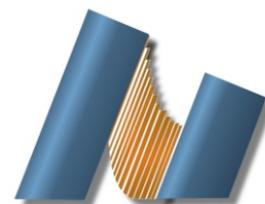




UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA



LICENCIATURA EN NANOTECNOLOGÍA

SIMULACIÓN POR PRIMEROS PRINCIPIOS
DE LA FUNCIONALIZACIÓN DE
GRAFENO HIDROGENADO CON FORMALDEHÍDO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
LICENCIADO EN NANOTECNOLOGÍA

PRESENTA:

MIGUEL EMILIANO VENTURA MACÍAS

DIRECTOR DE TESIS

DR. NOBORU TAKEUCHI TAN
DR. JONATHAN GUERRERO SÁNCHEZ

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA, AGOSTO 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

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 y acepto que en caso de no respetar lo anterior puedo ser sujeto de sanciones universitarias.

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.

*Miguel Emiliano
Ventura Macías*

Para Abril, Alma y Miguel

Agradecimientos

Antes que nada, agradezco a mis padres, Alma y Miguel, por darme todo lo necesario para llegar a donde estoy ahora. Gracias mamá por cuidar de mí en mi vida personal y académica, sé que siempre contaré con tu apoyo para lo que necesite. Gracias papá por todas las enseñanzas de vida, siempre escucharé tu consejo. Ambos fueron, son, y serán, los profesores más importantes en mi vida. Le agradezco, igual que a mis padres, a mi hermana Abril. Gracias Abril por estar ahí para mí y por permitirme estar para ti. Espero poder inspirarte a alcanzar grandes cosas juntos, tal y como nuestros padres lo han hecho siempre.

De igual manera, agradezco a mis directores de tesis, Dr. Noboru Takeuchi y Dr. Jonathan Guerrero, por su clase de Simulaciones Computacionales, la cual fue el punto de inflexión para la realización de este trabajo. También, le agradezco al Dr. Noboru la oportunidad de formar parte de su grupo de investigación y por dirigir este trabajo de la manera más atenta, amable, y certera posible. De igual manera, le agradezco a Jonathan por asesorar esta tesis desde el día uno, preocupándose por todos y cada uno de los cálculos realizados, así como de cada renglón escrito en esta tesis. También agradezco a mis sinodales por su tiempo y comentarios: Dr. Eduardo Murillo, Dra. Guadalupe Moreno, y Dr. Armando Reyes.

Gracias a todos los que formamos una segunda familia en Ensenada para las buenas y las malas. A todos les agradezco por hacer de nuestra Universidad y Ensenada de un lugar un poco mejor, y le agradezco en particular:

A Soto por la música, a Ana por siempre escucharme, a Jairo por las bicicletas, a Diana por las risas, a Lisette por el cine, a Iván por su magia, a Laura por ser tan Lau, a Omar por las bromas, y a Tessa por ayudarme a ser un poco más norteño.

A Mariela por ser como una hermana durante todo este tiempo y por estar ahí en los momentos más difíciles. A Rubí por escuchar cada ocurrencia y cada sentimiento, y por siempre estar dispuesta a compartir un café. A Andrea por permitirme ser un consejero y por también ella terminar dándome consejos.

Y, a Luis Víctor, Fernanda, y David, por trazar el camino antes que nosotros. A las A's: Tessa, Caro, Amanda, y Mireny. A Misael, Diana I., Sergio, Mariana, Osmar, Mónica y Alicia.

También agradezco a todos los que formaron parte del proyecto de esta licenciatura, en especial a la Dra. Laura Viana por llevarlo desde su comienzo y por preocuparse de que todos tuviésemos la mejor formación posible. También le agradezco a mis profesores: Ana Misquez, José Valenzuela, Carlos Ochoa, Teresa Martínez, Patricia Juárez, Rubén Cadena, Eduardo Murillo, José Romo, Alberto López, Gabriel Núñez, Lourdes Serrato, Flor Sánchez, y Karla Alejo. Le agradezco a Cinthya, Laura Rosales, Francisco Núñez, y Laura Osuna, por siempre ayudarnos a tener la formación más completa posible.

Muchas gracias a la Mtra. Isabel Pérez por ser una mentora durante cuatro años de vital importancia para mi formación. Espero pueda aguantarme un par de años más. Gracias también a Raúl Tafolla por abrirme una ventana hacia el mundo de la innovación, por traer el orgullo Puma hasta Ensenada, y por ser un buen amigo. Gracias a Juan Peralta por permitirme ser parte de eventos tan importantes para la comunicación de la ciencia como el Festival Nacional del Conocimiento. Gracias a Efraín Mendoza por las charlas inspiracionales.

Agradezco al Mtro. Aldo Guerrero por todo su apoyo para la realización de los cálculos, así como por su disposición para ayudarme aún con los problemas más triviales de un *user* cualquiera. Más aún, le agradezco al Mtro. Diego Morachis por ayudarme con cada concepto complicado que surgió durante la realización de esta tesis.

El Dr. Takeuchi, Dr. Guerrero, y un servidor, agradecemos a la DGAPA-UNAM (proyecto IN100516) y a CONACyT (proyecto 281052), por apoyo económico parcial y una beca de licenciatura. Los cálculos se realizaron en el Centro de Supercómputo de la DGCTIC-UNAM con apoyo del proyecto LANCAD-UNAM-DGTIC-051.

Para Sonia: Fue el mayor de mis placeres compartir contigo esta universidad, nuestra máxima casa de estudios, aunque sea por un breve tiempo. Siempre recordaré tu amistad como una amistad para toda una vida; una amistad de un ser humano sincero, trabajador, e increíble. Llevaré tu orgullo Puma en mi carrera profesional y académica. Éste Goya va para ti:

¡México!

¡Pumas!

¡Universidad!

Resumen

Utilizando cálculos de primeros principios, se estudió la adsorción de una molécula de formaldehído en una superficie de grafeno hidrogenado. Esta reacción comienza por medio de un radical libre inducido al crear una vacancia de hidrógeno en la superficie. En esta vacancia, el átomo de oxígeno del formaldehído, une la molécula a la superficie. Después, el átomo de hidrógeno más cercano a la molécula es abstraído por el átomo de carbono de ésta. La abstracción, deja atrás un nuevo sitio reactivo en la molécula, abriendo la posibilidad de una reacción en cadena con otra molécula de formaldehído.

Los cálculos realizados indicaron que para llevarse a cabo esta reacción, es necesario que supere una barrera de energía. Además, se realizó un análisis de las propiedades electrónicas y de las distribuciones de espín antes y después de la reacción. Estas ayudaron a describir la sucesión de la reacción. La barrera de energía se encontró en el orden de 0.56 eV, la cual es mayor que la barrera en el caso de una superficie de siliceno hidrogenado. Esto indica que la superficie de grafeno, no es muy buen sustrato para la adsorción de formaldehído.

Índice general

Agradecimientos	3
Resumen.....	6
Índice general.....	7
Capítulo 1. Grafeno, su funcionalización, y adsorción de moléculas.....	9
1.1 Grafeno.....	10
1.1.2 Grafano	11
1.2 Adsorción de moléculas	13
1.2.1 Formaldehído.....	13
1.3 Trayectoria de Mínima Energía.....	13
1.4 Antecedentes	14
1.5 Hipótesis.....	15
1.6 Objetivo General	15
1.7 Objetivos Específicos.....	15
Capítulo 2. Marco Teórico.....	16
2.1 El razonamiento de primeros-principios	16
2.2 Fundamentos de Química Cuántica.....	17
2.2.1 La ecuación de Schrödinger	17
2.2.2 La aproximación de Born-Oppenheimer	17
2.2.3 El principio variacional	18
2.2.4 El método de Hartree-Fock.....	19
2.3 Teoría del Funcional de la Densidad.....	20
2.3.1 La densidad de electrones.....	21
2.3.2 Teoremas de Hohenberg-Kohn.....	21
2.3.3 Las ecuaciones de Kohn-Sham.....	22
2.3.4 Conjunto Base.....	24
2.3.5 La supercelda.....	25
2.4 La teoría de bandas elásticas apretadas.....	26
2.5 Detalles computacionales.....	26
Capítulo 3. Adsorción de formaldehído sobre grafano.....	28
3.1 Adsorción de la molécula a la superficie	28

3.2 Abstracción del hidrógeno y camino de la reacción	29
3.3 Estructura Electrónica de los Estados Intermedio y Final.....	32
3.4 Distribución de la densidad de espín.....	34
Capítulo 4. Conclusión.....	35
Referencias.....	36
Participaciones y Producción	41

Capítulo 1. Grafeno, su funcionalización, y adsorción de moléculas

Uno de los primeros elementos conocidos por los seres humanos fue el carbono. Este es un elemento increíblemente versátil que ha permitido su uso en aplicaciones muy distintas¹. Su versatilidad viene gracias a la increíble variedad de formas que se pueden encontrar del carbono. Estas distintas estructuras del carbono son conocidas como alótropos. La alotropía se define como la propiedad de algunos elementos para existir en formas distintas, y en el mismo estado físico².

El carbono es uno de los elementos con más alótropos conocidos, y frecuentemente se utiliza como ejemplo de alotropía. El más sencillo de los alótropos de carbono es el carbono amorfo, ya que es únicamente una serie de átomos de carbono enlazados sin ningún orden particular³. Otro alótropo muy conocido del carbono es el diamante. Este tiene la peculiaridad de ser relativamente transparente, al contrario de otras formas del carbono, ya que los átomos de carbono se encuentran en una red periódica que permite el paso de la luz⁴. Asimismo, un alótropo de interés científico es el grafito, que es base para la obtención del grafeno.

Los alótropos que se mencionan anteriormente tienen estructuras que los diferencian a nivel macroscópico. Sin embargo, con la llegada de nuevas técnicas de caracterización durante el siglo XX, se encontró que también existen alótropos nanométricos, ahora conocidos como nanocarbonos⁵. Los nanocarbonos son observables a simple vista en grandes cantidades, pero sus características alotrópicas se encuentran en la escala nanométrica, es decir, cerca de los 10^{-9} metros.

Los tres nanocarbonos conocidos son: los fullerenos, los nanotubos de carbono, y el grafeno. Estos se muestran en la Figura 1b, 1c, y 1d, respectivamente. Los tres están muy relacionadas entre sí, y son conocidos como formas grafiticas ya que son variaciones del grafito⁶. La forma del grafito se entiende como una red hexagonal de carbonos, y como se muestra en la Figura 1a, los tres nanocarbonos se pueden armar a partir de ésta.

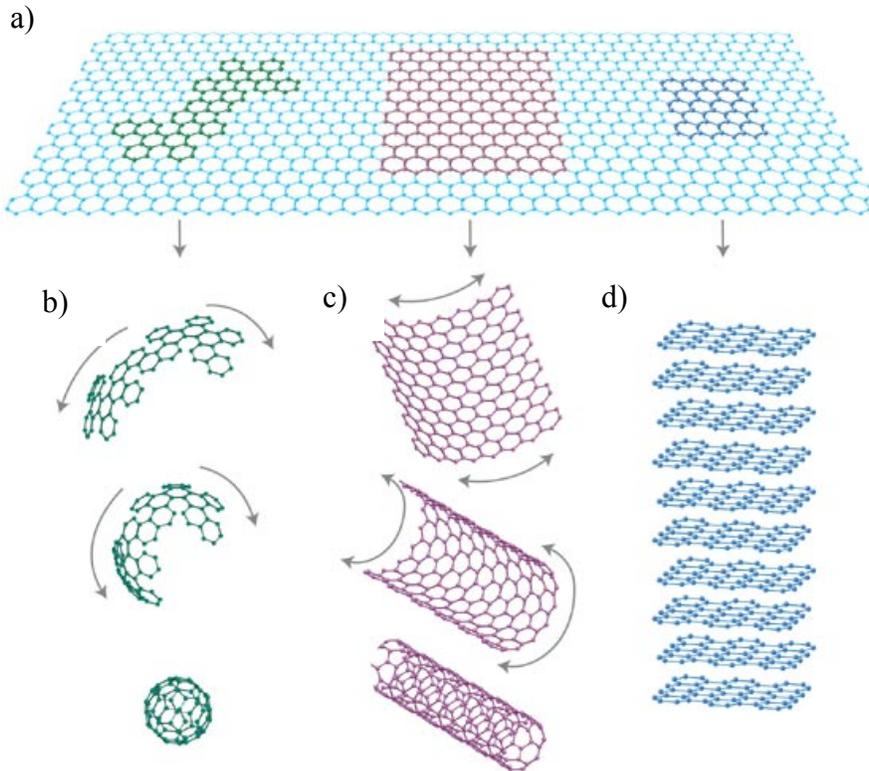


Figura 1. (a) Estructura gráfitica donde se observa el arreglo hexagonal del grafito. (b) Estructura de cero dimensiones, con forma gráfitica, conocida como fullereno. (c) Estructura unidimensional gráfitica conocida como nanotubo de carbono. (d) Capas múltiples de grafeno. (Tomada de Geim & Novoselov 2007)

1.1 Grafeno

El grafeno es una de las estructuras más estudiadas del carbono debido a sus propiedades y a su simple obtención. En 2004, se dio un aumento significativo en la producción y estudio del grafeno con la publicación del artículo y patente de Geim & Novoselov⁷. En este artículo se demuestra la obtención de cantidades significativas de grafeno mediante exfoliación, también conocida como exfoliación con cinta adhesiva *Scotch*. El grafeno se puede describir como una monocapa de grafito, este consiste de varias monocapas de carbono apiladas como se muestra en la Figura 2. Así que esta técnica describe, de manera muy sencilla, cómo se puede utilizar la parte adhesiva de la cinta *Scotch* para arrancar una capa de grafeno de una muestra de grafito. La sencillez de esta técnica permitió que un gran número de grupos de investigación estudiaran las propiedades del grafeno, y a su vez propusieran múltiples aplicaciones.

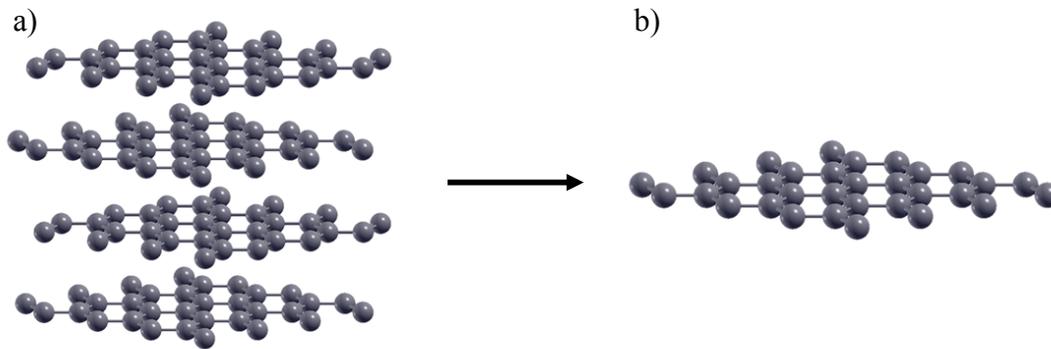


Figura 2. Estructura atómica del (a) grafito y del (b) grafeno.

El grafeno es una estructura de carbono bidimensional, es decir, es una estructura plana con altura de un solo átomo. Su estructura es cristalina, ya que sigue un arreglo periódico en todas sus direcciones. Este arreglo periódico es del tipo hexagonal, como el que se muestra en la Figura 2b. La formación de hexágonos implica que cada carbono está enlazado únicamente a otros tres carbonos, rompiendo la regla general de la tetravalencia del carbono. Sin embargo, se descubrió que en realidad los cuatro enlaces de cada carbono sí están presentes en el grafeno. Cada carbono comparte un enlace sigma con cada uno de sus tres vecinos y tiene un enlace- π que se orienta perpendicular al plano del grafeno. Los tres enlaces sigma están conformados por una combinación del orbital s con los orbitales p_x y p_y . Esta hibridación sp^2 le da al grafeno una estabilidad superior a la de otros materiales⁸.

La disponibilidad de enlaces- π por ambos lados del grafeno hace que presente reactividad química, pero, su estabilidad no permite uniones fuertes con átomos como el azufre⁹. Sin embargo, se han encontrado átomos que se unen en buena medida al grafeno sin afectar su estabilidad, como son el oxígeno¹⁰ y el flúor¹¹. De igual manera, se ha logrado sintetizar una variedad de grafeno modificada con átomos de hidrógeno que se conoce como *grafano*, la cual será de interés para el presente trabajo¹².

1.1.2 Grafano

En el grafano, cada átomo de carbono se encuentra enlazado a un átomo de hidrógeno. Los átomos de hidrógeno se encuentran por debajo y por encima de la superficie de grafeno, alternando

su dirección en cada átomo de carbono como se observa en la Figura 3. El cambio más notable del grafeno al grafano, es que este último se corruga. Esta corrugación viene por la introducción del cuarto enlace del carbono al hidrógeno, cambiando la hibridación de los enlaces a sp^3 ¹³. El enlace sp^3 tiene una forma tetragonal, alterna a la forma plana de los enlaces sp^2 , por lo que los átomos de grafeno intentan adoptar esta forma a lo largo de la superficie.

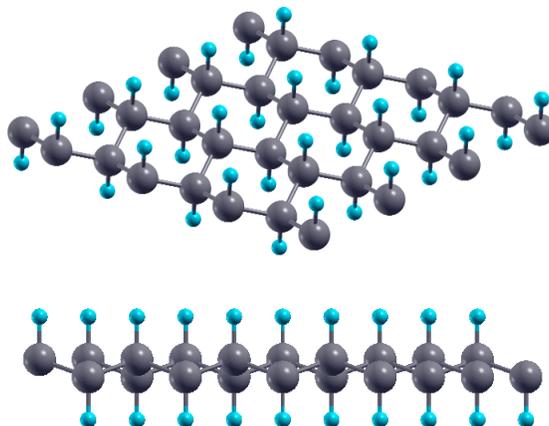


Figura 3. Ilustración del grafano con los átomos de carbono en color gris y los átomos de hidrógeno en color azul. Esta imagen fue generada con los datos del presente trabajo.

Existen diversos métodos para la hidrogenación de grafeno, y más aún, se ha encontrado que su dehidrogenación es sencilla^{12,14,15}. Este cambio entre grafeno y grafano permite su uso para distintas aplicaciones, entre las cuales destacan: almacenamiento de hidrógeno¹³, medición ultra precisa de temperatura¹⁶, o su uso como semiconductor o superconductor¹⁷.

Al igual que se puede hidrogenar o dehidrogenar a la vez toda una superficie de grafeno, también se puede controlar átomo por átomo utilizando un microscopio de efecto túnel. Se ha demostrado que con la punta de un microscopio de efecto túnel se pueden quitar hidrógenos individuales de la superficie¹⁸. Al crear una sola vacancia de hidrógeno en el grafano, éste presenta una reactividad mayor en este sitio específico, dicho efecto se discutirá en este trabajo. Esta reactividad permite la adsorción de moléculas distintas sobre el grafano.

1.2 Adsorción de moléculas

Este proceso es una consecuencia de la energía de la superficie. En éste pueden existir distintas interacciones que mantienen unida la molécula a la superficie. Cuando las interacciones resultan en enlaces covalentes entre las moléculas y la superficie, hablamos de quimisorción. Cuando las interacciones son del tipo van der Waals, las cuales incluyen atracciones y repulsiones no derivadas de los enlaces químicos, hablamos de fisisorción. Al final, todas las interacciones, ya sean atractivas o repulsivas, se suman para obtener una fuerza total que nos puede indicar si la molécula se une a la superficie.

1.2.1 Formaldehído

El formaldehído es una molécula orgánica compuesta por un átomo de carbono, uno de oxígeno, y dos hidrógenos, con fórmula química CH_2O . El carbono forma un doble enlace con el oxígeno, y los dos enlaces restantes del carbono son ocupados por los átomos de hidrógeno, como se muestra en la Figura 4. Es también el más simple de los aldehídos, los cuales se identifican por su grupo funcional $-\text{CHO}$. Este, al igual que los demás aldehídos, presenta un carbono con hibridación sp^2 conectado por un doble enlace con el oxígeno y por uno simple con el hidrógeno en el mismo plano.

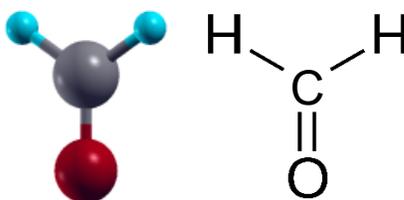


Figura 4. Estructura atómica del formaldehído junto con la representación utilizada en el presente trabajo.

1.3 Trayectoria de Mínima Energía

La trayectoria de mínima energía (TME) de una reacción, es aquella en la cual la barrera de energía es la menor posible para llegar de un reactivo a un producto. Tomando como ejemplo la Figura 5, podemos describir una reacción como un cambio estructural del punto A al C. En este caso, la TME será la trayectoria por la cual las coordenadas sean menos energéticas. En este ejemplo, A y C son puntos estables donde la energía del sistema es mínima. Mientras que B, es el

punto de la trayectoria de mayor energía. A la diferencia de energía entre B y A se le conoce como barrera de energía.

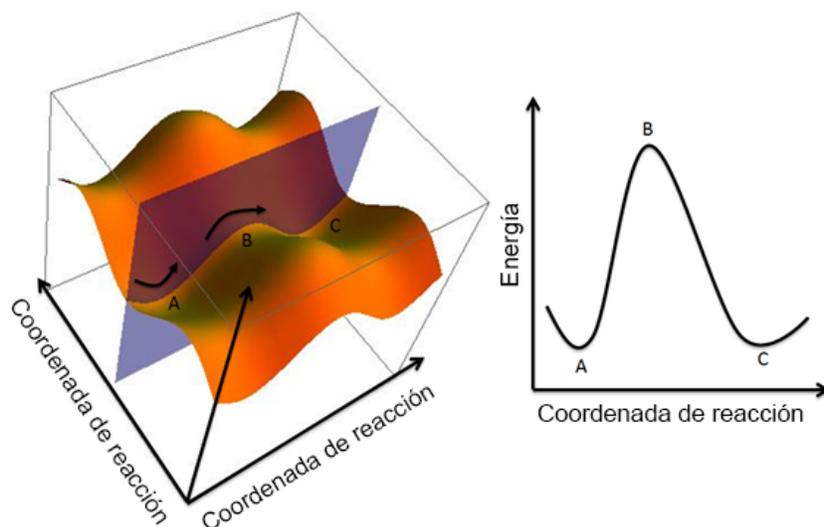


Figura 5. Representación esquemática de una trayectoria de mínima energía. Adaptada de Wikimedia, licencia de uso libre © User:AimNature / Wikimedia Commons / CC-BY-SA-3.0.

1.4 Antecedentes

Dadas las increíbles propiedades estructurales¹⁹ y electrónicas²⁰ del grafeno, se ha considerado su uso para diversas aplicaciones. Sin embargo, sus propiedades no suponen la posibilidad de utilizarlo en cualquier sistema, esto requeriría de la modificación de sus propiedades de manera controlada. En 2007, Chen y colaboradores lograron dopar el grafeno para utilizarlo como semiconductor tipo-p²¹. Este trabajo fue seguido por otros grupos que también lograron modificar las propiedades electrónicas del grafeno mediante su funcionalización^{12,22-24}.

Más aún, varias de estas funcionalizaciones se realizaron con moléculas orgánicas²¹⁻²⁴. Por ello existe interés en entender cómo se dan dichas reacciones en estos sistemas. Para unir una molécula al grafano se ha demostrado que se puede iniciar la reacción mediante la creación de una vacancia de hidrógeno en la superficie²⁵.

El grupo de Takeuchi ha trabajado con la funcionalización orgánica de grafano²⁵ y con el formaldehído como molécula para funcionalizar siliceno hidrogenado²⁶, el cual es un análogo al

grafano para el silicio. Estos dos trabajos nos brindan un marco de referencia para comparar una reacción propuesta.

1.5 Hipótesis

Mediante un cálculo por primeros principios de las propiedades electrónicas y la trayectoria de energía de la reacción, se establecerá la viabilidad de la adsorción de formaldehído sobre una vacancia de hidrógeno en grafano.

1.6 Objetivo General

Analizar la viabilidad de la funcionalización del grafano con formaldehído, mediante el método de la Teoría del Funcional de la Densidad.

1.7 Objetivos Específicos

1. Estudiar la energía de la reacción de la funcionalización de grafano con formaldehído.
2. Caracterizar las propiedades estructurales y electrónicas de los estados de la reacción.
3. Analizar la viabilidad de una reacción en cadena tomando en cuenta los resultados de los puntos anteriores.

Capítulo 2. Marco Teórico

El uso de la computación para probar sistemas atómicos ha permitido el descubrimiento de nuevos materiales, aplicaciones, y reacciones. Estos sistemas atómicos se pueden probar de distintas maneras, pero la más importante es utilizando la ecuación de Schrödinger, ya que esta describe las interacciones entre átomos desde su estado elemental. En el presente capítulo se resumen las teorías, principios, y aproximaciones utilizadas para poder describir un sistema atómico con la ecuación de Schrödinger, y por lo tanto poder describir sus características electrónicas.

2.1 El razonamiento de primeros-principios

Para describir cómo interactúa un sistema atómico, es necesario describir cómo se comportan los electrones y núcleos de todos sus átomos. La ecuación elemental que describe estos comportamientos es la ecuación de Schrödinger²⁷. Esta ecuación describe los primeros principios de la mecánica cuántica, y por lo tanto a su uso para describir un sistema atómico se le conoce de esta manera.

También conocidas como soluciones *ab initio*²⁸ (latín que significa “desde el principio”), estas tienen la ventaja de que convergen a una solución muy precisa. Aún, estas se basan en aproximaciones a partes distintas a la ecuación. Se considera que el sistema llegó a una solución aceptable cuando el valor de las aproximaciones utilizadas es suficientemente pequeño.

El método utilizado en el presente trabajo es el de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés), el cual es un método para solucionar la ecuación de Schrödinger de forma *ab initio*. Este método requiere de utilizar la densidad electrónica para describir la energía relacionada con el sistema estudiado. En las secciones presentadas a continuación, se plantean las bases de la mecánica cuántica aplicada a un sistema electrónico y de DFT.

2.2 Fundamentos de Química Cuántica

En la siguiente sección se mencionan de manera breve los fundamentos de química cuántica necesarios para comprender la Teoría del Funcional de la Densidad.

2.2.1 La ecuación de Schrödinger

La ecuación de Schrödinger nos permite conocer el estado de nuestro sistema. La forma de esta ecuación utilizada para estos cálculos de primeros principios es la no relativista, independiente en el tiempo. Esta se escribe de la siguiente manera.

$$\hat{H}\Psi_i = E_i\Psi_i$$

Donde, \hat{H} es el operador Hamiltoniano, Ψ_i es la función de onda del sistema cuántico, la cual da toda la información que se puede saber acerca de este. Y finalmente, E_i es el valor numérico de la energía asociada a Ψ_i .

El operador Hamiltoniano es un operador diferencial que representa la energía del sistema, agregando distintas interacciones. Este incluye la energía cinética de los electrones y el núcleo (por separado), y la energía potencial repulsiva debido a las interacciones electrón-núcleo, electrón-electrón, y núcleo-núcleo²⁹.

2.2.2 La aproximación de Born-Oppenheimer

Las interacciones de la energía cinética del núcleo y de potencial de las interacciones núcleo-núcleo, dependen del movimiento de los núcleos. Sin embargo, comparando la velocidad de los núcleos con la de los electrones, esta es sumamente pequeña, esto se debe a la inmensa diferencia de tamaño entre los protones que conforman los núcleos, y los electrones.

Asumiendo que la velocidad de los núcleos es efectivamente cero, la energía cinética de estos también se vuelve cero, y la energía potencial entre ellos se vuelve una constante. A esto se le conoce como la aproximación de Born-Oppenheimer³⁰.

Cambiando los términos del Hamiltoniano permite separarlo en una parte electrónica y en una parte nuclear. La parte electrónica es la restante del Hamiltoniano después de la aproximación de Born-Oppenheimer, y permite conocer la función de onda electrónica (Ψ_{elec}) y la energía electrónica (E_{elec}). La parte nuclear se vuelve únicamente la repulsión entre núcleos atómicos, y se expresa como E_{nuc} . Por lo que la energía total del sistema se expresa como la suma de la energía nuclear y electrónica

$$E_{tot} = E_{elec} + E_{nuc}$$

Así que ahora el requerimiento para conocer la energía total del sistema, es determinar el Hamiltoniano del sistema electrónico.

2.2.3 El principio variacional

Idealmente, uno debería buscar las eigenfunciones de Ψ_i correspondientes a los eigenvalores E_i de \hat{H} . Sin embargo, encontrar estas eigenfunciones es un arduo trabajo con muy pocas excepciones triviales, y es aquí donde es importante utilizar el principio variacional.³¹

Se sabe que existe una función de onda Ψ_0 que corresponde al estado base del sistema, este es el estado donde el sistema tiene su menor energía (E_0). El principio variacional plantea un método sistemático para encontrar esta función de onda.

El primer planteamiento del método variacional es que uno puede seleccionar una función de onda de prueba Ψ_{prue} para encontrar el valor de expectación del operador \hat{H} . Donde este valor de expectación permite conocer una energía de prueba del sistema E_{prue} . Cualquier Ψ_{prue} utilizada, permite conocer un límite superior para la energía del estado base E_0 , de tal forma que $E_{prue} \geq E_0$. Estas solo pueden ser iguales si Ψ_{prue} es idéntica a Ψ_0 .

El otro planteamiento del método variacional es que la función de onda debe de ser completamente continua e integrable cuadráticamente, ya que esta debe ser normalizable, donde

$$\int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N = 1$$

cuyo sentido físico es que la probabilidad de encontrar N electrones en cualquier lugar del espacio debe ser exactamente 1.

La tarea de buscar todas las funciones de onda que cumplen estas condiciones sigue siendo prácticamente imposible; por lo que a partir de estos planteamientos se tiene que buscar cierto subgrupo de ecuaciones que permita encontrar la mínima energía de manera sistemática. El mejor resultado del subgrupo corresponderá a la mejor aproximación del sistema que se puede hacer con dicho subgrupo. Una de estas aproximaciones es la de Hartree-Fock

2.2.4 El método de Hartree-Fock

Este método plantea el uso de funciones de onda de un solo electrón para aproximar la función de onda del sistema electrónico. De manera que primero, Hartree consideró a la función de onda como un producto de las funciones de onda de un solo electrón con forma

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \phi_1(1)\phi_2(2) \dots \phi_N(N)$$

Con esta consideración, Hartree desarrolló su método³², en donde la determinación del valor de expectación se aplica a todas las parejas posibles de electrones para cualquier sistema electrónico de muchos cuerpos. Esta aproximación asume directamente que los electrones son independientes entre sí. Sin embargo, en realidad sucede todo lo contrario, las interacciones electrón-electrón son fuertes. Estas interacciones, Hartree las introduce como un campo promedio conocido como V_H . Este campo permite considerar a los electrones de manera independiente, sin olvidar que estos se encuentran bajo este potencial y el de la interacción núcleo-electrón.

Para calcular el potencial V_H al cual se encuentran sujetos los electrones, se debe hacer una suposición de los orbitales del sistema. Con esta suposición se calcula la densidad de carga del sistema, y a su vez se calcula el potencial V_H debido a esta densidad. Una vez conocido el potencial, este se usa para calcular nuevos orbitales. Este proceso se repite hasta que los orbitales originales se parecen en gran medida a los nuevos, cumpliendo con un límite numérico razonable. Al final del proceso, el potencial V_H resultante debe de ser consistente con los orbitales que lo generaron, por lo que este es llamado un campo auto-consistente.

Fock, rápidamente reconoció un error en el procedimiento de Hartree, este no tomaba en cuenta la antisimetría de la función de onda. En la expresión de la función de onda de Hartree se puede observar inmediatamente que el orden de dos partículas no cambia la función de onda, por lo que no son distinguibles una de la otra, violando el principio de antisimetría (también conocido como el principio de exclusión de Pauli).

La solución de Fock³³ a este problema fue la introducción del determinante de Slater (Φ_{DS}) para describir al subgrupo de funciones de onda de un solo electrón, el cual aproxima a la función de onda del estado base como

$$\Psi_0 \approx \Phi_{DS} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) & \dots & \chi_N(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) & \dots & \chi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_1(\vec{x}_N) & \chi_2(\vec{x}_N) & \dots & \chi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix}$$

Intercambiar dos filas en el determinante de Slater es equivalente a cambiar dos partículas de posición. Sin embargo, a diferencia del caso anterior, este cambio en el determinante de Slater se refleja como un cambio de signo de este, por definición, cumpliendo con el principio de antisimetría. Utilizando este determinante se puede encontrar el valor de expectación de la energía, y consecuentemente se le puede aplicar el principio variacional.

Cabe recordar que Hartree-Fock es una de las aproximaciones más extremas del principio variacional. Esto se debe al simple hecho de que para encontrar una solución de Hartree-Fock igual a la solución real, la función de onda exacta debe tener la forma de una determinante de Slater (algo que no sucede con frecuencia). El error de la energía de Hartree-Fock con respecto a la energía exacta se conoce como la energía de correlación. Esta energía recibe su nombre debido a que es la energía de la correlación de electrones, que no toma en cuenta esta aproximación.

2.3 Teoría del Funcional de la Densidad

Hasta el momento, solamente hemos descrito la aproximación de la energía de un sistema mediante una función de onda formada por las N partículas del sistema, lo cual supone que

conocemos cual es la función de onda. La principal limitante de buscar una función de onda se vuelve el tamaño de esta, que consta $3N$ variables espaciales, más N variables del espín. Esto se multiplica por cada átomo en el sistema a calcular, lo cual rápidamente vuelve imposible encontrar la función de onda para sistemas poliatómicos, es decir, para la increíble mayoría de moléculas y derivados conocidos³⁴.

La alternativa que plantea DFT³⁵ es utilizar una variable más manejable y que pueda ser conocida en términos más simples. Esta variable es la densidad de electrones, la cual depende de únicamente tres variables espaciales, por lo que puede describirse como un objeto tridimensional.

2.3.1 La densidad de electrones

La densidad de electrones sigue la probabilidad de encontrar un electrón en determinado volumen³⁶, según se describe en la sección 2.2.3. Esta se define físicamente como una integral múltiple de las coordenadas del espín de todos los electrones, y de todas menos una de las variables espaciales, según

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 ds_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N$$

donde $\rho(\vec{r})$ describe la probabilidad de encontrar a un electrón en particular dentro de un volumen de \vec{r} . Pero como todos los electrones son indiscernibles entre sí, multiplicando por N encontramos la probabilidad total de encontrar cualquier electrón en \vec{r} .

Una gran ventaja de utilizar una densidad de electrones es, que ésta se puede conocer experimentalmente con técnicas como la difracción de rayos-x. Sin embargo, la mayor ventaja de utilizar la densidad de electrones, es que esta contiene toda la información necesaria para determinar el Hamiltoniano de cualquier sistema dado.

2.3.2 Teoremas de Hohenberg-Kohn

A partir del uso de la densidad de electrones como variable para describir el Hamiltoniano de un sistema, los teoremas de Hohenberg-Kohn sentaron las bases de lo que sería el teorema del funcional de la densidad³⁷.

El primer teorema de Hohenberg-Kohn es el de la prueba de la existencia³⁸. Este teorema expone que el potencial externo V_{ext} de un Hamiltoniano, determina la densidad $\rho(\vec{r})$, es decir, un funcional de esta. La prueba de la existencia es, demostrar que el caso donde $\rho(\vec{r})$ determina V_{ext} , existe. Hohenberg y Kohn demuestran esto de manera sencilla comprobando que no pueden existir dos potenciales distintos V_{ext} y V'_{ext} con la misma función de densidad $\rho(\vec{r})$. Esto se expande a la practicidad de que si encontramos la densidad del estado base ρ_0 , también podremos encontrar \hat{H}_0 , Ψ_0 , y la energía mínima E_0 .

El segundo teorema de Hohenberg-Kohn comprueba justamente esta afirmación. Este se vale del principio variacional para demostrar que el funcional que calcula la energía del estado base únicamente entrega el valor de mínima energía cuando su función es la verdadera densidad del estado base ρ_0 .

Esto viene de la misma prueba presentada en la sección 2.2.3, donde también tenemos una densidad de prueba ρ_0 , la cual le corresponde una función de onda de prueba, un Hamiltoniano de prueba, y por lo tanto una energía de prueba que fija un límite superior para seguir aplicando el principio variacional.

2.3.3 Las ecuaciones de Kohn-Sham

Utilizando lo planteado en los teoremas de Hohenberg-Kohn, Kohn y Sham desarrollaron las ecuaciones que serían la base para DFT³⁹. El principal aporte que hacen a DFT fue cambiar el enfoque de la determinación de la energía cinética del sistema⁴⁰. En otras aproximaciones se utilizaba $F[\rho(\vec{r})]$ como el funcional que agrupaba todas las contribuciones a la energía cinética, sin embargo, estas contribuciones son difíciles de calcular. Kohn y Sham reorganizaron este funcional como

$$F[\rho(\vec{r})] = T_S[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})]$$

donde T_S es el funcional para obtener la energía cinética de no-interacción, la cual no es igual a la real. Mientras tanto, J es la contribución de la repulsión de Coulomb en el sistema y puede ser conocida con exactitud. Por último, Kohn y Sham agrupan en E_{XC} las contribuciones no conocidas a la energía cinética del sistema. Este término es la energía de intercambio-correlación, donde, en principio, la parte de intercambio se refiere a la energía de intercambio que es calculada en Hartree-

Fock, y la parte de correlación se refiere a la energía de correlación que no puede ser calculada con Hartree-Fock.

2.3.3.1 La energía de intercambio-correlación

El principal logro de Kohn y Sham, y la piedra angular de DFT, es el conjuntar las partes desconocidas de la energía en esta única energía de intercambio-correlación. Efectivamente, si se conoce de manera exacta E_{XC} , se podría conocer la energía del sistema también de manera exacta. A la fecha, conocer la E_{XC} de manera exacta no es posible, sin embargo, al tenerla agrupada se puede trabajar con aproximaciones específicas para estimarla de mejor manera.

2.3.3.2 La aproximación de la densidad local y la aproximación del gradiente generalizado

En un principio, Kohn y Sham utilizaron la aproximación de la densidad local (LDA, por sus siglas en inglés). La LDA, utiliza la densidad electrónica del sistema y la densidad de la energía de intercambio-correlación. Esta densidad de energía se obtiene de la densidad de un gas de electrones en cada punto de la densidad de cargas local, de donde obtiene su nombre. Sin embargo, este enfoque sencillo no es compatible con la realidad, ya que la densidad de energía en un material es no homogénea, al contrario del gas de electrones.

Para superar la no-homogeneidad de los materiales, se introdujo el uso del gradiente de la densidad; pero los resultados no mejoraron con su introducción. El problema del gradiente de la densidad radica en que no toma en cuenta ciertas reglas, como la restricción de los huecos de intercambio a valores negativos. La solución a este problema fue simplemente “ejercer” estas reglas, en lo que se conoce como la aproximación del gradiente generalizado⁴¹ (GGA, por sus siglas en inglés).

2.3.3.3 Cálculo computacional de DFT

Una vez considerada la GGA, las ecuaciones de Kohn-Sham pueden ser utilizadas para calcular la energía del estado base. Por la naturaleza del DFT descrita en la sección 2.3.2, el método para llegar a E_0 debe ser auto-consistente, tal y como en el método de Hartree-Fock.

Primeramente, se encuentra el potencial de Kohn-Sham (V_{KS}) propio de la densidad de carga de prueba. Con este potencial se resuelven las ecuaciones de Kohn-Sham, y se obtienen los orbitales propios de las ecuaciones, conocidos como orbitales de Kohn-Sham. Después, se utilizan los orbitales de Kohn-Sham ocupados para calcular la densidad de carga de salida. Por último, una nueva densidad de carga de prueba es calculada como la combinación lineal de la densidad de carga de entrada y de la densidad de carga de salida⁴².

Este proceso se repite hasta alcanzar la auto-consistencia, y la energía final está dada por la suma de la energía calculada mediante DFT y de la energía de la repulsión nuclear.

2.3.4 Conjunto Base

Un conjunto base es un conjunto de funciones que se utilizan para representar la ecuación de onda en Hartree-Fock o en DFT. Aunque en el caso de DFT las funciones de onda solamente son utilizadas como transición para generar la densidad de carga del estado base, el poder resolver computacionalmente este conjunto de funciones de onda es muy importante⁴³.

2.3.4.1 Conjuntos Base de Ondas Planas

El software utilizado en el presente trabajo utiliza conjuntos base de ondas planas⁴⁴. Estas ondas que únicamente consisten de planos paralelos que se desplazan ortogonalmente a la dirección de propagación. La ventaja de utilizar ondas planas radica en que estas siempre convergerán de manera suave con la función de onda del estado base.

Para utilizar los conjuntos base de ondas planas, es necesario elegir una energía de corte (E_{corte}). Esta representa la energía máxima que puede tomar una onda plana que represente a la función de onda del estado base. Es decir, el sistema se simulará con todas las ondas planas que cumplan con los requisitos para formar parte de la función de onda del estado base y que se encuentren por debajo de E_{corte} .

2.3.4.2 Pseudopotenciales

Usualmente, los conjuntos base de ondas planas se utilizan conjuntamente a pseudopotenciales⁴⁵ para facilitar su aproximación a la función de onda base. Los pseudopotenciales, o potenciales efectivos, remplazan, de manera aproximada, las interacciones en la parte central del átomo con un potencial equivalente a estas, con el potencial de las interacciones de Coulomb en la ecuación de Schrödinger. Estas interacciones en la parte central del átomo involucran el movimiento del núcleo y de los electrones más cercanos a este, es decir, los electrones que no son de valencia.

Los pseudopotenciales permiten que la parte extensa del cálculo computacional únicamente se realice en los electrones más externos, o electrones de valencia. Por lo general, únicamente son necesarios los electrones de valencia para describir la energía y propiedades de un sistema atómico.

2.3.5 La supercelda

El uso de conjuntos base de ondas planas viene de la aplicación del teorema de Bloch en un espacio cristalino⁴⁶, es decir, que es periódico en sus tres dimensiones. Sin embargo, el sistema a calcular en este trabajo consiste de una superficie y de una molécula, los cuales no son periódicos en tres dimensiones.

Para el caso de la superficie, es posible utilizar una supercelda con la periodicidad de la superficie en dos dimensiones. Para simular de manera correcta la superficie a estudiar, se debe dejar un espacio vacío considerable en la súper celda ($\sim 10\text{\AA}$). Esto es para evitar las interacciones de la superficie con su repetición en el eje ortogonal a esta, simulando de manera efectiva una superficie expuesta al vacío.

Para el caso de la molécula, también se puede utilizar una supercelda. En este caso, la celda debe ser lo suficientemente grande para que la molécula no sienta la interacción de sus repeticiones en cualquiera de las tres direcciones espaciales de la misma.

2.4 La teoría de bandas elásticas apretadas

Con la finalidad de encontrar la trayectoria de mínima energía de la reacción (TME), es necesario un método para ir aproximando la trayectoria correcta. Para el presente trabajo se utilizó el método basado en la teoría de bandas elásticas apretadas⁴⁷ (NEB, por sus siglas en inglés). Este método se encuentra directamente implementado en la paquetería de Quantum ESPRESSO.

NEB es un método de cadena de estados, donde todos los estados están conectados uno tras otro, a través de un resorte. Cada estado corresponde a una geometría de la coordenada de reacción, el cual también es conocido como imagen. Utilizando una imagen inicial (reactivo), NEB interpola imágenes separadas mediante resortes, hasta llegar a la imagen final (producto).

La cadena de estados es propagada por la superficie formada por la energía del sistema según la coordenada de reacción. Esta cadena de estados forma la trayectoria de energía, la cual se va optimizado debido a la fuerza que experimentan las imágenes hacia las regiones de menor energía. Es el trabajo de los resortes el mantener las imágenes espaciadas linealmente, encontrando el estado de transición en el punto más alto entre el estado inicial y final. Además, para encontrar el punto más energético de la trayectoria de energía, se puede seleccionar una imagen que no sienta el efecto de los resortes y esta pueda escalar libremente por la trayectoria. A este método se le conoce como imagen libre o *climbing image*⁴⁸.

2.5 Detalles computacionales

Para todos los cálculos estructurales y electrónicos se utilizó la paquetería Quantum ESPRESSO⁴⁹. De igual manera, el cálculo de la trayectoria de energía por NEB se realizó con esta paquetería. Los cálculos estructurales iniciales, los cálculos electrónicos, y su posterior procesamiento, se realizaron en los clústeres de cómputo científico, “Cucapa” y “Kumiai” del CNyN-UNAM. El cálculo de la trayectoria de mínima energía de la reacción se efectuó en la supercomputadora “Miztli” del Centro de Supercómputo de la UNAM.

Así mismo, para estos cálculos se utilizaron los siguientes parámetros:

- La interacción electrón-electrón se modeló con la Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA) de Perdew, Burke, y Ernzerhof (PBE).
- Para la aproximación del potencial del centro del átomo se utilizaron Pseudopotenciales Ultrasuaves de Rappe, Rabe, Kaxirias, y Joannopoulos.
- La energía de corte utilizada para la expansión de la función de onda en ondas planas fue de 30 Ry.
- La carga de corte utilizada fue de 240 Ry, siguiendo la regla de $\rho_{corte} = 8E_{corte}$
- Se introdujo el funcional vdW-DF2 para tomar en cuenta interacciones de van der Waals no localizadas.
- Se utilizó una celda de 4x4 unidades de grafeno para evitar interacciones en la molécula, y se utilizaron 15Å de espacio vacío para simular una superficie.
- Se utilizó un mallado de puntos-k igualmente espaciados de 12x12x1.

Capítulo 3. Adsorción de formaldehído sobre grafano

Con base en el planteamiento realizado de la adsorción de formaldehído en el grafano, se propuso una reacción a estudiar. Esta reacción involucra la unión entre el grafano y el formaldehído, la interacción del formaldehído una vez adsorbido, y la facilitación de una reacción en cadena.

De igual manera, también se estudiaron las propiedades estructurales y electrónicas de los estados intermedio y final de la reacción.

3.1 Adsorción de la molécula a la superficie

La reacción comienza cuando en el grafano se genera una vacancia de hidrógeno, la cual deja atrás un electrón desapareado en un carbono del grafano. La energía del grafano con el electrón desapareado más la energía propia de la molécula, fueron utilizadas como referencia para toda la reacción, como se muestra en la Figura 6a con la etiqueta de referencia. En la siguiente sección se entenderá este como el estado de cero-energía (0 eV). La molécula de formaldehído rompe uno de sus dos enlaces $C_f=O$ para que el oxígeno se una a este sitio con el electrón desapareado, como se ilustra en la Figura 6b como el Estado Intermedio (EI). Esto cambia los enlaces del oxígeno, el cual utiliza uno de sus enlaces disponibles para mantener la forma de la molécula, y el otro para unirse al grafano (C_f-O-C).

Una vez que el oxígeno cambia sus enlaces, la molécula pierde su forma plana, ya que la geometría de coordinación del oxígeno hace que el enlace C_f-O-C se encuentre doblado, como se observa en la Figura 6b. Este cambio en la geometría de la molécula provoca que C_f se acerque a la superficie, promoviendo el siguiente paso de la reacción tal y como se muestra en la Figura 6c. La orientación del formaldehído fue optimizada en repetidas ocasiones hasta que se encontró su orientación de menor energía.

El rompimiento del doble enlace $C_f=O$ a un enlace simple, provoca la aparición de un electrón desapareado en C_f . Este electrón desapareado vuelve a la molécula altamente reactiva, por lo que interactúa con sus alrededores. La interacción inmediata que hay en la superficie es la

abstracción de un átomo de hidrógeno del grafano. Esta abstracción sería el paso final de la reacción propuesta, como se muestra en la Figura 6d.

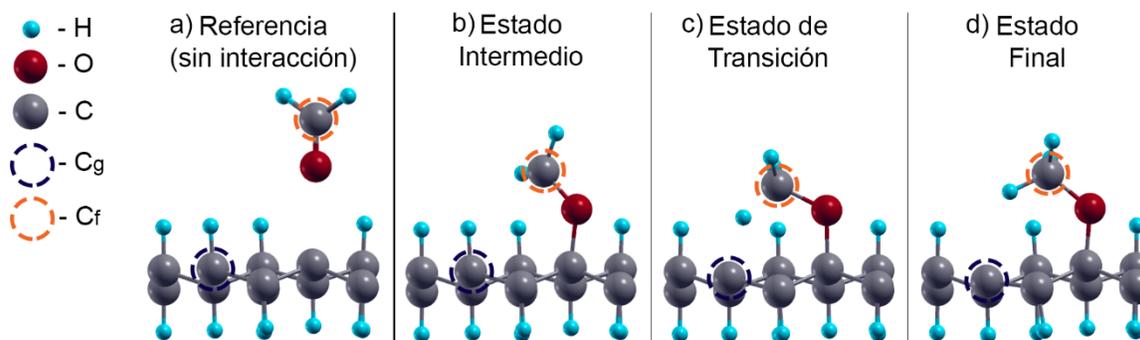


Figura 6. (a) Estado de Cero-Energía (superficie y molécula sin interacción), (b) adsorción de formaldehído, (c) Estado de Transición (abstracción del hidrógeno), y (d) Estado Final de la abstracción del hidrógeno a la molécula.

3.2 Abstracción del hidrógeno y camino de la reacción

En orden de abstraer el átomo de hidrógeno, la molécula debe superar una barrera de energía para romper el enlace C_g-H. Para estudiar este proceso calculamos la trayectoria de mínima energía (TME) de la abstracción del hidrógeno.

La TME fue calculada utilizando NEB. Con este, se calculó la energía de siete imágenes del sistema entre el Estado Intermedio y el Final. En esta trayectoria entendemos como el Estado Intermedio (EI), o imagen inicial, al momento en el que la molécula se acaba de adherir a la superficie y ha encontrado una posición estable. El Estado de Transición (ET), corresponde a la imagen donde el hidrógeno está siendo abstraído y la trayectoria se encuentra en su punto de mayor energía. Por último, el Estado Final (EF) corresponde al momento en el que la molécula ya se encuentra enlazada con el hidrógeno abstraído y esta alcanza su posición de menor energía. Las imágenes se encuentran separadas equidistantemente por lo que sus energías también se encuentran separadas a la misma distancia. De igual manera, en el caso de la imagen del ET, se utilizó un esquema de imagen libre (CI, por sus siglas en inglés), el cual permite que esta imagen del sistema llegue al punto de mayor energía de la trayectoria. Las TME obtenidas se muestran en la Figura 7.

Se calcularon dos diferentes TME debido a las interacciones específicas del sistema. El primer cálculo se realizó considerando la polarización del espín magnético (EP), ya que en nuestro sistema el desapareamiento de los electrones introduce un cambio en la dirección el espín de estos electrones. Más aún, la posición de la molécula sobre la superficie, sugería que las interacciones de van der Waals tendrían un efecto sobre la energía total del sistema y sobre la reacción en general, por lo que se incluyeron en el funcional para un segundo cálculo. Los valores de energía con respecto al nivel de cero-energía son presentados en la Tabla 1.

Tabla 1. Energías relativas para todos los estados de la reacción propuesta.

Caso	EI (eV)	ET (eV)	EF (eV)	Barrera de Energía (eV)
NEB – EP	-0.28	0.28	-0.33	0.56
NEB – EP + vdW	-0.52	0.26	-0.54	0.78

En ambos casos el EF es más energéticamente favorable que el EI, por lo que la reacción sí tiene como dirección preferencial la que se propuso. A continuación, se discuten los resultados obtenidos en cada caso, y sus respectivas barreras de energía.

En la Figura 7a, se muestra la TME para el cálculo con Espín Polarizado (EP). En este caso se observa una barrera de energía de 0.56 eV. La posición del ET por encima del nivel de cero-energía nos indica que la reacción propuesta no es la reacción preferencial en nuestro sistema. Al encontrar a ET por arriba de la energía de la molécula y la superficie separadas, entonces sería más fácil para la molécula separarse de la superficie que estabilizarse con el hidrógeno abstraído.

Con la introducción de un funcional que toma en cuenta interacciones de van der Waals (vdW), se esperaba que la energía del sistema mejorara. En la Figura 7b, se muestra la TME cuando se incluye el funcional de vdW (EP+vdW). De primera mano, la diferencia de energía entre el cero y los estados intermedio y final, nos indica que la molécula se une más fuertemente a la superficie en ambos estados. Sin embargo, la barrera de energía también aumenta hasta llegar a los 0.78 eV, mostrando de nuevo que la reacción propuesta no es preferencial y que no sucederá la mayoría de las veces.

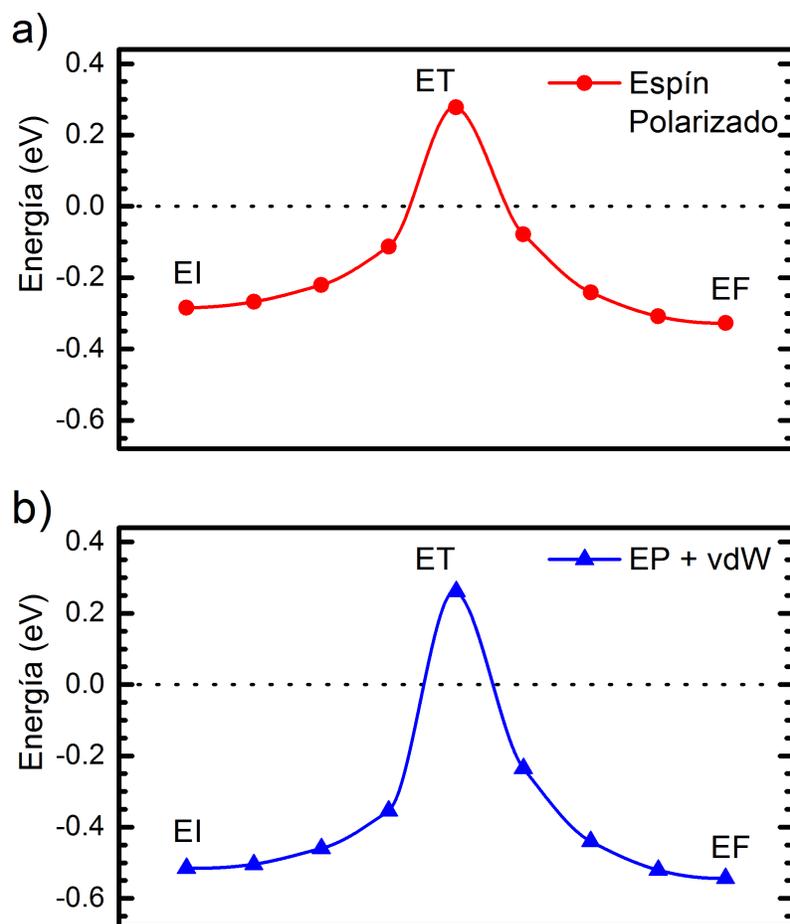


Figura 7. Energías relativas de la reacción propuesta considerando (a) la polarización del espín magnético y (b) esta misma polarización y el funcional para corregir por interacciones de vdW. En ambos casos el ET no siente el efecto de los resortes bajo el esquema CI.

Con las energías relativas obtenidas para nuestra reacción, podemos hacer una comparación con la misma reacción en otra superficie. Para el formaldehído adsorbido en SILICANO (análogo del grafano sustituyendo los carbonos por silicios), la barrera de energía reportada por Morachis-Galindo et al. es de 0.32 eV^{26} , y la barrera reportada por Kanai et al. para la superficie (111) del silicio hidrogenada es de 0.35 eV^{50} . Estas dos barreras sugieren que el silicio forma una mejor superficie para abstraer el hidrógeno en la reacción propuesta.

Más aún, esta diferencia de la barrera de energía en superficies de carbono y silicio, pudiera ser atribuida a la diferencia de electronegatividad de estos. En el grafano, la mayor electronegatividad del carbono sobre el hidrógeno, hace que el hidrógeno superficial tenga una carga parcial positiva. Mientras que, en la molécula, el oxígeno es más electronegativo, dejando

una carga parcial positiva en C_f . Entonces, al momento de la abstracción tanto C_f como el hidrógeno abstraído, presentan una repulsión de Coulomb. Caso contrario sucede en la superficie de silicano, el silicio es menos electronegativo que el hidrógeno, generando una carga parcial negativa en el hidrógeno a abstraer. Esto permite que la abstracción se lleve a cabo sin una repulsión de Coulomb en contra. De estos resultados se puede concluir que el silicio forma una mejor superficie para la adsorción de formaldehído.

3.3 Estructura Electrónica de los Estados Intermedio y Final

Se calculó la densidad de estados (DOS, por sus siglas en inglés) en los distintos pasos de reacción para describir sus propiedades electrónicas. Los cálculos de la DOS incluyen la diferencia en la polarización del espín magnético para los casos donde se incluyó este. Todos los resultados se muestran en la Figura 8.

En los incisos a y b de la Figura 8 se muestran las DOS correspondientes al estado del nivel de cero-energía, es decir, de la molécula y superficie sin interactuar. La DOS de la Figura 8a muestra claramente los picos localizados de la molécula de formaldehído, en acuerdo con lo reportado por Liu et al⁵¹. En la Figura 8b se muestra la DOS de la superficie de grafano con la vacancia de hidrógeno donde se adsorberá la molécula. El pico alrededor de la energía de Fermi en este caso corresponde al electrón desapareado que deja atrás la vacancia de hidrógeno. De manera similar, por la brecha que existe entre los estados ocupados y los desocupados, observamos la naturaleza semiconductora del grafeno hidrogenado aún con un electrón desapareado.

En la DOS del EI, mostrado en la Figura 8c, se pueden apreciar los cambios inducidos por la molécula ya unida a la superficie, especialmente en las energías negativas y en el último pico de la parte positiva. Así mismo, se comprueba que la naturaleza semiconductora del grafano sigue presente al unirse la molécula de formaldehído. En el EF, mostrado en la Figura 8d, se pueden observar de nuevo cambios en las energías positivas, pero la forma general de la superficie con la molécula se mantiene. También, se puede apreciar que los picos con espín hacia arriba y hacia abajo cerca de la energía de Fermi regresaron a una posición más acorde a la del electrón desapareado en la superficie.

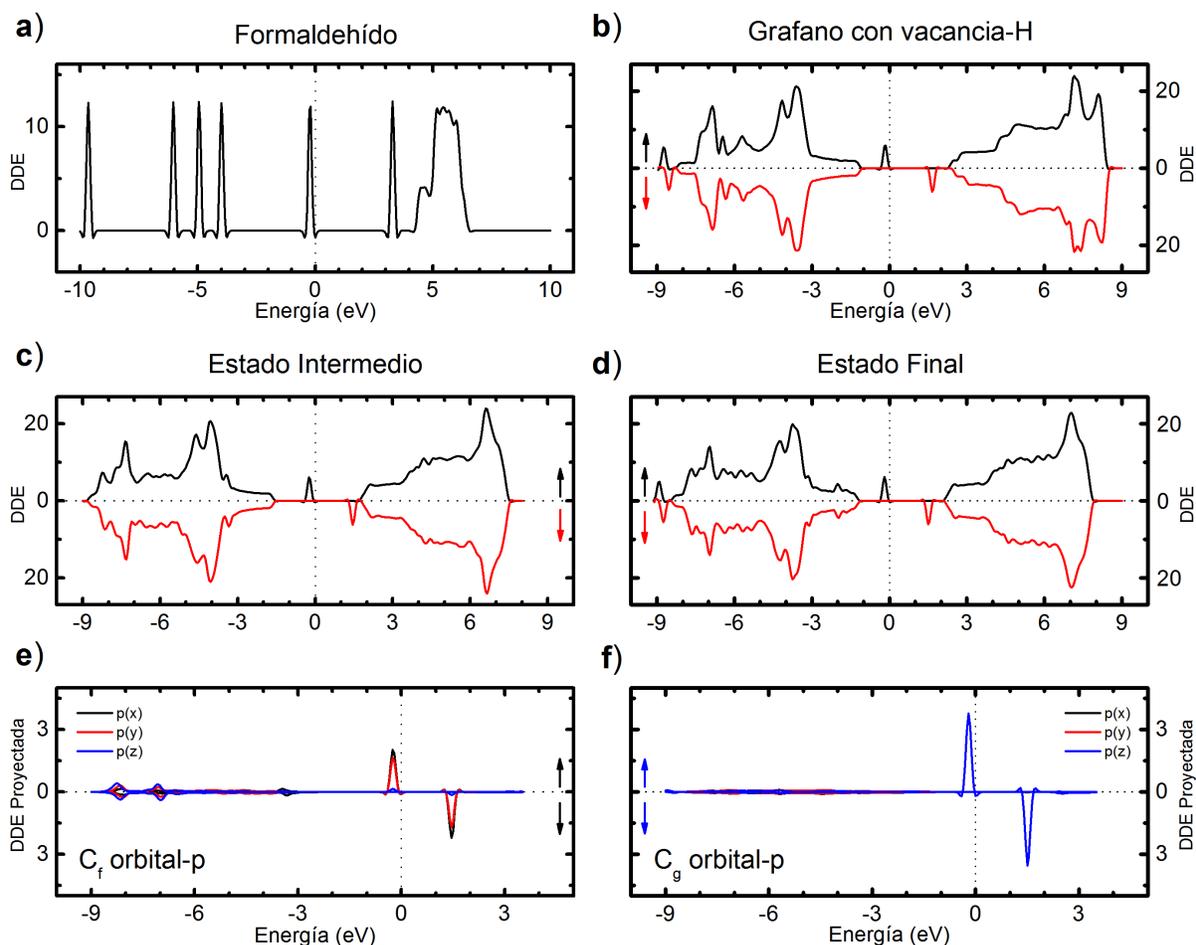


Figura 8. Densidades de Estado totales para (a) la molécula de formaldehído, (b) grafano con la vacancia de hidrógeno, (c) Estado Intermedio, (d) Estado Final, (e) C_f en el EI, y C_g en el EF.

En orden de describir mejor la estructura electrónica del carbono con un electrón desapareado, se proyectaron las densidades de estado de los átomos que lo presentan. Para el estado intermedio, se muestran los estados del orbital p del carbono de la molécula (C_f) en la Figura 8e. Mientras que, para el estado final, se muestra el orbital p del carbono del cual se abstrajo el hidrógeno (C_g) en la Figura 8f. En el caso del carbono de la molécula, observamos el electrón desapareado como el estado desocupado alrededor de 1.4 eV de energía. En este estado con espín hacia abajo, podemos discernir que tiene carácter tanto p_x como p_y . Mientras que en el carbono que cede el hidrógeno podemos ver que toda densidad de ese mismo estado energético viene del orbital p_z . El átomo desapareado con carácter p_x y p_y en la molécula, es el que causa la desestabilidad que promueve la abstracción del hidrógeno. En cambio, en el átomo de carbono del

grafano, los orbitales p_x y p_y están ocupados, lo que indica que este regresa a una configuración sp^2 .

3.4 Distribución de la densidad de espín

El cambio en la densidad electrónica de los carbonos involucrados en la abstracción del hidrógeno fue comprobado con la distribución de la densidad de espín. Las zonas resaltadas en la Figura 9, representan una diferencia entre las orientaciones hacia arriba y hacia abajo del espín, siguiendo $\sigma(\uparrow) - \sigma(\downarrow)$.

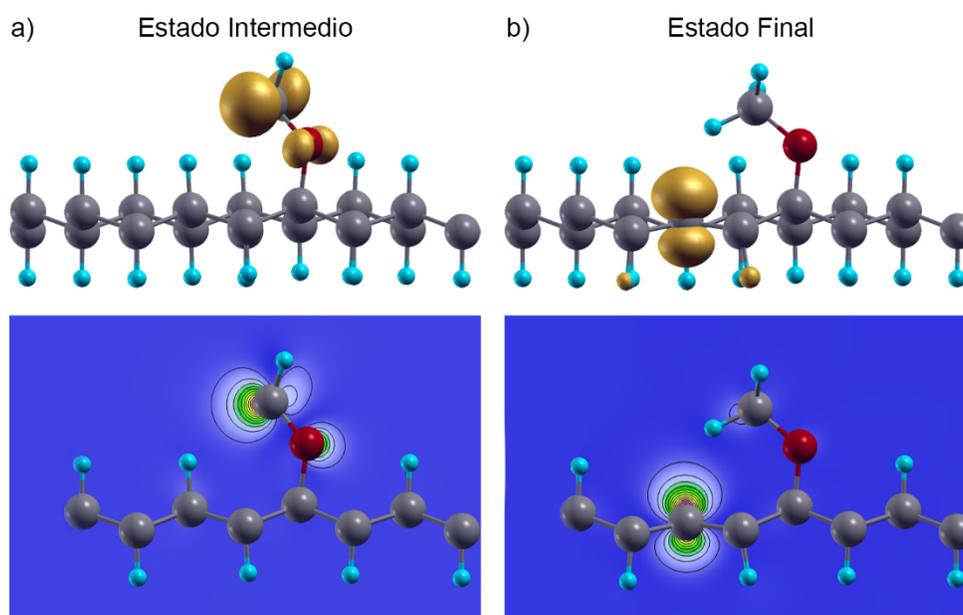


Figura 9. Distribución de la diferencia de espín ($\sigma(\uparrow) - \sigma(\downarrow)$) en los estados (a) intermedio y (b) final. Las distribuciones tridimensionales se muestran con isovalor de 0.1, mientras que las imágenes bidimensionales se tomaron del plano (020).

En el estado intermedio, mostrado en la Figura 9a, se observa cómo la inestabilidad debida al electrón desapareado se encuentra en el carbono de la molécula. Más aún, esta diferencia de espín arriba, también induce una diferencia en los electrones restantes del oxígeno. Esta inestabilidad es la que promueve la abstracción del hidrógeno vecino. Cuando el hidrógeno cambia de átomo, el electrón desapareado ahora se encuentra en el carbono del grafano, como se observa en la Figura 9b. En este estado, también se puede observar como el carbono del grafano induce un cambio en los hidrógenos de los carbonos vecinos al intentar regresar a una configuración sp^2 .

Capítulo 4. Conclusión.

Se utilizó la Teoría del Funcional de la Densidad para describir la adsorción de una molécula de formaldehído a una superficie de grafeno hidrogenado, y su consecuente reacción. La trayectoria de la reacción fue calculada utilizando el método de resortes descrito en la teoría de NEB. Adicionalmente, la descripción de la trayectoria de reacción fue mejorada utilizando corrección para las fuerzas no-locales de van der Waals, ya que estas ayudan a describir correctamente las interacciones entre la molécula y la superficie.

La reacción comienza cuando el formaldehído se une a una vacancia de hidrógeno de la superficie. La molécula al perder un enlace se vuelve muy inestable, por lo que un segundo paso de la reacción es necesario para que se estabilice. Este segundo paso es la abstracción de un hidrógeno vecino. La barrera de energía para el segundo paso es de 0.56 eV. Comparada con la misma reacción en silicano, ésta es más alta, por lo que el grafano no es un buen sustrato para la adsorción de formaldehído.

Referencias

1. Mary Elvira Weeks. *Discovery Of The Element*. (Journal Of Chemical Education, 1956).
2. Britannica Academic. s.v. Allotropy. *Encyclopædia Britannica*
3. Robertson, J. Amorphous carbon. *Adv. Phys.* **35**, 317–374 (1986).
4. Britannica Academic. s.v. Diamond. *Encyclopædia Britannica*
5. Georgakilas, V., Perman, J. A., Tucek, J. & Zboril, R. Broad Family of Carbon Nanoallotropes: Classification, Chemistry, and Applications of Fullerenes, Carbon Dots, Nanotubes, Graphene, Nanodiamonds, and Combined Superstructures. *Chem. Rev.* **115**, 4744–4822 (2015).
6. Geim, A. K. & Novoselov, K. S. The rise of graphene. *Nat. Mater.* **6**, 183–191 (2007).
7. Novoselov, K. S. *et al.* Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **306**, 666–669 (2004).
8. Cooper, D. R. *et al.* Experimental Review of Graphene. *Int. Sch. Res. Not.* **2012**, 56 (2012).
9. Denis, P. A. Density Functional Investigation of Thioepoxidated and Thiolated Graphene. *J. Phys. Chem. C* **113**, 5612–5619 (2009).
10. Park, S. & Ruoff, R. S. Chemical methods for the production of graphenes. *Nat. Nanotechnol.* **4**, 217–224 (2009).
11. Robinson, J. T. *et al.* Properties of Fluorinated Graphene Films. *Nano Lett.* **10**, 3001–3005 (2010).
12. Elias, D. C. *et al.* Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane. *Science* **323**, 610–613 (2009).
13. Sofo, J. O., Chaudhari, A. S. & Barber, G. D. Graphane: A two-dimensional hydrocarbon. *Phys. Rev. B* **75**, 153401 (2007).

14. Ilyin, A. M., Guseinov, N. R., Tsyganov, I. A. & Nemkaeva, R. R. Computer simulation and experimental study of graphane-like structures formed by electrolytic hydrogenation. *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures* **43**, 1262–1265 (2011).
15. Garcia, J. C., de Lima, D. B., Assali, L. V. C. & Justo, J. F. Group IV Graphene- and Graphane-Like Nanosheets. *J. Phys. Chem. C* **115**, 13242–13246 (2011).
16. Feng Huang, L. & Zeng, Z. Lattice dynamics and disorder-induced contraction in functionalized graphene. *J. Appl. Phys.* **113**, 083524 (2013).
17. Savini, G., Ferrari, A. C. & Giustino, F. First-Principles Prediction of Doped Graphane as a High-Temperature Electron-Phonon Superconductor. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 037002 (2010).
18. Bent, S. F. Organic functionalization of group IV semiconductor surfaces: principles, examples, applications, and prospects. *Surf. Sci.* **500**, 879–903 (2002).
19. Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W. & Hone, J. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science* **321**, 385–388 (2008).
20. Morozov, S. V. *et al.* Giant Intrinsic Carrier Mobilities in Graphene and Its Bilayer. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 016602 (2008).
21. Chen, W., Chen, S., Qi, D. C., Gao, X. Y. & Wee, A. T. S. Surface Transfer p-Type Doping of Epitaxial Graphene. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 10418–10422 (2007).
22. Niyogi, S. *et al.* Spectroscopy of Covalently Functionalized Graphene. *Nano Lett.* **10**, 4061–4066 (2010).
23. Hossain, M. Z., Walsh, M. A. & Hersam, M. C. Scanning Tunneling Microscopy, Spectroscopy, and Nanolithography of Epitaxial Graphene Chemically Modified with Aryl Moieties. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 15399–15403 (2010).

24. Wang, Q. H. & Hersam, M. C. Room-temperature molecular-resolution characterization of self-assembled organic monolayers on epitaxial graphene. *Nat. Chem.* **1**, 206–211 (2009).
25. Rubio-Pereda, P. & Takeuchi, N. Density Functional Theory Study of the Organic Functionalization of Hydrogenated Graphene. *J. Phys. Chem. C* **117**, 18738–18745 (2013).
26. Morachis-Galindo, D., Rubio-Pereda, P. & Takeuchi, N. Organic functionalization of silicane with formaldehyde and propanaldehyde. *Appl. Surf. Sci.* **392**, 841–848 (2017).
27. Britannica Academic. s.v. Quantum mechanics. *Encyclopædia Britannica*
28. Parr, R. G. On the genesis of a theory. *Int. J. Quantum Chem.* **37**, 327–347 (1990).
29. Koch, W. & Holthausen, M. C. Elementary Quantum Chemistry. in *A Chemist's Guide to Density Functional Theory* 3–18 (Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001).
30. Born, M. & Oppenheimer, R. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Ann. Phys.* **389**, 457–484 (1927).
31. Sommerfeld, T. Lorentz Trial Function for the Hydrogen Atom: A Simple, Elegant Exercise. *J. Chem. Educ.* **88**, 1521–1524 (2011).
32. Hartree, D. R. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.* **24**, 89–110 (1928).
33. Fock, V. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Z. Für Phys.* **61**, 126–148 (1930).
34. Koch, W. & Holthausen, M. C. The Electron Density as the Basic Variable: Early Attempts. in *A Chemist's Guide to Density Functional Theory* 29–32 (Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001).
35. Parr, R. G. Density Functional Theory. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **34**, 631–656 (1983).

36. Koch, W. & Holthausen, M. C. Electron Density and Hole Functions. in *A Chemist's Guide to Density Functional Theory* 19–28 (Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001).
37. Koch, W. & Holthausen, M. C. The Hohenberg-Kohn Theorems. in *A Chemist's Guide to Density Functional Theory* 33–40 (Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001).
38. Hohenberg, P. & Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **136**, B864–B871 (1964).
39. Koch, W. & Holthausen, M. C. The Kohn-Sham Approach. in *A Chemist's Guide to Density Functional Theory* 41–64 (Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001).
40. Kohn, W. & Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **140**, A1133–A1138 (1965).
41. Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865–3868 (1996).
42. Giannozzi, P. *Numerical Methods in Quantum Mechanics*. (University of Udine, 2016).
43. Jensen, F. Atomic orbital basis sets. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **3**, 273–295 (2013).
44. Ihm, J., Zunger, A. & Cohen, M. L. Momentum-space formalism for the total energy of solids. *J. Phys. C Solid State Phys.* **12**, 4409 (1979).
45. Troullier, N. & Martins, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B* **43**, 1993–2006 (1991).
46. Bloch, F. Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern. *Z. Für Phys.* **52**, 555–600 (1929).

47. Jónsson, H., Mills, G. & Jacobsen, K. W. Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions. in *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations* 385–404 (WORLD SCIENTIFIC, 1998).
48. Henkelman, G., Uberuaga, B. P. & Jónsson, H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. *J. Chem. Phys.* **113**, 9901–9904 (2000).
49. Giannozzi, P. *et al.* QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys. Condens. Matter* **21**, 395502 (2009).
50. Kanai, Y., Takeuchi, N., Car, R. & Selloni, A. Role of Molecular Conjugation in the Surface Radical Reaction of Aldehydes with H–Si(111): First Principles Study. *J. Phys. Chem. B* **109**, 18889–18894 (2005).
51. Liu, H., Zhao, M., Lei, Y., Pan, C. & Xiao, W. Formaldehyde on TiO₂ anatase (101): A DFT study. *Comput. Mater. Sci.* **51**, 389–395 (2012).

Participaciones y Producción

Artículos

- Ventura-Macias, E., Guerrero-Sanchez, J. & Takeuchi, N. Formaldehyde Adsorption on Graphane. *Comput. Theor. Chem.* En revisión.

Eventos Académicos

- III Simposio de Nanociencias y Nanomateriales, Ensenada B.C., junio 2017
Presentación Oral: **Ventura-Macias, E.**, Guerrero-Sanchez, J. & Takeuchi, N.
Formaldehyde Adsorption on Graphane.