aproximada a la ecuación de Schrödinger de muchos cuerpos, ya sea dentro de la teoría del funcional de la densidad (DFT), resolviendo las ecuaciones de Kohn-Sham, o dentro de la aproximación de Hartree-Fock (HF), resolviendo las ecuaciones de Roothaan. También están implementadas las funciones híbridas que mezclan el enfoque de Hartree-Fock con la teoría del funcional de la densidad, utilizando pseudopotenciales o el método Projector-Augmented Wave (PAW) y una base de ondas planas. La metodología usada en este software se basa en la aproximación local de la densidad (LDA) y una evaluación exacta del estado fundamental en cada paso de la dinámica molecular (Kresse & Hafner, 1993; Kresse & Furthmüller, 1996a; Kresse & Furthmüller, 1996b).

5.2. Método de la supercelda

Aunque la geometría atómica del material a estudiar sea conocida, aún deben resolverse las ecuaciones de Kohn-Sham para un sistema semi-infinito de manera autoconsistente. Debido a que la respectiva celda unitaria es infinitamente larga en la

dirección perpendicular a la superficie, esta contendrá un número infinito de átomos, llevándonos así a la necesidad de diagonalizar matrices de tamaño $\infty \times \infty$. Como esto es una tarea imposible de llevar a cabo, se debe recurrir a sustituir geometrías para simular una superficie o bien, recurrir a aproximaciones alternativas formales que no necesiten la diagonalización de matrices.

El método de la supercelda simula superficies sólidas mediante el estudio de películas relativamente delgadas de aproximadamente 5 - 20 capas atómicas integradas en una región de vacío. Dependiendo del método de estructura electrónica utilizado, se estudian las losas aisladas o las repeticiones periódicas de las losas en la dirección perpendicular a la superficie. Se debe considerar que el espaciado de las losas en la dirección normal sea lo suficientemente grande como para que se minimicen todas las interacciones artificiales a través de la región de vacío entre dos losas adyacentes. Aproximadamente 10- 20 Å suelen ser suficientes para cumplir este requisito (Bechstedt, 2012)

5.3. Índice de Interacciones No Covalentes (NCI)

El NCI es una herramienta útil que nos permite visualizar e identificar las diferentes interacciones enlazantes y no enlazantes del tipo No Covalente presentes en nuestros sistemas tales como interacciones de Van der Waals, puentes de hidrógeno y efectos estéricos. Este índice está basado en la densidad y sus derivadas.

El gradiente de la densidad reducida, que se calcula empleando la densidad y su primera derivada,

$$s(\mathbf{r}) = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho(\mathbf{r})^{4/3}} \quad (5.1)$$

es una función adimensional, utilizada para describir la desviación de una distribución homogénea del electrón.

En las regiones alejadas de la molécula, donde la densidad decae exponencialmente a cero, el gradiente reducido tendrá valores muy grandes y positivos.

Por el contrario, en regiones de enlace covalente e interacciones no covalentes, el gradiente reducido tendrá valores muy pequeños, cercanos a cero.

Para determinar el tipo de interacción, se puede utilizar el signo del Laplaciano de la densidad, $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$. Para hacerlo, se calculan los tres eigenvalores λ_i del Hessiano de la densidad electrónica ($\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \lambda_3$). En los núcleos, todos los eigenvalores son negativos, ya que la densidad está en un máximo local. En los enlaces covalentes, el Hessiano tiene un eigenvalor positivo y dos eigenvalores negativos ($\lambda_1 < 0$, $\lambda_2 < 0$, $\lambda_3 > 0$). Por otro lado, en regiones de efectos estéricos o de tensión en la región interatómica, el segundo eigenvalor será positivo. Entonces, el signo del segundo eigenvalor del Hessiano, λ_2 , se puede utilizar para distinguir entre interacciones atractivas ($\lambda_2 < 0$), interacciones repulsivas ($\lambda_2 > 0$) e interacciones débiles ($\lambda_2 \approx 0$). La fuerza de la interacción se puede evaluar mediante la densidad misma: valores de densidad más altos en la ubicación de las interacciones no covalentes indican una interacción más fuerte. Por esta razón, el método NCI se basa en la inspección de los gráficos del gradiente de densidad reducido versus $\text{sign}(\lambda_2) \rho(\mathbf{r})$ (Johnson et al., 2010).

Para visualizar la ubicación de las interacciones, se pueden estudiar las isosuperficies de gradiente de densidad reducido bajo. Las isosuperficies de gradiente se colorearán en función del valor de $\text{sign}(\lambda_2) \rho(\mathbf{r})$. Las regiones azules con valores grandes y negativos de $\text{sign}(\lambda_2) \rho(\mathbf{r})$ muestran interacciones no covalentes atractivas, como interacciones dipolo-dipolo o enlaces de hidrógeno, mientras que las regiones rojas y positivas muestran interacciones no enlazantes y choques estéricos. Los valores cercanos a cero (color verde) indican interacciones no covalentes débiles, como apilamiento $\pi - \pi$ e interacciones de van der Waals (Johnson et al., 2010).

Capítulo 6. Resultados y Discusiones

6.1. Método computacional

Se realizaron cálculos de energía total de primeros principios para investigar la interacción entre las moléculas de FAL y las nanoláminas de h-g-C₃N₄. Todos los cálculos se llevaron a cabo en el marco de la teoría del funcional de la densidad (DFT) según lo implementado en el código Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP) (Kresse & Hafner, 1993; Kresse & Furthmüller, 1996a; Kresse & Furthmüller, 1996b). La interacción electrón-ion se trató utilizando pseudopotenciales empleando el método del proyector de ondas aumentadas (PAW) (Blöchl, 1994; Kresse & Joubert, 1999) con 400 eV como valor de corte de energía. El parámetro de correlación-intercambio se calculó utilizando la aproximación del gradiente generalizado (GGA) con la parametrización Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) (Perdew et al., 1996), puesto que según la literatura (Tong et al., 2018; Chen et al., 2019), esta es una aproximación adecuada para nuestro análisis. Las fuerzas de Van der Waals se consideraron en los cálculos utilizando el método de Grimme DFT-D3 de amortiguación cero (Grimme et al., 2010). Esta aproximación, comúnmente utilizada para correcciones de dispersión de largo alcance, suele ser mejor para moléculas orgánicas (Grimme, 2011; Tang & Tao, 2019) y proporciona resultados tan precisos como aquellos obtenidos con funcionales híbridos más exigentes (Moellmann & Grimme, 2014). Más aún, este método se ha utilizado con éxito para llevar a cabo estudios mecánicos de las configuraciones de adsorción y de las energías de reacción de la conversión del furfural a furano, a alcohol furfurílico y a 2-metilfurano en superficies de Pd (111) (Vorotnikov et al., 2012) y en el análisis de adsorción de numerosos aminoácidos en superficies 2D de h-g-C₃N₄ (Zhao et al., 2020), demostrando que la corrección DFT-D3 es una opción adecuada para nuestro estudio.

Para simular la adsorción de FAL en las nanoláminas de h-g-C₃N₄, se empleó el método de la supercelda. Cada supercelda estaba formada por una monocapa de h-g-C₃N₄ y un espacio vacío superior a 20 Å en la dirección perpendicular al plano, para así evitar interacciones entre láminas adyacentes. El muestreo de la zona de Brillouin se obtuvo utilizando una malla de puntos K de 6×6×1 centrada en el punto Gamma (Γ) utilizando el esquema Monkhorst-Pack (Monkhorst & Pack, 1976). Para simular

condiciones de alta cobertura de FAL sobre la monocapa, se colocó una molécula de FAL sobre una celda unitaria de h-g-C₃N₄ con una periodicidad de 1×1×1, mientras que, para simular condiciones de baja cobertura, se colocó una molécula de FAL sobre una celda unitaria de h-g-C₃N₄ con una periodicidad de 2×2×1.

Para la optimización de la geometría, se establece como criterio de convergencia el que todos los componentes de la fuerza fueran inferiores a 0.01 eV/Å, y que las diferencias de energía total fueran menores que 1×10⁻⁶ eV. La molécula aislada de trans-FAL se optimizó en una celda de 20×20×20 Å. También investigamos la naturaleza de las distintas interacciones presentes en la adsorción de FAL en h-g-C₃N₄ mediante la Interacción No Covalente (NCI) (Johnson et al., 2010) empleando el código CRITIC2 (Otero-de-la-Roza et al., 2009; Otero-de-la-Roza, et al., 2014). La visualización de la estructura se realizó utilizando el software VESTA (Momma & Izumi, 2011). Todas las estructuras calculadas se incluyen en la Sección I de la información adicional.

6.2. Optimización estructural de las nanoláminas de h-g-C₃N₄ y de las moléculas de FAL.

La celda unitaria optimizada para la nanolámina h-g-C₃N₄ prístina se muestra en la Figura 6.1a. En la Tabla 6.1 se muestra el valor de la constante de red calculado en este trabajo y se contrasta con valores reportados en trabajos teóricos previos (Aspera et al., 2010; Deifallah et al., 2008; Luo et al., 2022) así como con valores de resultados experimentales obtenidos mediante difracción de rayos X (Bojdys, et al., 2008).

Tabla 6.1. Constante de red en Å resultante del proceso de optimización de la celda unitaria de h-g-C₃N₄ y comparación con resultados reportados en literatura.

Constante de red calculada (Å)	Constante de red reportada (Å) (Aspera et al., 2010)	Constante de red reportada (Å) (Deifallah et al., 2008)	Constante de red reportada (Å) (Luo et al., 2022)	Constante de red reportada (Å) (Bojdys et al., 2008)
7.11	7.1	7.11	7.05	7.3

Después de una optimización estructural completa, observamos que la nanolámina mantuvo su configuración plana inicial inalterada. Para la optimización de la molécula de FAL, esta se analizó en su configuración *trans*, puesto que ya se ha reportado en la literatura que está energéticamente favorecida en comparación con su contraparte *cis* (Rivelino, et al., 2002).

El modelo atómico de la molécula de FAL se muestra en la Figura 6.1b. Los diferentes enlaces y las distancias calculadas para la molécula de FAL ya optimizada se muestran en la Tabla 6.2, donde nuestros resultados se contrastan con datos previamente reportados (Rivelino, et al., 2002).

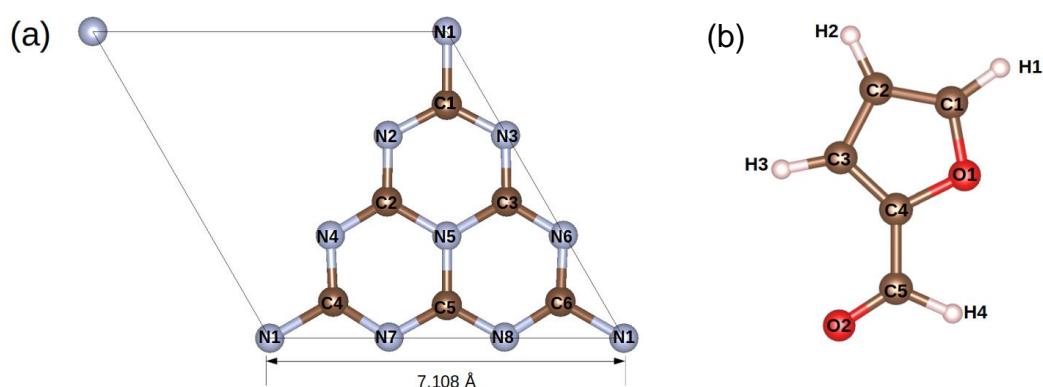


Fig. 6.1. Modelos de las estructuras relajadas de: (a) nanolámina de h-g-C₃N₄ y (b) la molécula de FAL. Las esferas azules, cafés, rojas y blancas representan átomos de nitrógeno, carbono, oxígeno e hidrógeno, respectivamente. Cada átomo está etiquetado con su símbolo atómico y un número para facilitar su identificación.

Tabla 6.2. Tipo de enlace y distancias correspondientes en Å resultantes del proceso de optimización de la molécula de FAL y comparación con resultados reportados en literatura.

Enlace	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-O1	O1-C1	C4-C5	C5-O2
Distancias obtenidas (Å)	1.37	1.42	1.38	1.38	1.36	1.45	1.23
Distancias reportadas (Å) (Rivelino et al., 2002)	1.37	1.42	1.38	1.36	1.35	1.46	1.22

6.3. Isosuperficie del potencial electrostático (EPI)

Un análisis del potencial electrostático molecular puede ser útil en el estudio de interacciones moleculares (Umar & Abdalla, 2017), en la predicción de los sitios en los que pueden ocurrir ataques electrofílicos o ataques nucleofílicos y en la predicción de la formación de clústeres moleculares (Lewis et al., 1994; Murray & Sen, 1996). Las correspondientes EPIs con isovalores de 0.5 para la nanolámina de h-g-C₃N₄ y para la molécula de FAL se muestran en la Figura 6.2. La densidad electrónica está coloreada en un código de color RGB. Las regiones de color rojo y azul representan zonas de potencial negativo y de potencial positivo respectivamente.

Para el caso de la nanolámina de h-g-C₃N₄, podemos observar que los potenciales electrostáticos más negativos se localizan sobre los átomos de N en los bordes de las unidades de heptazina. Debido a esto, las vacancias existentes entre las unidades de heptazina de la nanolámina se convierten en objetivos potenciales para sufrir ataques electrofílicos. De hecho, Aspera et al., (2010) han encontrado que las posiciones más estables sobre las que se absorben las moléculas de H₂O en las nanoláminas de h-g-C₃N₄ se localizan alrededor de la vecindad de las grandes vacancias (Aspera, et al., 2010), lo cual sugiere que la parte más reactiva de esta nanoestructura se encuentra en los bordes de su celda unitaria. Por el contrario, las zonas de potencial electrostático más positivas de la nanolámina se encuentran justo sobre los átomos de C de las unidades de heptazina, convirtiéndolos en objetivos para ataques nucleofílicos.

Para la molécula de FAL, podemos observar una zona de potencial electrostático negativo ubicada en el átomo de O de su grupo aldehído y alrededor del átomo de O de su anillo furano; también podemos observar tres regiones positivas ubicadas alrededor de los átomos de H pertenecientes a este mismo grupo. Este aspecto se observa incluso al utilizar otros modelos teóricos. Por lo tanto, y como sugieren Rivelino et al., (2002), el O en el grupo carbonilo es más propenso a formar enlaces de hidrógeno con algún solvente que el O en el anillo furano debido a la mayor carga negativa del primero.

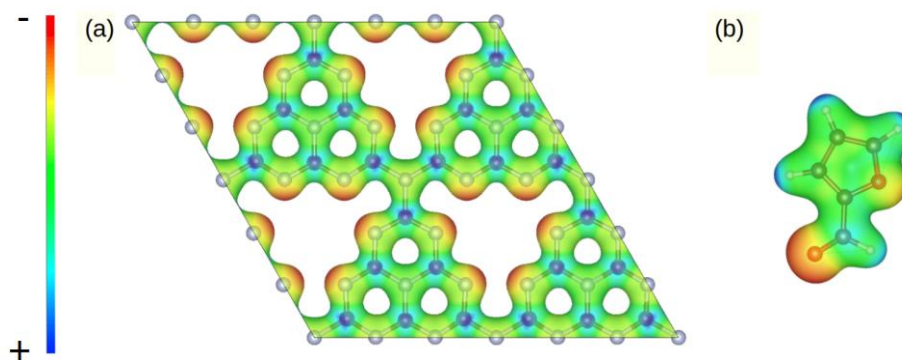


Figura 6.2. Isosuperficies del potencial electrostático (EPI) para a) nanolamina de h-g-C₃N₄ y b) molécula de FAL, con isovalor = 0.5. Los colores rojo y azul representan las zonas de potencial más negativo y positivo, respectivamente.

6.4. Adsorción de FAL en nanolaminas de h-g-C₃N₄

Para estudiar la interacción entre una molécula de FAL y una nanolamina de h-g-C₃N₄ se construyeron sistemas interactuantes con las condiciones necesarias para evaluar la posibilidad tanto de una adsorción química como de una adsorción física. En las primeras pruebas de optimización, evaluamos geometrías con distancias de separación entre las moléculas de FAL y las nanolaminas que iban desde ~ 1.2 Å (quimisorción) hasta ~ 3 Å (fisorción). Después de llevar a cabo las relajaciones estructurales correspondientes sobre todos los modelos construidos, las distancias de separación adsorbato-adsorbente en todos los sitios de adsorción probados convergieron alrededor de los ~ 2.6 Å y los ~ 3.2 Å. Posteriormente, para descartar la posible existencia de enlaces químicos que pudieran estar tras una barrera de energía, indujimos distancias de separación muy cortas entre la molécula y la nanolamina (Toth, et al., 2015). Sin embargo, todos los modelos propuestos con enlaces químicos inducidos no mostraron estabilidad y en su lugar, la molécula adoptó un estado final de fisorción. Del mismo modo, probamos diferentes configuraciones de adsorción al acercar los átomos de hidrógeno de la molécula de FAL al sustrato (ver Figura S1 en anexos), obteniendo resultados similares al caso anterior, ya que la molécula terminó adoptando un estado fisorbido. Adicionalmente, intentamos romper el enlace C=O del grupo aldehído del FAL para así inducir un enlace químico con un átomo de carbono de la nanolamina de h-g-C₃N₄ (ver Figura S2 en anexos). No obstante, después de los cálculos, el enlace inducido entre la molécula y la superficie se rompe y la molécula de FAL termina nuevamente en un estado de fisorción, demostrando así que no son

posibles enlaces químicos entre una molécula de FAL y la nanolámina de h-g-C₃N₄. Otra configuración de adsorción considera un enlace químico en el hueco entre las secciones de C₃N₄. Las energías de adsorción calculadas indicaron que, aunque aparecen enlaces químicos, esta configuración es menos estable que los estados de fisisorción (ver Figura S3 en anexos). Tomando todo esto en consideración, solo las moléculas de FAL fisisorbidas fueron analizadas y reportadas. La adsorción de moléculas de FAL en la nanolámina de h-g-C₃N₄ se evaluó considerando condiciones de alta y baja cobertura. En el primero de los casos, es decir, para condiciones de alta cobertura, el complejo FAL/h-g-C₃N₄ se construyó colocando una sola molécula de FAL en la superficie de una celda unitaria de h-g-C₃N₄ con una periodicidad 1×1×1. Para el segundo caso, en condiciones de baja cobertura, el mecanismo de adsorción se llevó a cabo colocando una molécula de FAL en una supercelda de h-g-C₃N₄ de tamaño 2×2×1.

La energía de adsorción (E_{ads}) se calculó utilizando la siguiente expresión:

$$E_{ads} = E_{h-g-C_3N_4+FAL} - (E_{h-g-C_3N_4} + E_{FAL}) \quad (6.1)$$

donde, $E_{h-g-C_3N_4+FAL}$ es la energía total del complejo formado por la h-g-C₃N₄ y la molécula de FAL, $E_{h-g-C_3N_4}$ es la energía de la monocapa y E_{FAL} es la energía de la molécula de FAL aislada.

La adsorción de la molécula FAL se evaluó considerando los 11 posibles sitios de adsorción distintos que se encuentran presentes en una celda unitaria de h-g-C₃N₄, mostrados en la Figura 6.3. El análisis de adsorción se llevó a cabo colocando la molécula FAL en los diferentes sitios de adsorción utilizando el átomo O2 como punto de referencia. Para mantener la consistencia en los cálculos, la orientación de la molécula FAL se mantuvo inalterada (es decir, no se aplicó rotación o inclinación) entre las traslaciones a través de los diferentes sitios de adsorción para el mismo modo de adsorción. Estos sitios se eligen comúnmente para estudiar la adsorción y dopaje en sistemas basados en h-g-C₃N₄, ya que se considera que son representativos de todos los escenarios posibles de adsorción y dopaje (Zhu, et al., 2017; Sun, et al., 2019).

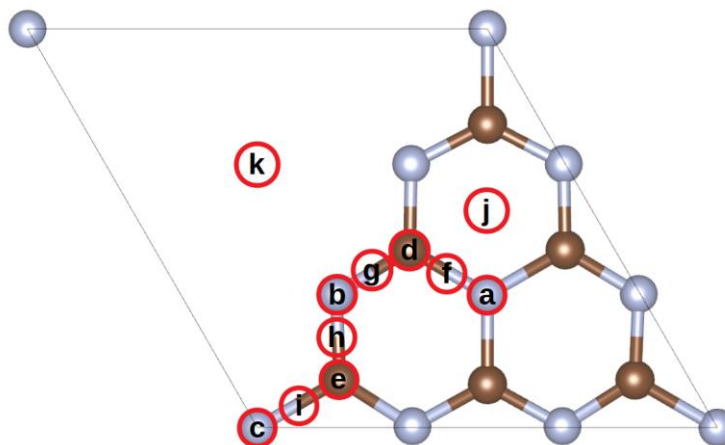


Figura 6.3. Sitios de adsorción en una nanolámina de h-g-C₃N₄, etiquetados de **a** a **k**. Los círculos rojos representan la posición relativa del átomo O₂ de la molécula FAL si se coloca sobre cada sitio.

6.4.1. Adsorción a alta cobertura

Primero se investigó la adsorción de FAL a altas coberturas. Además de los 11 sitios de adsorción diferentes, también analizamos tres orientaciones diferentes para la molécula: la orientación vertical (ver Figura 6.4a), donde la molécula de FAL se coloca perpendicular a la nanolámina h-g-C₃N₄, con el anillo furano apunta hacia arriba en la dirección z y el grupo aldehído apunta hacia la nanolámina, manteniendo el átomo de oxígeno O₂ cerca del sustrato; la orientación vertical-acostada, representada en la Figura 6.4b, es similar a la orientación vertical, la molécula FAL se coloca perpendicular al plano del sustrato, pero en este caso, la molécula está inclinada hacia un costado. Sin embargo, el átomo O₂ del grupo aldehído permanece como el átomo más cercano a la nanolámina; finalmente esta la orientación horizontal, mostrada en la Figura 6.4c, donde la molécula de FAL se coloca horizontalmente y de forma paralela al plano de la nanolámina h-g-C₃N₄.

A diferencia de las configuraciones vertical y vertical-acostada, en el modo de adsorción horizontal, todos los átomos de la molécula permanecen a la misma distancia de la monocapa. En total, se diseñaron y optimizaron 33 configuraciones de adsorción diferentes, manteniendo una distancia de separación constante $d = 3 \text{ \AA}$ entre el sitio de adsorción y el átomo de oxígeno O₂ antes de la optimización.

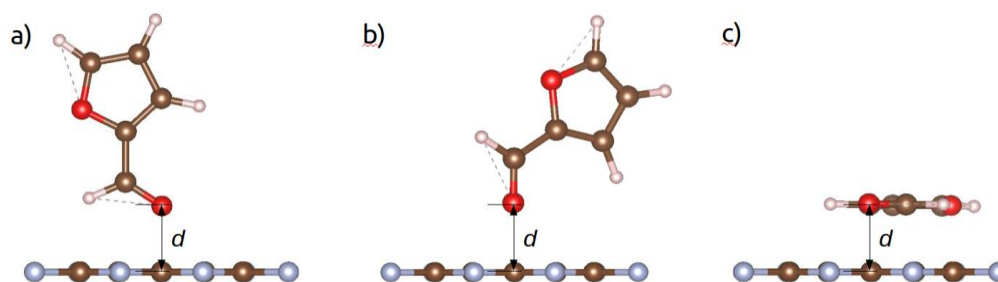


Figura 6.4. Vista lateral de las diferentes configuraciones para la adsorción de la molécula FAL en las nanoláminas de h-g-C₃N₄, denominadas como configuración (a) vertical, (b) vertical-acostada y (c) horizontal. Al construir los complejos de adsorción, se implementó una distancia de separación constante $d = 3 \text{ \AA}$.

Las energías de adsorción para cada uno de estos modos de adsorción se calcularon utilizando la ecuación (6.1). Las E_{ads} obtenidas para los 33 complejos de adsorción diferentes se encuentran resumidas en la Figura 6.5. En todos los casos, obtenemos valores negativos, lo que significa que la adsorción es un proceso exotérmico. En altas coberturas, las configuraciones más estables provienen del modo horizontal, siendo el sitio de adsorción h la única excepción, en la cual el modo de adsorción vertical-acostado resulta ser energéticamente más favorable con una energía de adsorción de -0.60 eV en comparación con los -0.57 eV de la configuración horizontal. Estos resultados obtenidos concuerdan con lo reportado en la literatura, donde se evaluó el mecanismo de adsorción de la molécula de FAL sobre las superficies de Pt(111) (Taylor, et al., 2017) y Pd(111) (Vorotnikov, et al., 2012) y se encontró que el anillo furano permanece paralelo a dichas superficies durante todo el proceso de adsorción.

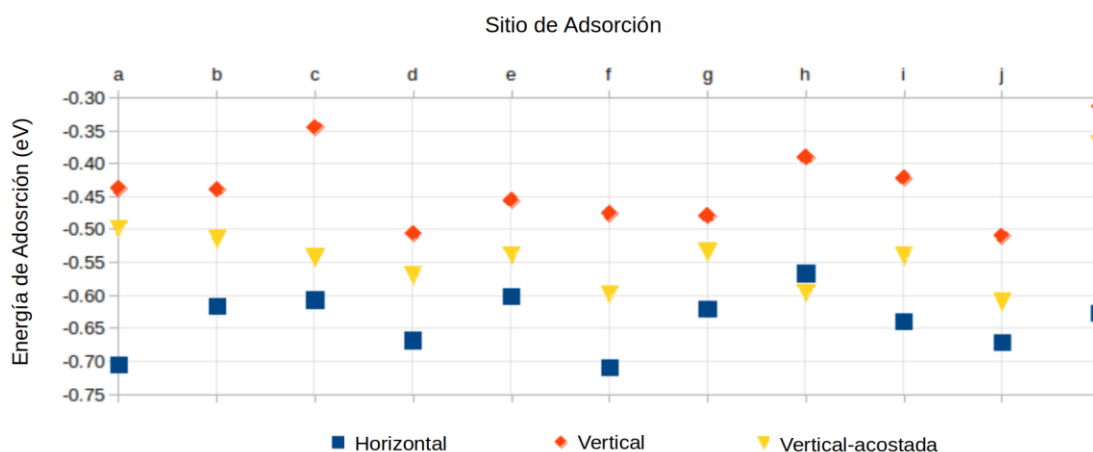


Figura 6.5. Energías de adsorción para los 11 sitios de adsorción y las tres orientaciones diferentes de FAL a altas coberturas.

De acuerdo con los cálculos, la adsorción en el sitio *f* es la configuración más favorable con una energía de adsorción $E_{ads} = -0.71$ eV (ver Figura 6.6). Una vez que la molécula interactúa con la superficie, se puede observar una notable distorsión en la estructura planar de la nanolámina. También podemos notar que la molécula de FAL adquirió una posición ligeramente inclinada. El átomo O2 de la molécula de FAL se colocó cerca del átomo C2. Sin embargo, la corrugación de la nanolámina acercó el átomo de nitrógeno N5 al átomo O2 del FAL, pasando de una distancia inicial de 3.06 Å a una distancia de separación final de 2.91 Å. En comparación, la distancia de separación entre el anillo furano de la molécula FAL y la nanolámina creció hasta un máximo de 3.36 Å entre el átomo de carbono C1 de la molécula de FAL y el átomo de nitrógeno N8 de la celda unitaria adyacente de la monocapa. Para analizar la posibilidad de transferencia de carga entre la molécula de FAL y la nanolámina de h-g-C₃N₄, calculamos las cargas de Bader (Bader, 1994; Tang et al., 2009) para la configuración de adsorción más estable en alta cobertura (ver Figura S4 en anexos). Sin embargo, observamos que no existe transferencia de carga durante la adsorción, confirmando que solo fuerzas débiles dominan esta interacción.

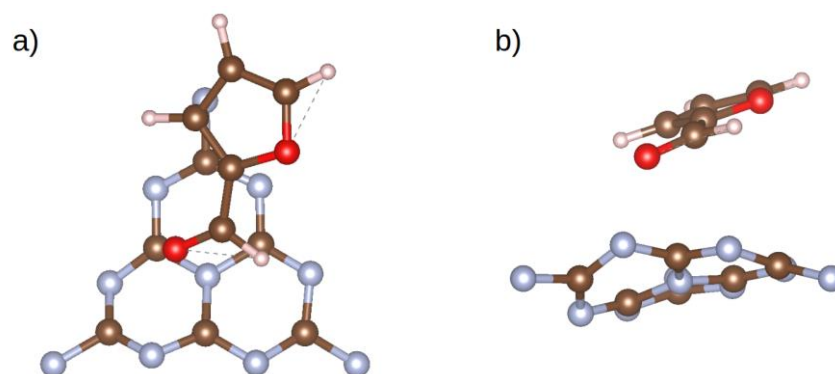


Figura 6.6. a) Vista superior y b) vista lateral del sistema relajado FAL/h-g-C₃N₄ en alta cobertura. Con $E_{ads} = -0.71$ eV, se obtuvo la configuración de adsorción más favorable al optimizar el sitio de adsorción *f*.

Nuestros resultados también muestran que el segundo sitio de adsorción más favorable, es decir, el sitio de adsorción *a*, proporciona energías de adsorción similares (-0.70 eV) al caso anterior. El complejo de adsorción FAL/h-g-C₃N₄ para este caso, antes y después del proceso de relajación, se representa en la Figura 6.7a y en la Figura 6.7b, respectivamente.

Podemos observar que la molécula de FAL se desplazó hacia la derecha de su ubicación inicial, adquiriendo una posición ligeramente inclinada similar al caso anterior. La distancia entre los átomos O2 y N5 experimenta una reducción de 3 Å a 2.86 Å. Aquí, también se observó una notable corrugación de la nanolámina h-g-C₃N₄, atribuida a la interacción efectiva entre la molécula de FAL y la nanolámina.

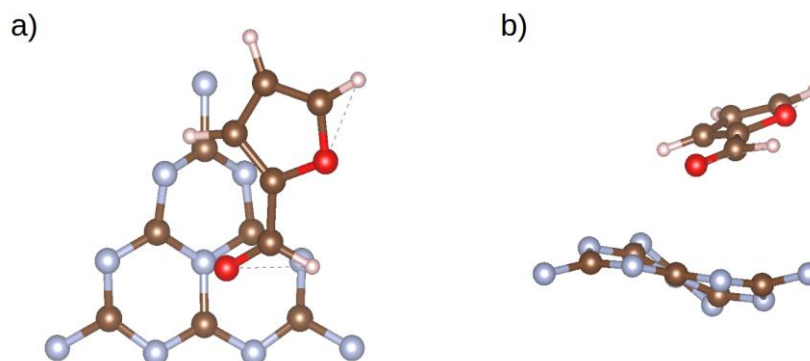


Figura 6.7. a) Vista superior y b) vista lateral del sistema relajado FAL/h-g-C₃N₄ en altas coberturas. Con $E_{ads} = -0.70$ eV, esta es la segunda configuración de adsorción más favorable, obtenida mediante la optimización del sitio de adsorción a.

6.4.2 Adsorción a baja cobertura

Dado que el tamaño de la molécula FAL es relativamente grande en comparación con la celda unitaria de h-g-C₃N₄, se espera que la interacción entre las moléculas FAL vecinas pueda desempeñar un papel importante en el proceso de adsorción a altas coberturas. Para estimar el efecto de esta proximidad entre las moléculas FAL adsorbidas, también se investigó la interacción entre las moléculas FAL y las nanolaminas de h-g-C₃N₄ a bajas coberturas. Se analizó la adsorción de la molécula FAL utilizando los mismos sitios de adsorción (ver Fig. 6.3) utilizados para el estudio a alta cobertura. No obstante, solo se analizó el modo de adsorción horizontal ya que resultó ser el más estable entre los tres modos de adsorción evaluados en el caso anterior.

Las energías de adsorción para altas y bajas coberturas se encuentran resumidas en la Figura 6.8. Se puede observar claramente que la adsorción a bajas coberturas es energéticamente más favorable en todos los casos. Sin embargo, la configuración más estable difiere de la de alta cobertura. Aquí, iniciar la optimización en

el sitio de adsorción e (parte superior del átomo C4) proporciona los valores más bajos de energía con $E_{ads} = -1.88$ eV, de igual manera, se observa una notable corrugación en las nanoláminas de h-g- C_3N_4 como resultado de la interacción. A diferencia del caso de alta cobertura, la molécula permanece paralela a la nanolámina y solo se observa un desplazamiento ligeramente perceptible (ver Figura 6.9). Esto sugiere que los efectos estéricos entre las moléculas vecinas tienen un efecto importante en la interacción entre la molécula y la superficie.

Estos resultados están en acuerdo con lo demostrado por Taylor et al. (2017), quienes encontraron que, sobre una superficie de Pt (111), las moléculas de FAL se adsorben en una configuración plana a bajas coberturas, sin embargo, a altas coberturas, las moléculas adoptan una geometría inclinada. Notaron que este cambio en la geometría de adsorción se debe a la maximización del número de moléculas que están en contacto con la superficie del adsorbato, al igual que como se puede ver claramente en los resultados aquí obtenidos.

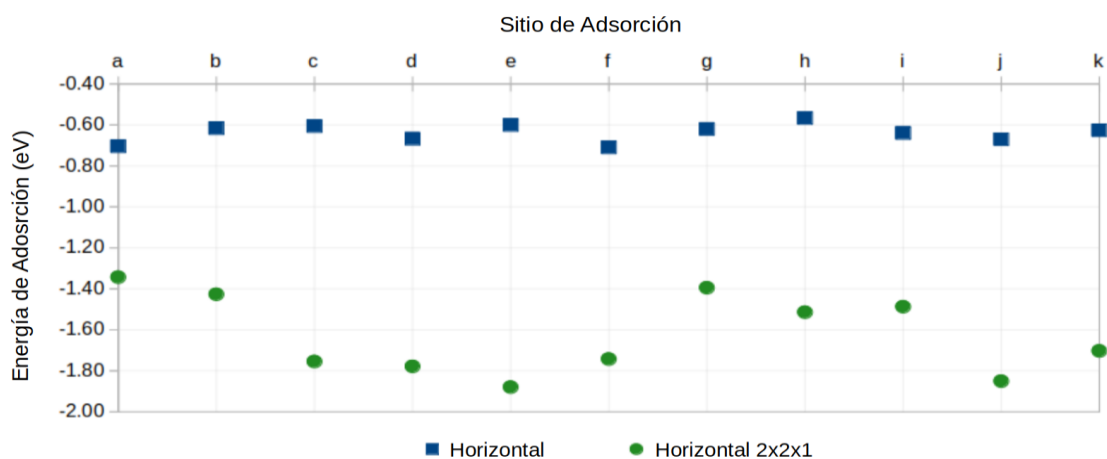


Figura 6.8. Energías de adsorción calculadas para los 11 sitios de adsorción a bajas y altas coberturas. Los cuadrados azules y los círculos verdes corresponden a altas y bajas coberturas, respectivamente.

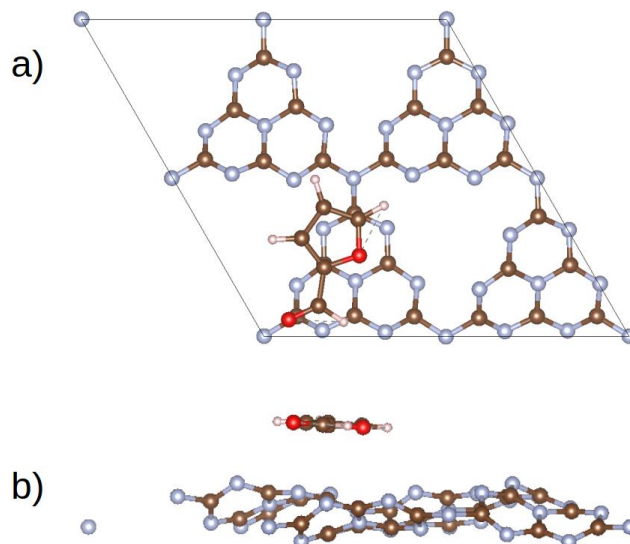


Figura 6.9. a) Vista superior y b) vista lateral del sistema relajado FAL/h-g-C₃N₄ a bajas coberturas. Con $E_{ads} = -1.88$ eV, esta es la configuración de adsorción más favorable, obtenida al iniciar el proceso de optimización en el sitio e.

6.5. Análisis de Interacciones No Covalentes

Realizamos un estudio de Interacciones No Covalentes (NCI) para obtener información sobre las interacciones involucradas en la adsorción de las moléculas de FAL en h-g-C₃N₄ a altas y bajas coberturas. La isosuperficie de s (con $s=0.5$ u.a.) y su correspondiente gráfico s vs $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ para la configuración de adsorción más estable de FAL sobre h-g-C₃N₄ a altas coberturas se muestra en la Figura 6.10. Las isosuperficies están coloreadas en el esquema RGB. Los colores azul, rojo y verde representan interacciones atractivas, repulsivas e interacciones vdW respectivamente.

La Figura 6.10a muestra la interacción entre la molécula de FAL y la nanolámina; podemos observar que el oxígeno del grupo aldehído sufre una interacción atractiva con el átomo N5 de la monocapa. También, alrededor de la interacción atractiva, observamos una región repulsiva; esta es la razón por la que la molécula se mueve desde su posición inicial hacia una posición final cerca del átomo de N; de manera similar, los átomos C1 y C3 presentes en el grupo furano experimentan una interacción atractiva con los átomos N8 y N1 de la monocapa de h-g-C₃N₄. Por otro lado, el átomo

H3 experimenta una interacción repulsiva con el átomo N9. Además, una gran región entre la molécula y la superficie está gobernada por fuerzas vdW.

Para dilucidar la naturaleza de estas interacciones, elaboramos su correspondiente gráfico s vs. $sign(\lambda_2)\rho$ en la Figura 6.10c. Dado que estamos interesados en las interacciones NCI, nos centramos en la zona de bajo s y bajo ρ . Los puntos rojos en el gráfico corresponden a la interacción entre la superficie del adsorbente y el grupo aldehído, donde el pico agudo en -0.01 corrobora la interacción atractiva entre el O y el N, el pico alrededor de 0.01 corresponde a la región repulsiva que rodea a la zona atractiva y los picos cerca de cero muestran las interacciones vdW. Los puntos azules muestran la interacción entre el grupo furano y la superficie. En este caso, el pico agudo en -0.005 denota la interacción atractiva entre un C del grupo furano y el N de la superficie. Además, los picos cerca de cero sugieren interacciones vdW entre el anillo y la monocapa.

También se investigaron las interacciones entre moléculas vecinas. La Figura 6.10b muestra la isosuperficie ($s=0.5$ u.a.) de esta interacción. Aquí podemos notar una interacción repulsiva entre los grupos aldehído y furano de moléculas vecinas, entre otras interacciones débiles; esta repulsión es el origen de la posición ligeramente inclinada. Adicionalmente, debido a las condiciones de alta cobertura, las moléculas individuales de FAL parecen estar autoensamblándose. Taylor y colaboradores (2017) propusieron que este comportamiento de autoensamblaje es impulsado por una unión débil entre los hidrógenos aromáticos del anillo furano y el oxígeno del carbonilo del grupo aldehído del FAL. Estas interacciones se corroboran en la Figura 6.10c, donde la superficie verde muestra un pico en 0.01, sugiriendo la interacción repulsiva entre moléculas vecinas y, alrededor de cero, podemos observar interacciones vdW débiles entre ellas.

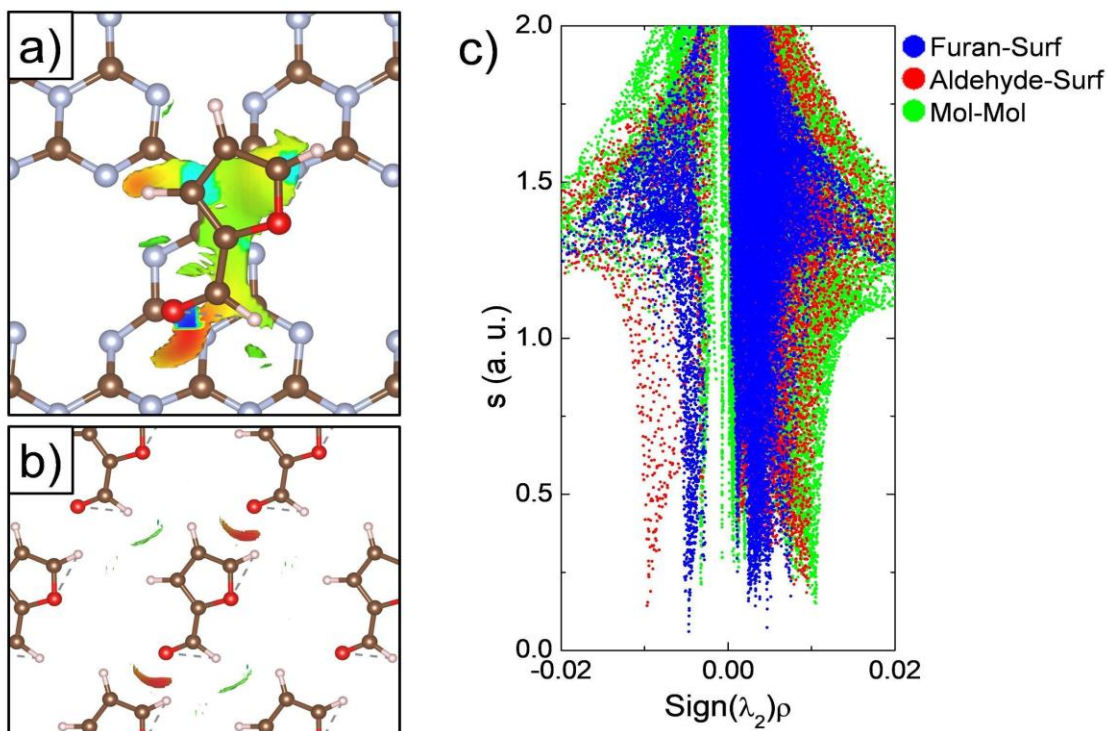


Figura 6.10. Isosuperficie de Interacciones No Covalentes ($s=0.5$ u.a.) para a) interacciones FAL/h-g-C₃N₄ y b) interacciones entre moléculas vecinas en condiciones de alta cobertura. Los colores azul, rojo y verde de las isosuperficies representan interacciones atractivas, repulsivas e interacciones vdW. c) Gráfico de gradiente de densidad reducida s vs $sign(\lambda_2)\rho$ para la correspondiente NCI.

Las interacciones NCI para la configuración más estable en condiciones de baja cobertura se representan en la Figura 6.11. Se observa que el átomo de C del grupo aldehído está interactuando de manera atractiva con el átomo de nitrógeno N7 de la nanolámina, sin interacciones repulsivas y con ligeras interacciones vdW (ver Figura 6.11a). También podemos observar que el grupo furano está interactuando con la superficie principalmente a través de fuerzas vdW, sin interacciones repulsivas o atractivas, excepto para los átomos de carbono C2 e hidrógeno H2 que experimentan fuerzas repulsivas y atractivas, respectivamente, con el átomo de nitrógeno N8 de la superficie. Vale la pena mencionar que la molécula no está interactuando con unidades de h-g-C₃N₄ vecinas debido a la baja cobertura, ya que no se observa la interacción entre moléculas cercanas. En la Figura 6.11b, se corroboran nuestros hallazgos. El pico rojo en -0.008 confirma la interacción atractiva entre el grupo aldehído y la superficie. Los picos azules en -0.01 y 0.01 corresponden a las interacciones atractivas y negativas de los átomos H2 y C2 con la superficie. Las zonas azules cerca de cero muestran la interacción vdW entre la molécula y la nanolámina.

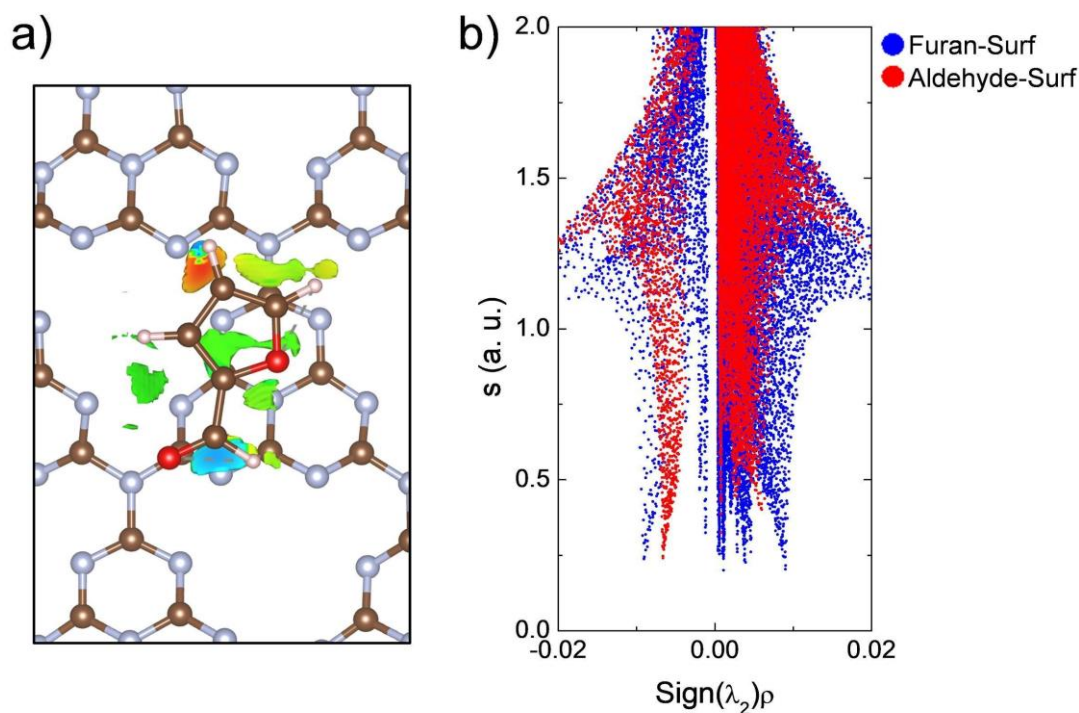


Figura 6.11. a) Isosuperficie de Interacciones NCI ($s=0.5$ a. u.) para las interacciones FAL/h-g- C_3N_4 en condiciones de baja cobertura y su correspondiente gráfico (b) s vs. $\text{sign}(\lambda_2)\rho$.

El análisis NCI muestra que, en altas coberturas, se generan grandes regiones de interacciones repulsivas entre la molécula y la superficie. Además de eso, los efectos estéricos que se generan entre las moléculas de FAL vecinas también son repulsivos. Este tipo de interacción da lugar a la posición ligeramente inclinada de las moléculas. Por otro lado, el análisis NCI muestra una clara disminución en las interacciones repulsivas en las coberturas bajas debido a la desaparición de los efectos estéricos, favoreciendo así la disminución en las energías de adsorción. Los resultados obtenidos en nuestro estudio concuerdan con los datos experimentales reportados por Chen et al. (2016). Ellos encontraron que el proceso de hidrogenación de FAL en presencia de nanoláminas de h-g- C_3N_4 puras no procederá a menos que esta última esté acoplada con un cocatalizador adecuado. Atribuimos esto al hecho de que no hay un escenario que permita la formación de enlaces químicos entre FAL y las nanoláminas de h-g- C_3N_4 puras que habilite la hidrogenación adecuada del grupo carbonilo de las moléculas FAL. Sin embargo, aunque el h-g- C_3N_4 no participa activamente en el proceso de hidrogenación de FAL, puede acelerar la difusión de las moléculas a través de las nanoláminas hacia el cocatalizador activo debido a la naturaleza débil de las fuerzas interactivas entre el adsorbato y el adsorbente.

Capítulo 7. Conclusión general

La adsorción de moléculas de FAL sobre las nanoláminas de h-g-C₃N₄ a altas y bajas coberturas fue investigada a través de cálculos computacionales de primeros principios basados en DFT. La adsorción del FAL sobre las nanoláminas se llevó a cabo considerando 11 sitios de adsorción representativos y tres orientaciones diferentes para la molécula, nombradas como orientación vertical, vertical acostada y horizontal. Los resultados obtenidos mostraron que una orientación horizontal o paralela entre la molécula y la nanolámina es la configuración energéticamente más favorable, ya que aparece una mayor área de interacción entre adsorbente y adsorbato. Además, en todos los casos, se observó una corrugación de la monocapa, ocasionada por las fuerzas de atracción-repulsión producto de la interacción efectiva entre la nanolámina y el FAL.

A altas coberturas, el sitio de adsorción *f*, que se ubica sobre el enlace formado por el átomo central N5 y el carbono C2, proporciona los valores más bajos de energía de adsorción con $E_{ads} = -0.71$ eV, mientras que, para el caso de baja cobertura, el sitio de adsorción *e*, ubicado directamente sobre el átomo de carbono C4, proporciona los valores más bajos de energía de adsorción con $E_{ads} = -1.88$ eV. Es claro que las bajas coberturas proporcionan los valores de energía más bajos y esta estabilidad se atribuye a la ausencia de interacción entre moléculas adsorbidas, puesto que, en altas coberturas, el mapeo NCI muestra interacciones estéricas entre moléculas vecinas, siendo la repulsión entre los grupos aldehído y furano la interacción más prominente. Esta interacción es también la causa de la posición ligeramente inclinada que adoptan las moléculas de furfural una vez optimizada la estructura. A su vez, encontramos también que la interacción principal entre las moléculas y la superficie proviene de fuerzas vdW débiles.

Por otro lado, a bajas coberturas, los efectos estéricos entre moléculas vecinas desaparecen debido a su distancia de separación relativamente grande. Como consecuencia, la posición inicial de las moléculas de FAL permanece casi inalterada y se mantiene completamente paralela a la superficie. De igual manera, las regiones repulsivas entre la superficie y la molécula se vieron reducidas, favoreciendo así las interacciones vdW y con ello, las energías de adsorción.

En conclusión, las interacciones no enlazantes desempeñan el papel más importante en el proceso de adsorción de moléculas de FAL sobre nanoláminas de h-g-C₃N₄. Estos efectos estéricos son cruciales para la adsorción, ya que disminuyen los valores de energía. Por lo tanto, si se busca generar una mayor interacción entre las moléculas y las nanoláminas, es necesario considerar bajas coberturas/concentraciones de FAL. Por otro lado, la naturaleza débil de estas interacciones entre el adsorbato y la superficie es un elemento clave en la velocidad de la reacción, pues favorece la difusión de los adsorbatos y, en consecuencia, las interacciones catalíticas.

Referencias Bibliográficas

- Alotaibi, M. T. (2020). Noncovalent interaction stabilizes the 2, 4-Dinitrophenylhydrazone Derivatives over g-C₃N₄ surface to enhance optical properties: synthesis, characterization, and DFT investigation. *Journal of Molecular Structure*, 1214, 128192.
- Aspera, S. M., David, M., & Kasai, H. (2010). First-principles study of the adsorption of water on tri-s-triazine-based graphitic carbon nitride. *Japanese Journal of Applied Physics*, 49(11R), 115703.
- Atkins, P., De Paula, J., & Keeler, J. (2018). *Atkins' Physical Chemistry*-Oxford University Press
- Bader, R. F. W. (1994). *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. Oxford UK: Oxford University Press.
- Bechstedt, F. (2012). *Principles of surface physics*. Springer Science & Business Media.
- Blöchl, P. E. (1994). Projector augmented-wave method. *Physical review B*, 50(24), 17953.
- Bojdys, M. J., Müller, J. O., Antonietti, M., & Thomas, A. (2008). Ionothermal synthesis of crystalline, condensed, graphitic carbon nitride. *Chemistry—A European Journal*, 14(27), 8177-8182.
- Cao, S., & Yu, J. (2014). g-C₃N₄-based photocatalysts for hydrogen generation. *The journal of physical chemistry letters*, 5(12), 2101-2107.
- Capelle, K. (2006). A bird's-eye view of density-functional theory. *Brazilian journal of physics*, 36, 1318-1343.
- Chen, X., Zhang, L., Zhang, B., Guo, X., & Mu, X. (2016). Highly selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Pt nanoparticles supported on g-C₃N₄ nanosheets catalysts in water. *Scientific reports*, 6(1), 28558.
- Chen, Z., Zhao, J., Cabrera, C. R., & Chen, Z. (2019). Computational screening of efficient single-atom catalysts based on graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) for nitrogen electroreduction. *Small Methods*, 3(6), 1800368.
- Chheda, J. N., Huber, G. W., & Dumesic, J. A. (2007). Liquid-phase catalytic processing of biomass-derived oxygenated hydrocarbons to fuels and chemicals. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(38), 7164-7183.

- Corma, A., Iborra, S., & Velty, A. (2007). Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals. *Chemical reviews*, 107(6), 2411-2502.
- Datta, K. K. R., Reddy, B. S., Ariga, K., & Vinu, A. (2010). Gold nanoparticles embedded in a mesoporous carbon nitride stabilizer for highly efficient three-component coupling reaction. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(34), 5961-5965.
- Deifallah, M., McMillan, P. F., & Corà, F. (2008). Electronic and structural properties of two-dimensional carbon nitride graphenes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(14), 5447-5453.
- Ding, X., Li, Y., Zhao, J., Zhu, Y., Li, Y., Deng, W., & Wang, C. (2015). Enhanced photocatalytic H₂ evolution over CdS/Au/g-C₃N₄ composite photocatalyst under visible-light irradiation. *APL Materials*, 3(10).
- Dąbrowski, A. (2001). Adsorption—from theory to practice. *Advances in colloid and interface science*, 93(1-3), 135-224.
- Elliott, D. C., & Hart, T. R. (2009). Catalytic hydroprocessing of chemical models for bio-oil. *Energy & Fuels*, 23(2), 631-637.
- Gong, Y., Li, M., Li, H., & Wang, Y. (2015). Graphitic carbon nitride polymers: promising catalysts or catalyst supports for heterogeneous oxidation and hydrogenation. *Green Chemistry*, 17(2), 715-736.
- Gong, Y., Zhang, P., Xu, X., Li, Y., Li, H., & Wang, Y. (2013). A novel catalyst Pd@ompg-C₃N₄ for highly chemoselective hydrogenation of quinoline under mild conditions. *Journal of catalysis*, 297, 272-280.
- Grimme, S. (2011). Density functional theory with London dispersion corrections. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 1(2), 211-228.
- Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S., & Krieg, H. (2010). A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *The Journal of chemical physics*, 132(15).
- Gross, A. (2009). Theoretical Surface Science A Microscopic Perspective Introduction. *Theoretical surface science: a microscopic perspective*, 1-4.
- Huber, G. W., Chhedra, J. N., Barrett, C. J., & Dumesic, J. A. (2005). Production of liquid alkanes by aqueous-phase processing of biomass-derived carbohydrates. *Science*, 308(5727), 1446-1450.
- Ismael, M., & Wu, Y. (2019). A mini-review on the synthesis and structural modification of gC₃N₄-based materials, and their applications in solar energy conversion and environmental remediation. *Sustainable Energy & Fuels*, 3(11), 2907-2925.

- Johnson, E. R., Keinan, S., Mori-Sánchez, P., Contreras-García, J., Cohen, A. J., & Yang, W. (2010). Revealing noncovalent interactions. *Journal of the American Chemical Society*, *132*(18), 6498-6506.
- Kresse, G., & Furthmüller, J. (1996a). Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational materials science*, *6*(1), 15-50.
- Kresse, G., & Furthmüller, J. (1996b). Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical review B*, *54*(16), 11169.
- Kresse, G., & Hafner, J. (1993). Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Physical review B*, *47*(1), 558.
- Kresse, G., & Joubert, D. (1999). From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical review b*, *59*(3), 1758.
- Kumar, S., Karthikeyan, S., & Lee, A. F. (2018). g-C₃N₄-based nanomaterials for visible light-driven photocatalysis. *Catalysts*, *8*(2), 74.
- Kurth, S., Marques, M. A. L. & Gross, E. K. U. (2005). Encyclopedia of Condensed Matter Physics || Density-Functional Theory. 395–402.
- Lakhi, K. S., Cha, W. S., Joseph, S., Wood, B. J., Aldeyab, S. S., Lawrence, G., ... & Vinu, A. (2015). Cage type mesoporous carbon nitride with large mesopores for CO₂ capture. *Catalysis Today*, *243*, 209-217.
- Lam, S. M., Sin, J. C., & Mohamed, A. R. (2016). A review on photocatalytic application of g-C₃N₄/semiconductor (CNS) nanocomposites towards the erasure of dyeing wastewater. *Materials Science in Semiconductor Processing*, *47*, 62-84.
- Lewis, D. F. V., Ioannides, C., & Parke, D. V. (1994). Interaction of a series of nitriles with the alcohol-inducible isoform of P450: Computer analysis of structure—activity relationships. *Xenobiotica*, *24*(5), 401-408
- Li, J., Shen, B., Hong, Z., Lin, B., Gao, B., & Chen, Y. (2012). A facile approach to synthesize novel oxygen-doped g-C₃N₄ with superior visible-light photoreactivity. *Chemical communications*, *48*(98), 12017-12019.
- Li, X. H., Wang, X., & Antonietti, M. (2012). Mesoporous gC₃N₄ nanorods as multifunctional supports of ultrafine metal nanoparticles: hydrogen generation from water and reduction of nitrophenol with tandem catalysis in one step. *Chemical Science*, *3*(6), 2170-2174.
- Li, Y., Gong, Y., Xu, X., Zhang, P., Li, H., & Wang, Y. (2012). A practical and benign synthesis of amines through Pd@ mpg-C₃N₄ catalyzed reduction of nitriles. *Catalysis Communications*, *28*, 9-12.

- Li, Y., Zhang, C., Shuai, D., Naraginti, S., Wang, D., & Zhang, W. (2016). Visible-light-driven photocatalytic inactivation of MS2 by metal-free g-C₃N₄: Virucidal performance and mechanism. *Water Research*, *106*, 249-258.
- Liu, B., Cheng, L., Curtiss, L., & Greeley, J. (2014). Effects of van der Waals density functional corrections on trends in furfural adsorption and hydrogenation on close-packed transition metal surfaces. *Surface science*, *622*, 51-59.
- Luo, B., Liu, G., & Wang, L. (2016). Recent advances in 2D materials for photocatalysis. *Nanoscale*, *8*(13), 6904-6920.
- Luo, H., Li, H., & Zhuang, L. (2001). Furfural hydrogenation to furfuryl alcohol over a novel Ni–Co–B amorphous alloy catalyst. *Chemistry letters*, *30*(5), 404-405.
- Luo, S., Zhou, Q., Xue, W., & Liao, N. (2022). Effect of Pt doping on sensing performance of g-C₃N₄ for detecting hydrogen gas: A DFT study. *Vacuum*, *200*, 111014.
- Majdoub, M., Anfar, Z., & Amedlous, A. (2020). Emerging chemical functionalization of g-C₃N₄: covalent/noncovalent modifications and applications. *ACS nano*, *14*(10), 12390-12469.
- Merlo, A. B., Vetere, V., Ruggera, J. F., & Casella, M. L. (2009). Bimetallic PtSn catalyst for the selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol in liquid-phase. *Catalysis Communications*, *10*(13), 1665-1669.
- Moellmann, J., & Grimme, S. (2014). DFT-D3 study of some molecular crystals. *The Journal of Physical Chemistry C*, *118*(14), 7615-7621.
- Momma, K., & Izumi, F. (2011). VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of applied crystallography*, *44*(6), 1272-1276.
- Monkhorst, H. J., & Pack, J. D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical review B*, *13*(12), 5188.
- Murray, J. S., & Sen, K. (Eds.). (1996). *Molecular electrostatic potentials: concepts and applications*.
- Nagaraja, B. M., Padmasri, A. H., Raju, B. D., & Rao, K. R. (2007). Vapor phase selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Cu–MgO coprecipitated catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, *265*(1-2), 90-97.
- Niu, P., Zhang, L., Liu, G., & Cheng, H. M. (2012). Graphene-like carbon nitride nanosheets for improved photocatalytic activities. *Advanced Functional Materials*, *22*(22), 4763-4770.

- Ong, W. J., Tan, L. L., Ng, Y. H., Yong, S. T., & Chai, S. P. (2016). Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation: are we a step closer to achieving sustainability?. *Chemical reviews*, 116(12), 7159-7329.
- Otero-de-la-Roza, A., Blanco, M. A., Pendás, A. M., & Luaña, V. (2009). Critic: a new program for the topological analysis of solid-state electron densities. *Computer Physics Communications*, 180(1), 157-166.
- Otero-de-la-Roza, A., Johnson, E. R., & Luaña, V. (2014). Critic2: A program for real-space analysis of quantum chemical interactions in solids. *Computer Physics Communications*, 185(3), 1007-1018.
- Oura, K., Lifshits, V. G., Saranin, A. A., Zotov, A. V., & Katayama, M. (2013). *Surface science: an introduction*. Springer Science & Business Media.
- Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865.
- Rao, R., Dandekar, A., Baker, R. T. K., & Vannice, M. A. (1997). Properties of copper chromite catalysts in hydrogenation reactions. *Journal of Catalysis*, 171(2), 406-419.
- Reddy, B. M., Reddy, G. K., Rao, K. N., Khan, A., & Ganesh, I. (2007). Silica supported transition metal-based bimetallic catalysts for vapour phase selective hydrogenation of furfuraldehyde. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 265(1-2), 276-282.
- Rivelino, R., Coutinho, K., & Canuto, S. (2002). A Monte Carlo-quantum mechanics study of the solvent-induced spectral shift and the specific role of hydrogen bonds in the conformational equilibrium of furfural in water. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(47), 12317-12322.
- Sehnert, J., Baerwinkel, K., & Senker, J. (2007). Ab initio calculation of solid-state NMR spectra for different triazine and heptazine based structure proposals of g-C₃N₄. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111(36), 10671-10680.
- Sharma, R. V., Das, U., Sammynaiken, R., & Dalai, A. K. (2013). Liquid phase chemo-selective catalytic hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol. *Applied Catalysis A: General*, 454, 127-136.
- Sitthisa, S., An, W., & Resasco, D. E. (2011). Selective conversion of furfural to methylfuran over silica-supported NiFe bimetallic catalysts. *Journal of catalysis*, 284(1), 90-101.
- Sun, B., Liang, H., Che, D., Liu, H., & Guo, S. (2019). Mechanistic investigation of CO generation by pyrolysis of furan and its main derivatives. *RSC advances*, 9(16), 9099-9105.

- Tang, W., Sanville, E., & Henkelman, G. (2009). A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(8), 084204.
- Tang, H., & Tao, J. (2019). Long-range dispersion-corrected density functional for noncovalent interactions. *International Journal of Modern Physics B*, 33(26), 1950300.
- Taylor, M. J., Jiang, L., Reichert, J., Papageorgiou, A. C., Beaumont, S. K., Wilson, K., ... & Kyriakou, G. (2017). Catalytic hydrogenation and hydrodeoxygenation of furfural over Pt (111): A model system for the rational design and operation of practical biomass conversion catalysts. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(15), 8490-8497.
- Tian, J., Liu, Q., Ge, C., Xing, Z., Asiri, A. M., Al-Youbi, A. O., & Sun, X. (2013). Ultrathin graphitic carbon nitride nanosheets: a low-cost, green, and highly efficient electrocatalyst toward the reduction of hydrogen peroxide and its glucose biosensing application. *Nanoscale*, 5(19), 8921-8924.
- Tong, T., Zhu, B., Jiang, C., Cheng, B., & Yu, J. (2018). Mechanistic insight into the enhanced photocatalytic activity of single-atom Pt, Pd or Au-embedded g-C₃N₄. *Applied Surface Science*, 433, 1175-1183.
- Toth, M., Lobo, C., Friedli, V., Szkudlarek, A., & Utke, I. (2015). Continuum models of focused electron beam induced processing. *Beilstein journal of nanotechnology*, 6(1), 1518-1540.
- Umar, Y., & Abdalla, S. (2017). DFT study of the molecular structure, conformational preference, HOMO, LUMO, and vibrational analysis of 2-, and 3-furoyl chloride. *Journal of Solution Chemistry*, 46, 741-758.
- Vaidya, P. D., & Mahajani, V. V. (2003). Kinetics of liquid-phase hydrogenation of furfuraldehyde to furfuryl alcohol over a Pt/C catalyst. *Industrial & engineering chemistry research*, 42(17), 3881-3885.
- Villaverde, M. M., Bertero, N. M., Garetto, T. F., & Marchi, A. J. (2013). Selective liquid-phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Cu-based catalysts. *Catalysis today*, 213, 87-92.
- Vorotnikov, V., Mpourmpakis, G., & Vlachos, D. G. (2012). DFT study of furfural conversion to furan, furfuryl alcohol, and 2-methylfuran on Pd (111). *Acs Catalysis*, 2(12), 2496-2504.
- Wang, X., Maeda, K., Thomas, A., Takanabe, K., Xin, G., Carlsson, J. M., ... & Antonietti, M. (2009). A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light. *Nature materials*, 8(1), 76-80.

- Wang, Y., Yao, J., Li, H., Su, D., & Antonietti, M. (2011). Highly selective hydrogenation of phenol and derivatives over a Pd@ carbon nitride catalyst in aqueous media. *Journal of the American Chemical Society*, 133(8), 2362-2365.
- Wei, S., Cui, H., Wang, J., Zhuo, S., Yi, W., Wang, L., & Li, Z. (2011). Preparation and activity evaluation of NiMoB/ γ -Al₂O₃ catalyst by liquid-phase furfural hydrogenation. *Particuology*, 9(1), 69-74.
- Wen, J., Xie, J., Chen, X., & Li, X. (2017). A review on g-C₃N₄-based photocatalysts. *Applied surface science*, 391, 72-123.
- Xu, Y., & Gao, S. P. (2012). Band gap of C₃N₄ in the GW approximation. *International journal of hydrogen energy*, 37(15), 11072-11080.
- Yan, K., Jarvis, C., Lafleur, T., Qiao, Y., & Xie, X. (2013). Novel synthesis of Pd nanoparticles for hydrogenation of biomass-derived platform chemicals showing enhanced catalytic performance. *RSC advances*, 3(48), 25865-25871.
- Yang, Y., Chen, J., Mao, Z., An, N., Wang, D., & Fahlman, B. D. (2017). Ultrathin gC₃N₄ nanosheets with an extended visible-light-responsive range for significant enhancement of photocatalysis. *RSC advances*, 7(4), 2333-2341.
- Ye, S., Wang, R., Wu, M. Z., & Yuan, Y. P. (2015). A review on g-C₃N₄ for photocatalytic water splitting and CO₂ reduction. *Applied Surface Science*, 358, 15-27.
- Yuan, Y., Sun, C., Tang, X., Cheng, C., Mombaerts, L., Wang, M., ... & Yan, L. (2022). Development and validation of a prognostic risk score system for COVID-19 inpatients: a multi-center retrospective study in China. *Engineering*, 8, 116-121.
- Zamaraev, K. I. I., & Thomas, J. M. (Eds.). (1992). *Perspectives in Catalysis: A'chemistry for the 21st Century'Monograph*. Blackwell Scientific Publications.
- Zhang, H., Wu, W., Li, Y., Wang, Y., Zhang, C., Zhang, W., ... & Niu, L. (2019). Enhanced photocatalytic degradation of ciprofloxacin using novel C-dot@ Nitrogen deficient g-C₃N₄: synergistic effect of nitrogen defects and C-dots. *Applied Surface Science*, 465, 450-458.
- Zhang, Y., Liu, J., Wu, G., & Chen, W. (2012). Porous graphitic carbon nitride synthesized via direct polymerization of urea for efficient sunlight-driven photocatalytic hydrogen production. *Nanoscale*, 4(17), 5300-5303.
- Zhang, Y., Thomas, A., Antonietti, M., & Wang, X. (2009). Activation of carbon nitride solids by protonation: morphology changes, enhanced ionic conductivity, and photoconduction experiments. *Journal of the American Chemical Society*, 131(1), 50-51.
- Zhao, X., Panda, P. K., Singh, D., Yang, X., Mishra, Y. K., & Ahuja, R. (2020). 2D g-C₃N₄ monolayer for amino acids sequencing. *Applied Surface Science*, 528, 146609.

Zhu, B., Zhang, L., Xu, D., Cheng, B., & Yu, J. (2017). Adsorption investigation of CO₂ on g-C₃N₄ surface by DFT calculation. *Journal of CO₂ Utilization*, 21, 327-335.

Anexos

A.1. Estructuras adicionales calculadas

En las siguientes líneas presentamos algunas de las estructuras analizadas que no fueron incluidas en la versión final de la tesis, debido a que son configuraciones únicas, específicas y energéticamente no viables

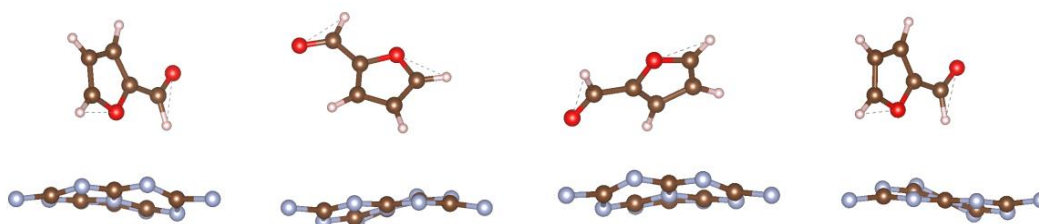


Fig. S1. Configuraciones que colocan cada átomo de hidrógeno de la molécula de FAL en el sitio de adsorción 'a' en coberturas altas

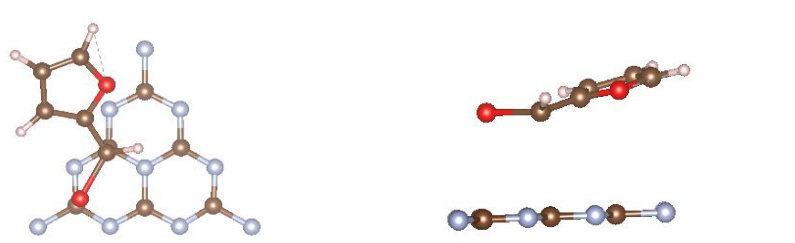


Fig. S2. Configuraciones en las que la molécula de furfural fue ligeramente deformada, intentando inducir la quimisorción FAL/h-g-C₃N₄ en altas coberturas. Sin embargo, la molécula de FAL volvió a su conformación original y solo se obtuvo un estado fisisorbido.

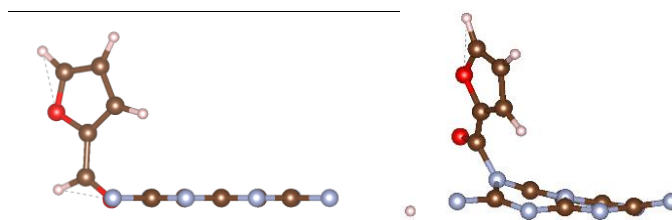


Fig. S3. Configuraciones en las que colocamos el átomo de O del grupo aldehído en el centro de las vacancias grandes del h-g-C₃N₄ en altas coberturas. Aunque se forma un enlace entre los átomos de C5 y N4, la energía de adsorción calculada indica que esta configuración es menos favorable que una configuración fisisorbida horizontal.

A.2. Análisis de las Cargas de Bader

Análisis de la distribución de las cargas de Bader para la molécula de FAL antes y después del proceso de adsorción en altas coberturas. Es evidente que no se experimentó una redistribución significativa de carga durante el proceso de adsorción.

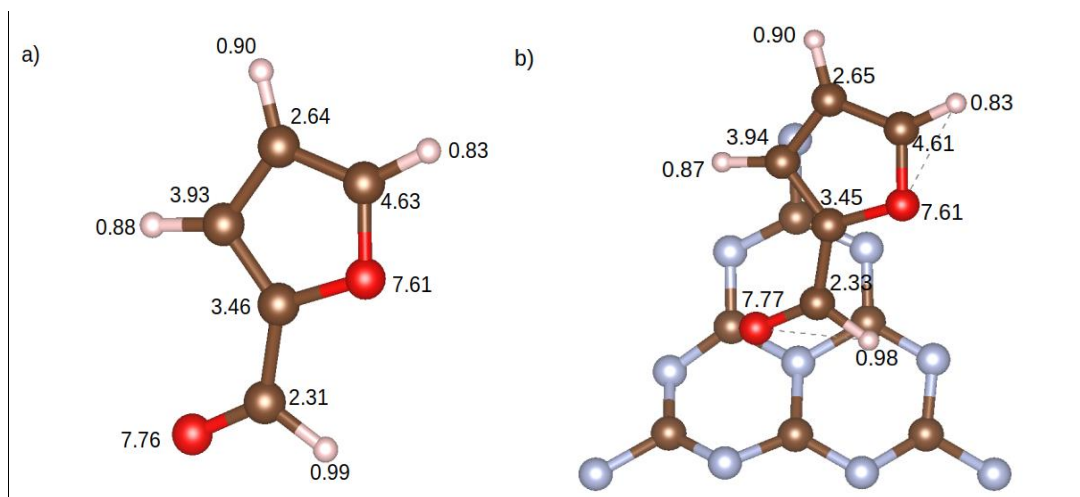


Fig. S4. Análisis de carga de Bader a) antes y b) después de la adsorción en altas coberturas. Los números en negro representan la carga de Bader correspondiente al átomo de la molécula de FAL más próximo.