



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**“ESTUDIO TEÓRICO DE NUEVOS SUSTRATOS DE
CARBONO, DERIVADOS DEL GRAFINO- γ ”**

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

M. EN C. CHRISTIAN ALEJANDRO CELAYA LÓPEZ

TUTOR PRINCIPAL:

DR. LUIS ENRIQUE SANORES CUEVAS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:

DR. JESÚS MUÑIZ SORIA
INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES, UNAM

DR. ROBERTO RENE SALCEDO PINTOS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM

Ciudad Universitaria, CD. MX. marzo 2020.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

AGRADECIMIENTOS

A mis padres..... Por apoyarme siempre en mis estudios y por el amor incondicional que me han brindado, su cariño ha sido mi principal motivación de seguir adelante a ellos les dedico esto y más.

A mi asesor, el Dr. Luis Enrique Sansores Cuevas por la dirección de la tesis e invaluable apoyo durante todo el trabajo del doctorado.

Al Dr. Jesús Muñiz Soria, por su continuo apoyo en la dirección de esta tesis y por sus invaluable consejos durante todos estos años de trabajo.

Al Dr. Dage Sundholm y su grupo de trabajo, por su apoyo en el fortalecimiento de mis herramientas teóricas durante mi estancia de investigación en la Universidad de Helsinki.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACYT, por la beca otorgada para la realización de este trabajo. El apoyo se encuentra con el número de becario 307823.

Al Programa de Apoyo a los Estudios de Posgrado, PAEP - UNAM, por los apoyos brindados a lo largo de este proyecto.

Al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica, PAPIIT - UNAM, por los apoyos financieros otorgados durante este proyecto.

A la Dirección General de Servicios de Cómputo Académico, DGSCA - UNAM, por el tiempo de cómputo brindado.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México por el apoyo técnico otorgado durante la realización de este trabajo.

A mis sinodales; los Drs. Marcela Beltrán, Luis Fernando Magaña, Miguel Castro y Andrés Botello, quienes amablemente participaron en la revisión de esta tesis.

¡GRACIAS TOTALES!



**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE
MATERIALES**

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**“ESTUDIO TEÓRICO DE NUEVOS SUSTRATOS DE
CARBONO, DERIVADOS DEL GRAFINO- γ ”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE
MATERIALES**

PRESENTA

CHRISTIAN ALEJANDRO CELAYA LÓPEZ

TUTOR PRINCIPAL:

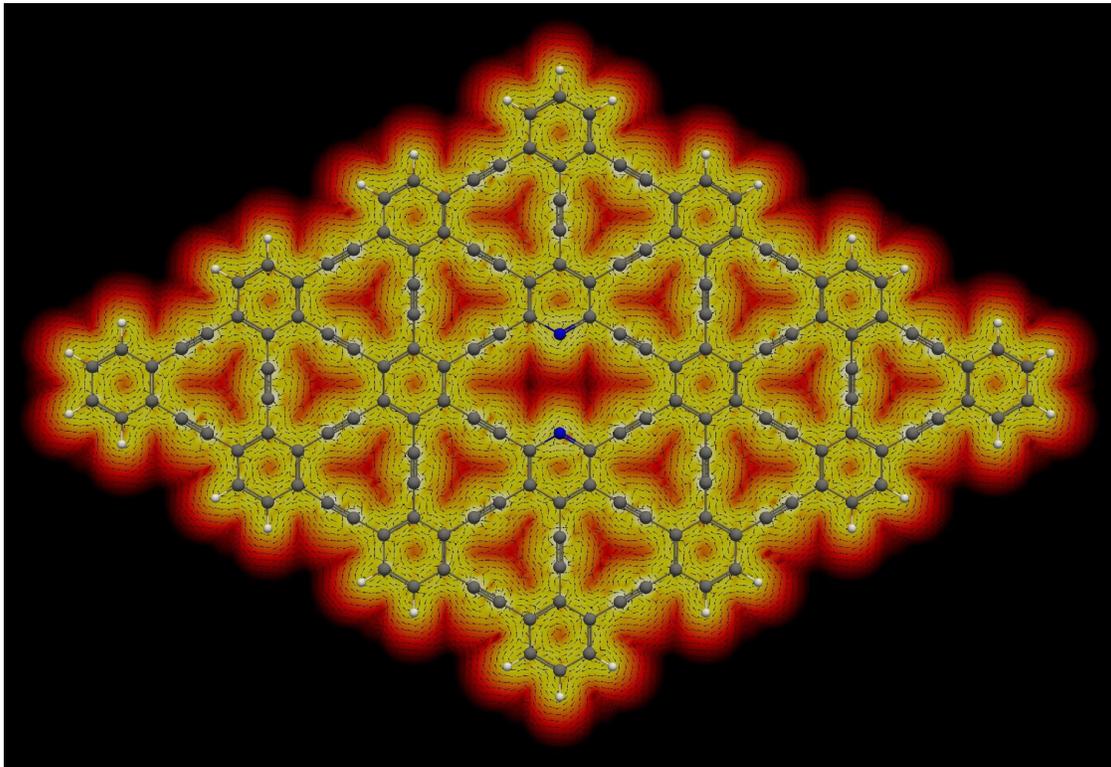
**DR. LUIS ENRIQUE SANORES CUEVAS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

Ciudad Universitaria, Ciudad de México, marzo 2020



La medida de la grandeza es una idea científica en la medida que estimula el pensamiento y abre nuevas líneas de investigación.

—Paul Adrien Maurice Dirac 1968.



Representación de la densidad de corriente para el modelo de grafino- γ con defecto puntual (vacancia tipo piridina)

ACRONIMOS

Afinidad Electrónica	AE
Energía de Enlace	BE
Segunda versión del Término Empírico de la Energía de Dispersión de Grimme	D2
Tercera versión del Término Empírico de la Energía de Dispersión de Grimme	D3
Teoría de los Funcionales de la Densidad	DFT
Densidad de Estados	DOS
Energía de Ionización	EI
Potencial Químico	μ
Aproximación de Gradiente Generalizado	GGA
Dureza Química	η
Hartre-Fock	HF
Hohenberg-Kohn	HK
Kohn-Sham	KS
Orbital Molecular Ocupado de Mayor Energía	HOMO
Combinación Lineal de Orbitales Atómicos	LCAO
Aproximación de la Densidad Local	LDA
Orbital Molecular Desocupado de Menor Energía	LUMO
Dinámica Molecular	MD
Trayectoria de energía mínima	MEP
Campo Autoconsistente	SCF
Densidad Parcial de Estados	PDOS
van der Waals	vdW
Intercambio y Correlación	XC

RESUMEN

En este trabajo teórico, se estudiaron las propiedades electrónicas de nuevos sustratos de carbono en 2 dimensiones (2D), los cuales se derivan de la estructura molecular del grafino- γ (GY- γ). Todos los sistemas propuestos fueron estudiados mediante cálculos de primeros principios basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT). Mediante el dopaje de átomos de nitrógeno (N), se modelaron nuevos sistemas de GY- γ con defectos locales. Con la finalidad de encontrar nuevas alternativas (químicas-físicas) que permitan modificar las propiedades electrónicas del GY- γ prístino a partir de la generación de defectos locales. Para llevar a cabo este estudio, los nuevos sustratos de GY- γ dopados con átomos de N y con defectos de vacancia (GYN), fueron optimizados mediante el funcional de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) y con la corrección de dispersión de Grimme (D2). Las estructuras de mínima energía fueron analizadas desde sus propiedades electrónicas, tales como los orbitales moleculares de frontera, mapas de densidad electrónica, densidad de estados, estructura de bandas, brechas de energías y distribución de carga. Con el fin de estudiar la estabilidad y reactividad de estos nuevos sustratos se calcularon parámetros químicos tales como la energía de ionización (EI), afinidad electrónica (AE), potencial químico (μ), dureza química (η) y trayectorias catalíticas en el proceso de adsorción de la molécula de O_2 .

La interacción de átomos metálicos con GY- γ , da como resultado estructuras de mínima energía interesantes, así como un mecanismo eficiente para modificar y ajustar las propiedades electrónicas de las nuevas estructuras GYN. Por ello se planteó estudiar la interacción con algunos átomos metálicos ($M = Ag, Au, Pt$ y Pd). Los resultados arrojaron altos valores en las energías de adsorción, lo cual indica que los defectos puntuales juegan un papel importante en la adsorción de los átomos M en los modelos de GYN ($M@GYN$). Se evaluó la interacción de algunas moléculas selectivas como H_2 , CO y O_2 . Los resultados muestran que los sistemas formados por el átomo de Pt , presentan alto potencial para ser implementados en sistemas catalíticos.

En el desarrollo de nuevos materiales funcionales, se investigó mediante la adsorción de pequeños cúmulos de cobalto (Co_{1-5}) sobre los sustratos de GYN. Los resultados muestran, que el depósito de Co_{1-5} ocurre en un proceso energéticamente favorable (exotérmico). El mecanismo de derrame de las moléculas H_2 sobre los nuevos compuestos encontrados ($Co_{1-5}@GYN$) fue analizado empleando cálculos de dinámica molecular (DM). Esta parte del trabajo busca contribuir en nuevas estrategias para que los colegas experimentales consigan desarrollar nuevos materiales funcionales con la capacidad de mejorar el almacenamiento de H_2 .

ABSTRACT

In this theoretical work, we studied the electronic properties of the graphyne- γ (GY- γ) employing ab-initio calculations based on the density functional theory (DFT). The novel systems were proposed by the addition of N atoms and the vacancy defects generation. The research purpose of this work is to figure out, if it is possible to tune the electronic properties of the GY- γ based on the local defects' induction. In order to achieve the objectives in this work, the geometries of the novel carbon substrates were optimized in two forms: a) GY- γ with N-atom doped and vacancy defects (GYNs) at the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) level of theory and with the Grimme dispersion (D2) correction. The electronic properties were studied with the geometries of minimum energy, frontier molecular orbitals, electronic density, density of states, bands structures, energy gaps and electron charge distribution. In order to study the stability and reactivity of these novel substrates, the chemistry parameters calculated were: ionization energy (IE), electronic affinity (EA), chemical potential (μ), chemical hardness (η) and catalytic paths of the adsorption process of the O₂ molecule.

Besides the metal atom interaction with the GY- γ substrate give us information about the chemical reactivity sites on these novel nanomaterials. The electronic properties were tuned by interaction of transition elements (M=Ag, Au, Pt and Pd). The high adsorption energy values indicated that local defects have a relevant role in the formation of novel single-metal atom complexes (M@GYNs). Additionally, the performance in the process of adsorption of the selective gases (H₂, CO and O₂.) was studied. The results indicated that the systems formed by the Pt atom have high potential to be implemented in catalytic process.

Finally, cobalt clusters (Co₁₋₅) interaction on these novel substrates were investigated. The results indicated, Co₁₋₅ deposition occurs in a thermodynamically favorable process (exothermic). Also, the spilling mechanism of the H₂ molecule was analyzed, on the Co₁₋₅@GYNs complexes found. In this part of the work looks for new experimental strategies to develop new hybrid materials with the capacity to improve the hydrogen storage.

1. CAPÍTULO 1 “Introducción y antecedentes”	3
1.1 Familia de alótropos en 2-Dimensiones	3
1.2 Grafinos- γ -n ($n \geq 4$)	6
1.3 Grafinos- γ y sus variantes-sustituciones	8
1.4 Interacción de átomos y cúmulos metálicos con Grafinos- γ	9
1.5 Antecedentes Experimentales	10
1.6 Potenciales aplicaciones	11
2. CAPÍTULO 2 “Propósito y Objetivos”	12
2.1 Propósito y Objetivos generales	12
2.2 Objetivos particulares	13
3. CAPÍTULO 3 “Metodología”	14
3.1 Métodos computacionales empleados	14
4. CAPÍTULO 4 “Investigación y resultados”	19
4.1 Estructura electrónica del grafino- γ	19
4.1.1 Aromaticidad del grafino- γ -sustrato	21
4.1.2 Interacción de metales de transición M en GY- γ -sustrato	22
4.1.3 Conclusiones preliminares.	24
4.2 Grafino- γ en condiciones periódicas (GY- γ)	25
4.2.1 Grafino- γ dopado con átomos N, descripción estructural	25
4.2.2 Estabilidad química	27
4.2.3 Estabilidad energética	29
4.2.4 Análisis de estructura electrónica	30
4.2.5 Cálculos de dinámica molecular	34
4.2.6 Potenciales aplicaciones como sistemas catalíticos	35
4.2.7 Trayectorias de reacción en la adsorción de O ₂ en GYN- β y δ	38
4.2.8 Conclusiones: Investigación I	39
4.3 Funcionalización de los sustratos GYNs con átomos de los metales nobles	40
4.3.1 Adsorción de cúmulo de Co _n (1-5) en GYN-defs	40
4.3.2 Análisis de estructura electrónica de los compuestos Pt@GYNs	43
4.3.3 Dinámica molecular para los complejos Pt@GYNs	46
4.3.4 Adsorción de las moléculas H ₂ , CO y O ₂ sobre los complejos Pt@GYNs	47
4.3.5 Análisis de orbitales moleculares de frontera	49
4.3.6 Conclusiones: Investigación II	50
4.4 Interacción de cúmulos de cobalto Co _n soportados en los sustratos GYNs-defs: Diseño de nuevos materiales para almacenar H ₂	51
4.4.1 Adsorción de cúmulo de Co _n (1-5) sobre los sustratos GYN-defs	52
4.4.2 Adsorción de m moléculas de H ₂ -Co _n ($m=1-6$, $n=1-5$)	56
4.4.3 Adsorción de m moléculas de H ₂ sobre Co _n @GYNs-def (m , $n=1-5$)	58
4.4.4 Efecto de la temperatura en los sistemas 5H ₂ -Co ₅ @GYNs	60

4.4.5 Conclusiones: Investigación III	61
5. CAPÍTULO 5 “Conclusiones”	62
6. REFERENCIAS	64
7. APÉNDICE A. Métodos teóricos	68
Ecuación de Schrödinger	68
Aproximación Born-Oppenheimer	69
Método de campo auto-consistente	71
Métodos de estructura electrónica	74
Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)	75
Teorema de Hohenberg-Kohn	76
Método de Kohn-Sham	78
Aproximación del gradiente generalizado	80
Funcional PBE	80
Funciones base	82
Pseudopotenciales	83
Ecuación de Kohn-Sham para ondas planas	84
Corrección de dispersión	86
8. APÉNDICE B. Material suplementario	88
9. APÉNDICE C. Artículos publicados	100

Capítulo 1

Introducción y antecedentes

Hoy en día la comunidad científica ha desarrollado novedosas técnicas experimentales para la síntesis y fabricación de materiales de última generación. Sumado a los avances teóricos, han surgido nuevas líneas de investigación en la ciencia e ingeniería de materiales tales como la nanociencia y la nanotecnología de materiales. Estos nuevos campos de conocimiento buscan entender a profundidad el comportamiento de la materia a una escala nanométrica ($\times 10^{-9}\text{m}$), debido a que las propiedades de los materiales se ven afectadas nivel macroscópico. En este capítulo se abordará los antecedentes en la investigación de nuevas nanoestructuras alótropos del carbono.

1.1 Familia de alótropos en 2-Dimensiones

Los alótropos del carbono han sido ampliamente estudiados en diversas áreas de la biología, medicina, producción de energía y conservación del medio ambiente. [1-8] Durante mucho tiempo se había considerado que el elemento de carbono se encontraba en la naturaleza en dos formas alotrópicas: grafito y diamante. Sin embargo, en los últimos años científicos han desarrollado métodos alternativos de síntesis y fabricación para encontrar nuevas nanoestructuras alotrópicas de carbono como lo son: fullerenos,[9] nanotubos de carbono [10] y el grafeno.[11] Estas estructuras se pueden representar de manera práctica en un diagrama de fases que representan las nanoestructuras de carbono [12] (como se ve en la Fig.1.1) de acuerdo con el grado de enlace covalente que se forma. Tomando en cuenta la gran variedad de nanoestructuras de carbono que se pueden formar, la investigación de novedosas geometrías de carbono, abre una ventana de oportunidades para generar materiales de diferente dimensionalidad.[13–17] En la última década, el uso y la funcionalización de estas nanoestructuras ha sido relevante en diferentes áreas tecnológicas [5–8,18]; abriendo el campo de interés tanto de la comunidad científica y como del sector privado, donde han

desarrollado diversas líneas de investigación en el estudio de nuevos nanomateriales a base de carbono.

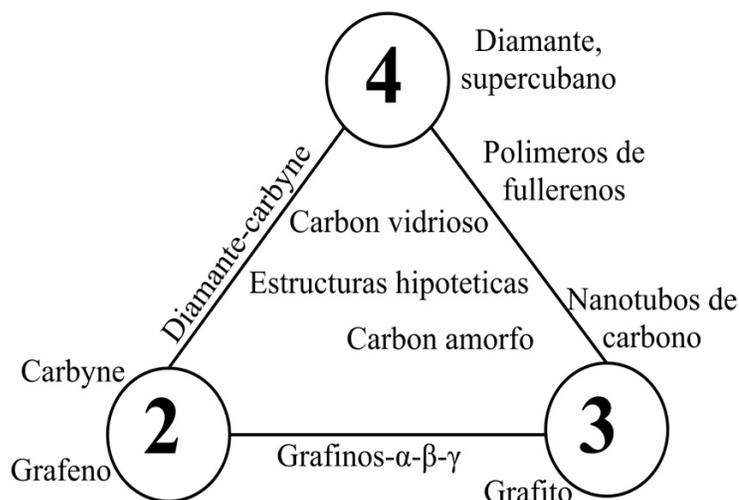


Fig. 1.1 Esquema de la clasificación estructural de las fases de carbono de acuerdo al número de átomos vecinos (2,3 y 4), donde se forman enlaces covalentes.

Desde el descubrimiento del grafeno en 2004,[11] la investigación de la materia a escala nanométrica ha surgido un nuevo campo de estudio conocido como materiales bidimensionales (2D).[13-17] Lo anterior se debe a que al igual que otros nanomateriales, las propiedades físicas y químicas de estas estructuras difieren enormemente de sus análogos en bulto (3D).[19-22] El grafeno es una estructura obtenida a partir del aislamiento o exfoliación de una lámina de grafito, donde los átomos están unidos por enlaces covalentes híbridos sp^2+sp^2 los cuales forman una estructura hexagonal o estructura tipo panel. Las propiedades electrónicas del grafeno lo catalogan como un material tipo semiconductor que puede operar a una escala nanométrica y a temperatura ambiente.[11] Debido a estas propiedades, el grafeno es un material candidato para ser implementado en dispositivos electrónicos cada vez más pequeños que cualquier otro material convencional (sustituto del silicio).[23-27]

Basados en las ideas anteriores, la comunidad científica ha centrado sus esfuerzos en sintetizar y fabricar la nueva generación de nanoestructuras de carbono.[25-29] Sin embargo, el reto que se tiene en los laboratorios es sintetizar y aislar de manera eficiente, nuevas formas alotrópicas de carbono estables e identificar las potenciales aplicaciones que estas pueden

poseer.[29-33] El estudio a nivel, teórico es una gran herramienta para investigar diferentes configuraciones de mínima energía que el carbono puede adoptar,[31-35] esto se debe a sus estados de hibridación que puede formar (sp^3 , sp^2 y sp^1). Por lo tanto, el estudio teórico de nuevos materiales, es una herramienta importante en la ciencia e ingeniería de los materiales que nos ayuda a comprender las propiedades físicas y químicas que estos pueden poseer.

En 1987 R.H. Baughman y H. Eckhardt,[36] fueron los pioneros en estudiar nuevas estructuras planas de carbono mediante cálculos semiempíricos de campo autoconsistente (MNDO). En su trabajo predijeron las estructuras y propiedades de nuevas fases de carbono desconocidas las cuales presentan alta estabilidad térmica. Estas nuevas fases de carbono son denominadas *grafinos* (GY), cuya estructura contiene enlaces del tipo acetilénicos ($-C\equiv C-$) que forman una lámina plana con un átomo de grosor y combinan los estados de hibridación sp^2+sp^1 . Esta nueva clase de estructuras se derivan de la formación de pequeños monómeros (planos y lineales) propuestos experimentalmente.[36] Los GY muestran una alta estabilidad estructural, así como interesantes propiedades electrónicas y magnéticas; con prometedoras aplicaciones.[37-41]

La familia de los GY presenta distintos arreglos atómicos, las cuales se diferencian en el número de enlaces tipo acetilénicos conectados entre sí, así como el orden de enlace. Entre las configuraciones de GY más representativas encontramos: grafino- α (GY- α), grafino- β (GY- β) y grafino- γ (GY- γ); como se pueden ver en la Fig.1.2. Estas estructuras han sido estudiadas tanto con cálculos de dinámica molecular (MD) [42] y teoría de los funcionales de la densidad (DFT); se ha encontrado que la adición de enlaces de tipo $-C\equiv C-$ (aumento de la conectividad), tiene gran influencia en las propiedades eléctricas y mecánicas de los GY.[43] Algunas de las propiedades notables de los modelos de GY es la estabilidad química al ser sintetizadas en superficies metálicas preferentemente cobre (Cu111),[44] excelentes propiedades electrónicas y favorable área superficial para favorecer reacciones químicas.[45-46]

Hoy en día, la diversificación de la investigación de los GY se ha concentrado en estudiar los mismos fenómenos fisicoquímicos,[41] que ocurren con su estructura homóloga

(grafeno). Se ha encontrado que estos nuevos materiales son candidatos para implementarse en dispositivos electrónicos para la conversión selectiva de algunos procesos químicos.[43-46] Debido a los diferentes tamaños de anillos que se forman (cavidades periódicas), se generan diferentes ambientes electrónicos, que favorecen a reacciones selectivas (oxidación de CO).[47]

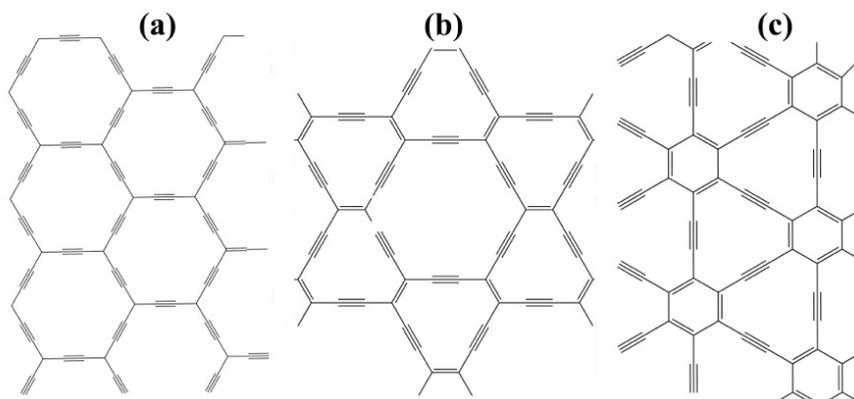


Fig. 1.2 Estructuras de grafinos: (a) grafino- α , (b) grafino- β , (c) grafino- γ .

1.2 Grafinos- n - γ ($n \geq 4$)

Actualmente diferentes grupos experimentales han concentrado esfuerzos en diseñar mecanismos de síntesis y procesos de fabricación de películas de GY. De acuerdo con Peng y colaboradores,[39] algunos pequeños fragmentos de GY han sido exitosamente sintetizados mediante la descomposición de compuestos orgánicos.[45] Para el caso del GY- γ es una estructura muy interesante, ya que es el compuesto molecular que presenta diversas alternativas en su método de síntesis.[47-49] Una característica importante del GY- γ es poder formar estructuras análogas mediante la adición de dos o más enlaces $-C\equiv C-$ entre los anillos hexagonales (GY- n - γ , donde $n \geq 1$).[50] Por conveniencia podemos distinguir las familias de los GY- n - γ representado por el número de $-C\equiv C-$ entre los carbonos de los anillos hexagonales vecinos (ver la Fig. 1.3).[36] La característica de adicionar n combinaciones $-C\equiv C-$, hace atractivo el estudio a profundidad de las diferentes nanoestructuras de GY- n - γ y sus derivados (dopados o defectos locales) con el fin de encontrar y potencializar sus posibles aplicaciones.[42] La arquitectura molecular que presenta el GY- γ es muy rica y variada, ya

que la adición y el remplazo del enlace $-C\equiv C-$, proporciona diversas e interesantes geometrías para ser estudiadas mediante cálculos *ab initio*.

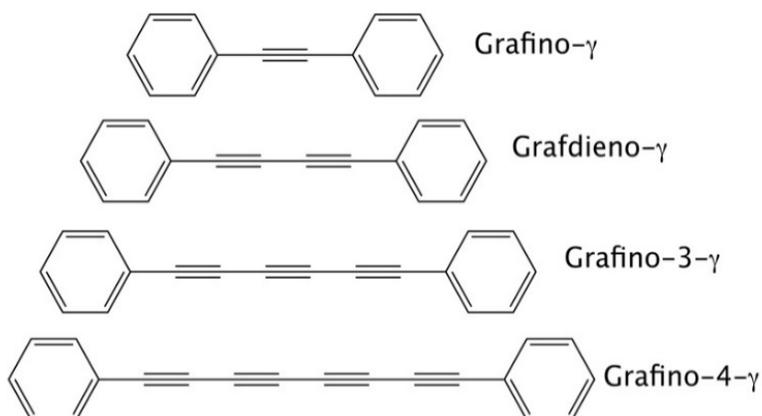


Fig. 1.3 Esquema de enlaces tipo acetileno, generadas en el GY- γ

La estructura electrónica de GY- γ se puede estudiar mediante su representación molecular mínima 1×1 . Su celda unitaria se conforma por 12 átomos [49] cuyos parámetros de red corresponden: $a = 6.86 \text{ \AA}$, $c = 6.72 \text{ \AA}$ y $\gamma = 120^\circ$. La característica plana del GY- γ proporciona propiedades de alta aromaticidad en los anillos hexagonales.[51] A diferencia del grafeno, el GY- γ presenta tres variantes de enlace en su arreglo molecular: sp^2+sp^2 (1.43 \AA) para los átomos que forman los anillos hexagonales, el enlace sp^2+sp^1 (1.40 \AA) para los átomos del tipo $-C=C-$ y enlaces triples tipo sp^1+sp^1 (1.23 \AA) los cuales determinan la separación entre los anillos hexagonales. La formación del GY- γ ha sido deducida a partir del remplazo de $1/3$ de los enlaces $-C=C-$ con los enlaces $-C\equiv C-$ a partir de un sustrato de grafeno. Las dos posibles representaciones de la celda unidad que se puede construir para el GY- γ , se muestran en la figura 1.4.[51-53]

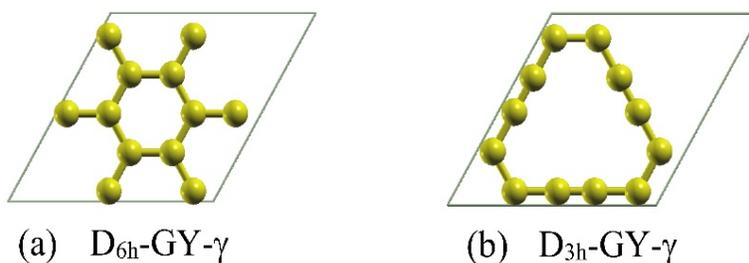


Fig. 1.4 Representación molecular de la celda unidad para el modelo de GY- γ .

Recientemente, algunos grupos experimentales han sintetizados con éxito, conjuntos poliméricos planos formando pequeñas películas de GY- γ y GY-2- γ , esta última conocida como *grafdieno- γ* . [54-55] Los resultados de estos trabajos sugieren que estos nuevos nanomateriales bidimensionales, poseen la capacidad de atrapar desde átomos metálicos hasta gases selectos. Por lo tanto, la investigación desde el enfoque de la estructura electrónica, es una herramienta poderosa que nos ayuda a entender las propiedades químicas y físicas de estos nuevos nanomateriales. [55-60]

1.3 GY- γ y sus variantes-sustituciones

Hoy en día se puede encontrar una gran cantidad de trabajos teóricos que han explorado la estructura electrónica del GY- γ y sus posibles formas que este puede adoptar. Una pequeña síntesis de las investigaciones más relevantes es mencionada a continuación. Yang y colaboradores [61] realizaron simulaciones de dinámica molecular y reportaron que las láminas del GY- γ son estables a temperaturas superiores de los 1000 K. Mediante cálculos de estructura electrónica, se ha encontrado que el GY- γ presenta propiedades electrónicas muy similares al grafeno (GN), [62-65] sin embargo, debido a su topología molecular, es considerado un material semiconductor, con una brecha de energía comparable a la del silicio (1.11 eV) lo que sugiere su uso potencial como sustituto del silicio para el desarrollo de materiales semiconductores. [67] Hoy en día, diversos trabajos han considerado a los átomos de nitrógeno (N) y boro (B) como elementos dopantes tipo electrón (tipo-n) y hueco (tipo-p) respectivamente en el grafeno., cuando se realiza un dopaje de sustitución; [58] sin embargo, en algunos casos el dopaje N en el grafeno se comporta como un elemento de dopaje tipo-p en lugar de tipo-n. Por otro lado, se ha reportado que el dopaje B/N (isoelectrónico) tiene la

capacidad de abrir una banda de energía en el grafeno.[68] Estudiar este tipo de dopaje, es esencial para ampliar su aplicación en dispositivos electrónicos que puedan ser una variante más al grafeno. Este mismo proceso de dopaje ha sido ampliamente estudiado en los GYs- γ . En años recientes se reportó la sustitución de átomos N y B en las estructuras [69-76] de GY- γ y GY- γ -2; los cuales modifican la reactividad del sistema. En el caso de los sistemas dopados con átomos N se observa un incremento de carga positiva de los átomos de carbono cercanos al átomo dopante debido a la electronegatividad del N, lo que favorece procesos al generar deficiencias de cargas en sitios selectos, este mecanismo es muy atractivo en algunas reacciones que se involucran en la catálisis.

En estudios teóricos previos, se ha demostrado que el GY- γ es un excelente sustrato para interaccionar con átomos metálicos (M) [77-80] en el interior de la superficie, esto se debe a que la hibridación $-C\equiv C-$ formas orbitales p_z en dirección perpendicular a la superficie, lo cual favorece la mezcla de orbitales d involucrados en la interacción de los átomos M. El grupo de trabajo de Chaozheng He [81] mediante cálculos de DFT, realizaron un barrido de la superficie del GY- γ al interaccionar átomos M. Reportaron que el sistema formado por un átomo de Ru-GY- γ presenta una mayor actividad catalítica en el proceso de oxidación del CO.[82] Otros estudios teóricos han predicho que el GY- γ soportado con átomos de Li y Mg tiene la capacidad de almacenar hidrógeno.[83-86] Recientemente S. Kim y colaboradores [78] realizaron un estudio teórico exhaustivo considerando todos los metales de transición (3d, 4d y 5d) y su difusión en la superficie del GY- γ mediante cálculos de primeros principios y correcciones de interacción dispersivas de Grimme D2, donde encontraron que los metales de transición modifican las propiedades electrónicas y magnéticas del GY- γ para aplicaciones prometedoras en spintrónica y nanomagnetismo.

1.4 Interacción de átomos y cúmulos metálicos en el Grafinos- γ

Recientemente D. Chen y colaboradores [79-80] han sido los pioneros en explorar la interacción de pequeños cúmulos metálicos (Au_n y Ag_n donde $n=1-4$) en la superficie de GY- γ . Ellos encontraron que durante el fenómeno de interacción entre cumulo metálico y superficie, la orientación de estos cúmulos juega un papel importante para determinar las

configuraciones de mínima energía. Por otro lado, el dopaje químico mediante el depósito de átomos metálicos, cúmulos o moléculas, sustrato dopado, generación de vacancias y estrés extremo, son métodos ampliamente conocidos para modificar las propiedades en el grafeno.[23-24] En este proyecto de investigación se busca modificar las propiedades intrínsecas del GY- γ , mediante el dopaje de átomos de nitrógeno (GYN- γ) para formar nuevas superficies con defectos puntuales. Además, se busca estudiar el efecto de adsorción de pequeños cúmulos metálicos soportados en estas nuevas superficies. Dado los antecedentes experimentales como teóricos que se tienen en la funcionalización del grafeno; en este proyecto se busca las potenciales aplicaciones del GY- γ al explorar nuevos sistemas de carbono funcionalizados. Con la finalidad de hacer más atractiva la síntesis de nuevos materiales a base de carbono.

1.5 Antecedentes experimentales

A pesar de los novedosos métodos existentes en la elaboración de nanoestructuras de carbono [87-90], la síntesis de alguna variante del GY- γ aún no ha sido exitosamente reportada como en el caso del grafeno. Los primeros intentos fueron propuestos por Diederich en 1994 [88] basados en la síntesis de nuevas fases de carbono obtenidas a partir de la oligomerización de moléculas orgánicas. Posteriormente, Haley en 2008 [89] presento una estrategia para la formación de redes planas de carbono reproduciendo la celda unitaria GY- γ , el método consiste en formar estructuras características a los GY- γ a partir de sistemas de fenilos (C_6H_5OH). Por otra parte, se ha teorizado [89] que los sustratos de GY- γ pudieran ser sintetizados, al ser soportado en una superficie metálica mediante una técnica de depósito de vapor químico de moléculas orgánicas. En el 2010, el grupo de G. Li [41] reportó la formación de una película de 3.61 cm^2 de grafidienos (GYD) soportados en una superficie de cobre empleando hexametilbenceno como molécula precursora; sin embargo, aún no ha sido aislada exitosamente. Las estrategias de síntesis apuntan que los GY- γ pueden ser exitosamente sintetizados en soportes y plantillas metálicas. Este método está relacionado con la técnica de deposición química de vapor de algunas moléculas precursoras orgánicas. Con base en las últimas evidencias experimentales el GY- γ es un alótropo del carbono cuyas propiedades electrónicas y estructurales aún deben ser estudiadas exhaustivamente.[45,91-

93]

1.6 Potenciales aplicaciones

Debido a las características estructurales y propiedades electrónicas del GY- γ hacen de este un material prometedor para potenciales aplicaciones.[16,19] Gracias a sus propiedades intrínsecas de semiconductor, el GY es un mejor candidato que el grafeno para la construcción de dispositivos electrónicos como transistores y dispositivos fotovoltaicos.[38-39]

La moderada brecha de energía del GY- γ comparada a la del silicio (1.11 eV), sugiere un uso potencial como sustituto del silicio para el desarrollo de materiales semiconductores.[16,41] Entre las aplicaciones prometedoras de GY- γ , podemos encontrar nanoalambres de carbono, transistores, sensores electrónicos, semiconductores con metales híbridos, conductor anisótropo, desalación molecular del agua, permeación de gases, almacenamiento de energía (captura de H₂) y como material de ánodo para baterías de ion litio.[22,23,49] Por otra parte, algunos trabajos han logrado ajustar mecánicamente el intervalo de brechas de energías. Por lo tanto, el GY- γ es un material candidato para hacer un material híbrido al sustituir algunos enlaces por átomos metálicos, generando así nuevos semiconductores de una monocapa. A demás de la gran variedad de aplicaciones encontradas para este nuevo material, en años recientes se ha estudiado el efecto de oxidación del CO + O₂ en estos sistemas, soportados con átomos de metales de transición.[45,46,47] Sin embargo, el efecto de cúmulos metálicos soportados en GY o bien variantes en su estructura (átomo sustituyente), pudiera presentar propiedades catalíticas interesantes, que aún no han sido del todo estudiadas.

Capítulo 2

Propósito y Objetivos

2.1 Propósitos y Objetivos generales

El propósito de esta investigación tiene como base los antecedentes teóricos-experimental que se han obtenido tanto para las diferentes variedades del grafeno, así como el grafino. En base a estas ideas, surgen algunas preguntas importantes: i) ¿Como influyen los defectos locales, mediante el dopaje de átomos de nitrógeno (N), respecto a la estructura del grafino prístino? ii) ¿Es posible generar defectos de vacancias en la estructura del grafino prístino? iii) Los defectos locales generados. ¿Pueden favorecer a la adsorción de átomos-cúmulos metálicos sobre las nuevas superficies de grafino? iv) Con la funcionalización de átomos-cúmulos metálicos, sobre las nuevas estructuras de grafino. ¿Se puede mejorar la capacidad de adsorber gases selectos, para ser propuestos en aplicaciones de catálisis?

Para dar respuesta a estos propósitos, definimos como un objetivo general de la investigación la siguiente idea: Empleando cálculos de estructura electrónica, se estudia distintas geometrías derivadas la estructura molecular del GY- γ prístino, mediante la generación de defectos locales, tales como sustitución de átomos de N y defectos de vacancia tipo piridina. Posteriormente, se evaluará la interacción de átomos-cúmulos metálicos de diferentes tamaños sobre las nuevas geometrías encontradas. Así mismo, se analizará el efecto de temperatura para entender la estabilidad térmica de los nuevos sistemas encontrados. Finalmente, se estudiará la absorción de moléculas selectas (O_2 , CO , H_2) en los sistemas de mínima energía encontrados, con la finalidad de encontrar el átomo-cúmulo metálico que favorezca en algunos procesos catalíticos.

2.2 Objetivos particulares

- Generar defectos locales en la estructura del GY- γ prístino. Con el fin de modificar sus propiedades electrónicas.
- Encontrar sitios favorables de mínima energía en el sustrato de GY- γ prístino y con defectos locales, donde átomos metálicos (M) puedan ser adsorbidos.
- Entender el rol que juegan los defectos locales en el GY- γ con las interacciones con átomos metálicos (M).
- Evaluar el rendimiento de estos nuevos materiales funcionales, mediante la adsorción de algunos gases selectos (O_2 , CO, H_2). Con la finalidad de ser propuestos en algunas reacciones catalíticas.
- Determinar el mecanismo de adsorción de moléculas de hidrógeno en los sistemas M_n -GY & $M_n@GYN$. Con el objetivo de predecir nuevos materiales de 2D a base de carbono, para ser implementadas en el almacenamiento del H_2 .

Capítulo 3

Metodología

La química cuántica es la aplicación de la mecánica cuántica para el estudio de sistemas moleculares. Los métodos de estructura electrónica son herramientas que nos ayudan a la descripción de sistemas moleculares a diferentes escalas, desde un solo átomo hasta sistemas complejos de cientos de átomos. Los cálculos de química cuántica normalmente nos permiten obtener con precisión las energías electrónicas en moléculas, mediante un conjunto de aproximaciones. En consecuencia, una gran variedad de propiedades puede ser calculadas con estas aproximaciones. Es por eso, por lo que parte de los métodos empleados en el desarrollo de este trabajo se abordarán de manera breve; en ellos se describirán los métodos de química cuántica, así como algunos fundamentos teóricos que respaldan los resultados obtenidos en este trabajo.

3.1 Métodos computacionales empleados

Todos los cálculos de estructura electrónica se elaboraron con métodos química computacional empleando la teoría de funcionales de la densidad (DFT).[94] Esta teoría parte de los teoremas propuestos por Hohenberg-Kohn, los cuales establecen que la densidad electrónica de un sistema molecular es la única variable estrictamente necesaria para conocer las propiedades electrónicas del sistema en su estado base. Estos teoremas fueron desarrollados de manera analítica mediante las ecuaciones de Kohn y Sham (KS), las cuales nos ayuda a encontrar la energía mínima y la densidad electrónica de un sistema molecular en su estado base. En las ecuaciones de KS, aparece el término del funcional de energía de intercambio y correlación (XC), éste describe la dinámica de los electrones en la densidad electrónica. Sin embargo, la dificultad hallada en esta metodología es que no se conoce de manera exacta el funcional que describa la física de los electrones dada una densidad electrónica. Para ello, la química cuántica ha desarrollado aproximaciones para describir funcionales de XC que representen la dinámica de los electrones en un sistema molecular (Para mayores detalles consultar el apéndice A).

Para los cálculos de optimización de geometrías, se empleó el funcional XC mediante la Aproximación del Gradiente Corregido (GGA) de Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE).[95] Este funcional se escogió debido a que reproduce exitosamente tanto parámetros estructurales como propiedades electrónicas de monocapas de carbono reportadas experimentalmente.[34,56] Además, se incluyeron las correcciones de dispersión electrónica desarrolladas por Grimme y colaboradores (DFT-D2).[96] Estas correcciones son importantes para describir las interacciones de van der Waals, las cuales tienen relevancia en sistemas de 2D.

En este trabajo se utilizó diferentes perspectivas de estudio del GY- γ . La primera fue para los sistemas moleculares asilados (GY- γ -sustrato), se empleó un conjunto base del tipo Pople, específicamente la 6-31G(d,p),[94] la cual describe a seis funciones gaussianas primitivas para las capas internas, mientras que para la capa de valencia se describe con dos funciones; una interna formada por una combinación lineal de tres funciones gaussianas primitivas y una externa forma para una ola función gaussiana primitiva. A esta base se le añaden funciones de polarización (adición de orbitales de mayor energía al estado fundamental), para átomos diferentes al hidrogeno (H) se suman funciones d y para el átomo de H se agregan funciones del tipo p. Este tipo de funciones favorecen la descripción de las geometrías moleculares. Para átomos con numero atómico $Z > 38$, especialmente para elementos pesados como es el caso de los metales de transiciones del cuarto periodo, se utilizó el pseudopotencial LANL2DZ,[97] ajustable para elementos después del tercer periodo ($n > 3$), con orbitales de valencia $nd(n+1)s$ y $(n+1)p$. Este pseudopotencial ha sido ampliamente utilizado para reproducir las propiedades electrónicas de compuestos o cúmulos que contienen átomos pesados. LANL2DZ trabaja con los siguientes electrones de valencia: 19 e para el Ag y Au, 18 e para Pd y Pt.

Para los sistemas moleculares en condiciones de enlace periódico (PBC), empleamos funciones de onda plana aumentada, mediante un pseudopotencial ultrasuave (USPP),[97] todos estos generados a partir de cálculos escalar-relativista, mediante el código de Vanderbilt.[98] La valencia de los estados electrónicos se consideró como: $1s^1$ para H, $2s^2 2p^2$ para C, $2s^2 2p^3$ para N y $2s^2 2p^4$ para O, $4d^{10}$ para Pd, $5d^{10}$ para Pt, $4d^{10} 5s^1$ para Ag y $5d^{10} 6s^1$ para Au. Finalmente, en para la investigación de cúmulos de cobalto se empleó la forma no

loca del pseudo potencial de Troullier-Martins de norma conservativa [99] y orbitales atómicos localizados como conjuntos base (bases numéricas). Se considero la base doble ζ polarizada (DZP).

Con la finalidad de estudiar la estabilidad de los sistemas formados, se analizaron algunos parámetros de estabilidad energética. Se considero la energía de cohesión por átomo ($E_{cohesion}$), para todos los sistemas bajo estudio, los cuales se obtiene a partir de la siguiente ecuación:

$$E_{cohesion} = \frac{[E_{GY-monocapa} - (n_C \times E_C)]}{n_C}$$

Ecuación 3.1

$$E_{cohesion} = \frac{[E_{GYN-monocapa} - ((m_N \times E_N) + (n_C \times E_C))]}{n_{cell}}$$

Ecuación 3.2

En las ecuaciones de arriba podemos encontrar os términos de las auto energías de un átomo de carbono en su estado base (E_C) y la energía para la monocapa de carbono ($E_{GY-monocapa}$), con n_C es el número de átomos de carbono en la celda unidad. Para el caso de los nuevos sustratos de GYN- γ , la $E_{cohesion}$ se calcula tomando en cuenta las energías de un solo átomo de N (E_N), donde m_N es el número de átomos N que contiene la celda unidad y n_{cell} corresponde al número total de átomos en la celda unidad. Así mismo, las energías de formación (E_f), fueron calculados para los GYNs encontrados mediante la siguiente ecuación:

$$E_f = [E_{GYNs} + n_y \mu_C - E_{GY-\gamma} - m_x \mu_N]$$

Ecuación 3.3

Donde E_{GYNs} y $E_{GY-\gamma}$ corresponde a la energía total de los sistemas dopados GYNs y GY- γ para el sistema no dopado respectivamente. Los parámetros n_y y m_x denotan el número de átomos de C que son sustituidos y el número de impurezas añadidas en cada sistema. Los

valores del potencial químico para se obtienen a partir de la energía electrónica total de la molécula N_2 y de una lámina de GY- γ , las cuales se obtienen con las siguientes expresiones: $E_{GY-\gamma}/n_c$ y $E_{N_2}/2N$.

Para los procesos de adsorción en los sustratos de carbono, se empleó la expresión de la energía de adsorción E_{ads} , calculada con la siguiente expresión:

$$E_{ads} = [E_{(GY-sustrato+X)}] - [E_{GY-sustrato} + E_X]$$

Ecuación 3.4

Donde $E_{(GY-sustrato+X)}$ es la energía total del adsorbato-sustrato, $E_{GY-sustrato}$ es la energía total del sustrato y E_X corresponde a la energía total del adsorbato, respectivamente.

Por otra parte, el análisis de transferencia de carga, tanto de los átomos N dopantes como de los átomos y moléculas absorbidas, son calculados empleando el análisis de población Löwdin.[101] Por lo tanto, se mapearon las isosuperficies de la diferencia de carga total $\rho_{diff}(r)$, la cual se define como:

$$\rho_{diff}(r) = \rho_{GY-sustrato+X}(r) - \rho_{GY-\gamma}(r) - \rho_X(r)$$

Ecuación 3.5

Donde $\rho_{GY-sustrato+X}(r)$, es la densidad de carga total del adsorbato-sustrato, $\rho_{GY-\gamma}(r)$ representa la densidad de carga del sustrato y $\rho_X(r)$ representa la densidad de carga del adsorbato aislado. Todos los cálculos son representados en la misma celda unidad.

Adicionalmente, exploramos la estabilidad química, empleando el potencial químico (μ) y la dureza química (η) para evaluar la estabilidad química.[102-103] Como criterio fueron empleados en términos del principio de dureza química. En este sentido, utilizamos las siguientes relaciones procedentes de DFT, que se dan en términos del sistema en energía mínima.

$$\mu = - \left[\frac{(EI + AE)}{2} \right]$$

Ecuación 3.6

$$\eta = \left[\frac{(EI - AE)}{2} \right]$$

Ecuación 3.7

Donde las EI es la energía de ionización y AE es la afinidad electrónica vertical. Estas dos cantidades se pueden definir como $EI = E(+) - E_0$ y $AE = E_0 - E(-)$, donde $E(+)$ es la energía del Sistema en estado catiónico y $E(-)$ corresponde a la energía del Sistema en estado anión.

Para analizar el carácter de aromático de los GY- γ -sustrato. Los anillos característicos fueron cuantificados empleando cálculos de NICS (Nuclear Independent Chemical Shift) de acuerdo con el método de Schleyer y colaboradores.[104] Este método consiste en colocar un átomo “fantasma” en el centro del anillo a estudiar, tal estructura debe ser optimizada para después realizar un cálculo de propiedades magnéticas. El resultado que se obtiene para el átomo fantasma es el valor del NICS (cambiando el signo de dicho valor). De esta forma, el NICS será un índice de aromaticidad en el que un valor negativo se refiere a la aromaticidad y uno positivo es de antiaromaticidad.

Para el análisis de las barreras de energía de adsorción, se empleó el método de trayectoria de energía mínima (MEP) en el proceso de adsorción del adsorbato en los sustratos GYNs. Se utilizó el método de banda eléctrica (NEB) [105] con la técnica de iteración Davison para encontrar las configuraciones de mínimos locales. Esta metodología está desarrollada para encontrar un estado de transición en la superficie de energía potencial de un sistema dado, a través de una serie de estados de imagen en una ruta de reacción. La reacción conecta los reactantes con los productos.

Finalmente, simulaciones ab initio de dinámica molecular (MD) [106] fueron empleadas para entender el efecto de temperatura de los nuevos sustratos GYNs. Se analizó la conformación estructural en pequeños intervalos en la superficie de energía potencial (PES) para encontrar la estabilidad estructural. Los cálculos de DM fueron evaluados a altas temperaturas ($T=1000$ K) y a largos intervalos de tiempo ($t > 100$ s).

Capítulo 4

Investigación y resultados

En este capítulo se abordará la investigación realizada mediante cálculos de estructura electrónica los cuales han sido previamente mencionados en el capítulo 3. Los resultados son descritos en cuatro partes: 1) En la primera parte, analizamos la interacción de pequeños cúmulos metálicos sobre la estructura más representativa del GY- γ -sustrato. 2) En la segunda parte, se discuten los resultados obtenidos con nuevos sistemas de GY- γ modificados, mediante la adición de defectos locales. 3) En el tercer punto, se aborda el estudio de átomos metálicos sobre los nuevos sustratos previamente reportados (GYNs). Además, se evalúa la capacidad de absorber gases selectos como: CO, H₂, y O₂. 3) Finalmente, se discuten los resultados de la interacción de cúmulos de cobalto sobre los GYNs, así como la capacidad de almacenar moléculas de H₂ en estos nuevos sistemas híbridos. Los resultados encontrados en esta investigación buscan en proponer nuevos nanomateriales de 2D que incentiven a los colegas experimentales a desarrollar la nueva ingeniería para sintetizar y fabricar nanomateriales híbridos a base de carbono.

4.1 Estructura electrónica del grafino- γ

Tal como se menciona en el capítulo 1, existen diferentes maneras de analizar la estructura electrónica del GY- γ , las cuales corresponden a un sistema molecular aislado (GY- γ -sustrato) así como un modelo en condiciones de enlace periódico (PBC). Tales configuraciones son presentadas en la figura 4.1. El modelo de GY- γ -sustrato, se forma a partir de tres anillos bencénicos conectados entre si por un enlace $-C=C-$. Esto genera un arreglo simple de un anillo de 12 miembro en el centro de la molécula. Los parámetros de enlace de esta molécula son descritos en la Figura 4.1.a. Estas longitudes de enlace corresponden a los diferentes estados de hibridación característicos del GY- γ (sp^1+sp^1 , sp^2+sp^1 y sp^2+sp^2). Por otro lado, una configuración similar al GY- γ -sustrato, puede obtenerse en PBC mediante la construcción de una supercelda 2×2 (ver la figura 4.1.b).

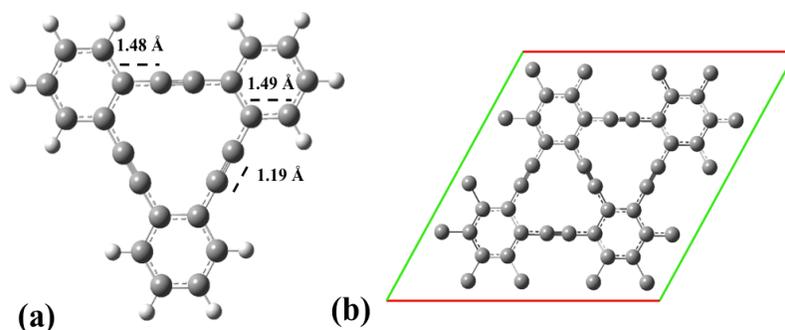


Fig. 4.1 (a) Representación molecular del GY- γ -sustrato y (b) representación de la supercelda 2×2 del GY- γ .

Se puede considerar que el uso del sistema GY- γ -sustrato ($C_{24}H_{12}$) es un excelente modelo para simular las propiedades electrónicas del GY- γ . Sin embargo, en la literatura podemos encontrar 4 sistemas laminales que pueden construirse. En la figura 4.2, se muestran 4 modelos aislados empleados en cálculos de DFT. Se puede apreciar que a medida que aumenta el tamaño del sistema, la diferencia entre el orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO) y el orbital molecular desocupado de menor energía (LUMO) se reduce. Esto se debe a que los estados moleculares comienzan a traslaparse, generando bandas de energía las cuales son características de los sistemas periódicos. Tal como se menciona en el capítulo 1, la estructura de GY- γ se puede reproducir de manera periódica mediante dos tipos de celda unidad (D_{6h} -GY- γ y D_{3h} -GY- γ). En el caso de los modelos moleculares aislados, encontramos que los sustratos D_{3h} - $C_{24}H_{12}$ y D_{6h} - $C_{66}H_{18}$ presentan un grupo de simetría similar a los dos tipos de celda unidad. Por otra parte, los sustratos D_{2h} - $C_{86}H_{22}$ y D_{2h} - $C_{162}H_{30}$ mantienen la misma simetría, así como la propiedad electrónica de un sistema molecular con carácter semiconductor. Estos resultados son los más aproximados a los que se tiene reportado en la literatura. Sin embargo, la idea de emplear un gran número de átomos en nuestros cálculos de estructura electrónica aumenta el tiempo computacional, así como los errores en la superposición de bases. Por lo tanto, escoger los modelos pequeños nos ayuda a tener una primera aproximación de las propiedades electrónicas del GY- γ , así como tener una mejor eficiencia en los recursos computacionales.

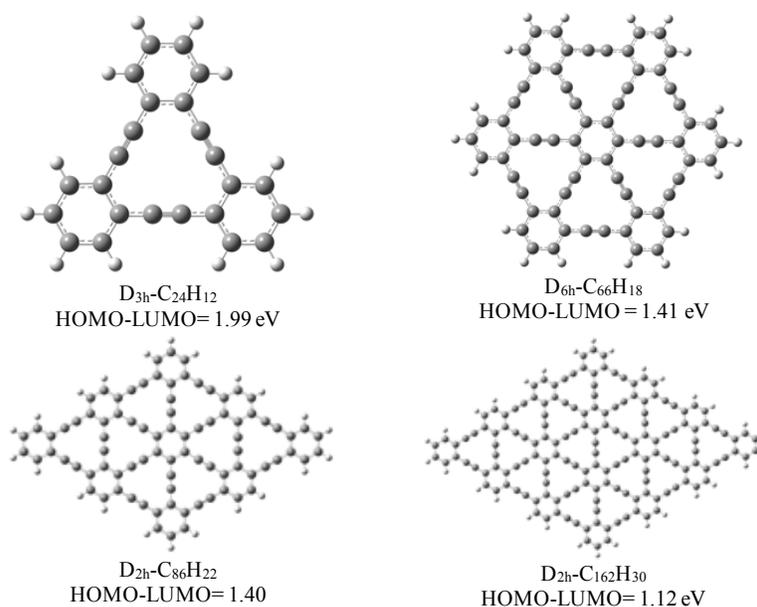


Fig.4.2 Modelos moleculares de sustratos de GY- γ optimizadas con el nivel de teoría PBE-D3/6-31G(d,p).

4.1.1 Aromaticidad del grafino- γ -sustrato

La aromaticidad juega un papel importante en moléculas policíclicas cuya característica principal es la planaridad en su estructura. El carácter aromático fue analizado para la estructura GY-g-sustrato, la cual presenta 4 anillos: 3 anillos de seis miembros y uno central de 12 miembros. Los NICS son calculados mediante la adición de un átomo fantasma en el centro de estos anillos. Los resultados son presentados en la figura 4.3.a, donde podemos corroborar, que los anillos de 6 miembros tienen carácter aromático (-3.90 ppm), mientras que el centro del anillo de 12 miembros indica antiaromaticidad (4.82 ppm). Sin embargo, la síntesis de este tipo de molécula muestra una alta estabilidad termodinámica. Para asociar esta propiedad química a nuestros resultados, se investigó la densidad de corriente magnética inducida mediante el programa GIMIC.[107,108] Los resultados arrojados por este programa nos permiten visualizar las corrientes diatropicas (dirección a la manecilla del reloj) y las paratropicas (dirección contraria a las manecillas del reloj) de una molécula policíclica. En ese sentido se conoce una molécula aromática aquella que presenta mayor intensidad de corrientes diatropicas. Para una molécula antiaromatica, son aquellas que muestran mayor intensidad en la dirección de las corrientes paratropicas. En la figura 4.3.b, se pueden

observar que predominan las corrientes diatropicas en toda la molécula. En el centro del GY- γ -sustrato, se observan pequeñas corrientes paratrópicas, lo cual coincide con el valor antiaromatico obtenido con el calculo de NICS. La ausencia de susceptibilidad magnética en el centro del GY- γ -sustrato abre la posibilidad de alojar átomos de tamaño selectivo en este sitio.

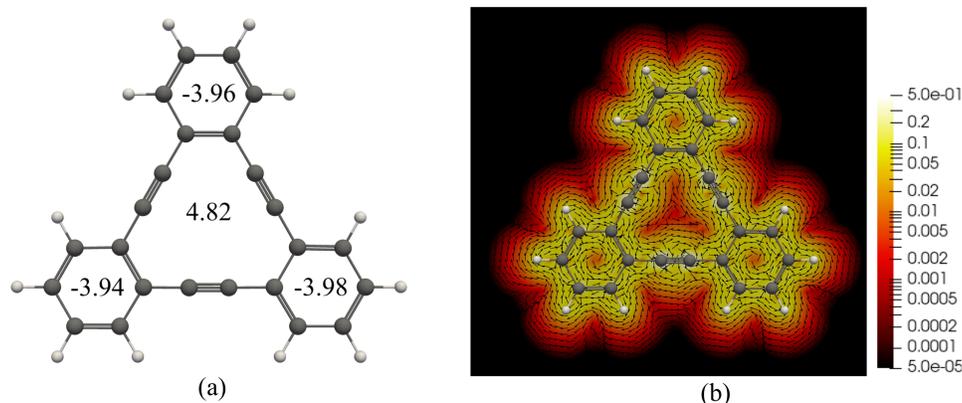


Fig. 4.3 (a) Valores de los NICS (ppm) en el centro de los anillos y (b) representación de la densidad de corriente inducida en la molécula GY- γ -sustrato.

4.1.2 Interacción de metales de transición (M=Pd, Pt, Ag y Au) en GY- γ -sustrato

Tal como se menciona en el capítulo 1, las estructura de grafino- γ han demostrado que pueden interaccionar con átomos y cúmulos metálicos. Con la finalidad de modificar las propiedades electrónicas del GY- γ -sustrato, se propusieron diferentes tamaños de cúmulos metálicos M_n ($n= 1-4$) para interaccionar en los sitios más atractivos (centro de los anillos y centro de los enlaces) del GY- γ -sustrato. En la figura 4.4, se reportan las energías de adsorción para los sistemas correspondientes de mínima energía. Es posible observar una tendencia a medida que aumenta el tamaño del cumulo metálico. Sin embargo, con cúmulos mayores a 3 átomos, esta tendencia se pierde. Para todos los casos el proceso de adsorción de los cúmulos metálicos es exergónica. Por otra parte, podemos encontrar que la interacción de Pt_n y el GY- γ -sustrato es el que mayor E_{ads} presenta, seguido por los Pd_n . Así mismo, la interacción de los átomos M sucede en la cavidad central del GY- γ -sustrato (ver la figura

4.5), esto permite mantener la bidimensionalidad característica del GY. Esto concuerda con los antecedentes teóricos y experimentales previamente reportados.

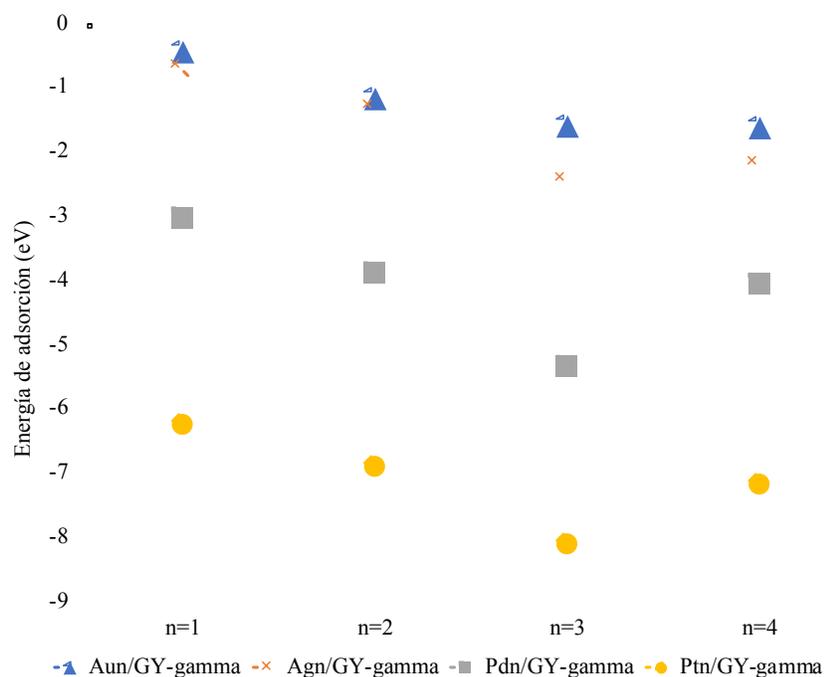


Fig. 4.4 Energías de adsorción de cúmulos metálicos (M_n donde $M=Au, Ag, Pd, Pt$ y $n=1-4$) sobre el GY- γ -sustrato.

La interacción de los M_n en el GY- γ -sustrato, favorece en algunos casos al aumento de la diferencia de energía HOMO-LUMO a medida que incrementamos el tamaño de los M_n , lo cual indica una estabilidad del compuesto formado (estabilidad cinética de los electrones). La representación molecular de los orbitales moleculares de frontera se describe en el apéndice B. La mayoría de los orbitales moleculares (MOs) involucrados en la adsorción de los cúmulos metálicos son de carácter π de enlace, para el caso del GY- γ -sustrato; en el caso de los metales de transición corresponden a $4dz^2$ y $5dz^2$ respectivamente. Por otro lado, se encontraron ligeras deformaciones estructurales del GY- γ -sustrato, a medida que aumentaba el número de átomos en los casos M_2 , M_3 y M_4 . Por lo tanto, el sustrato de grafino- γ pierde su planaridad lo que origina nuevos sitios reactivos lejanos de los M_n adsorbidos. En base a este fenómeno tendremos que descartar el uso de la estructura del GY- γ -sustrato, como modelo de estudio ya que se pierde la bidimensionalidad del material al soportar pequeños cúmulos metálicos. Por lo tanto, podemos inferir que es necesario emplear

alguna otra estructura aislada del GY- γ (D_{6h} -C₆₆H₁₈, D_{2h} -C₈₆H₂₂ y D_{2h} -C₁₆₂H₃₀) que pueda representar las propiedades físicas y químicas a nivel de estructura electrónica. Sin embargo, estos modelos aumentan considerablemente el tiempo de computo, así como el error de calculo que se obtiene al trabajar con un mayor numero de átomos.

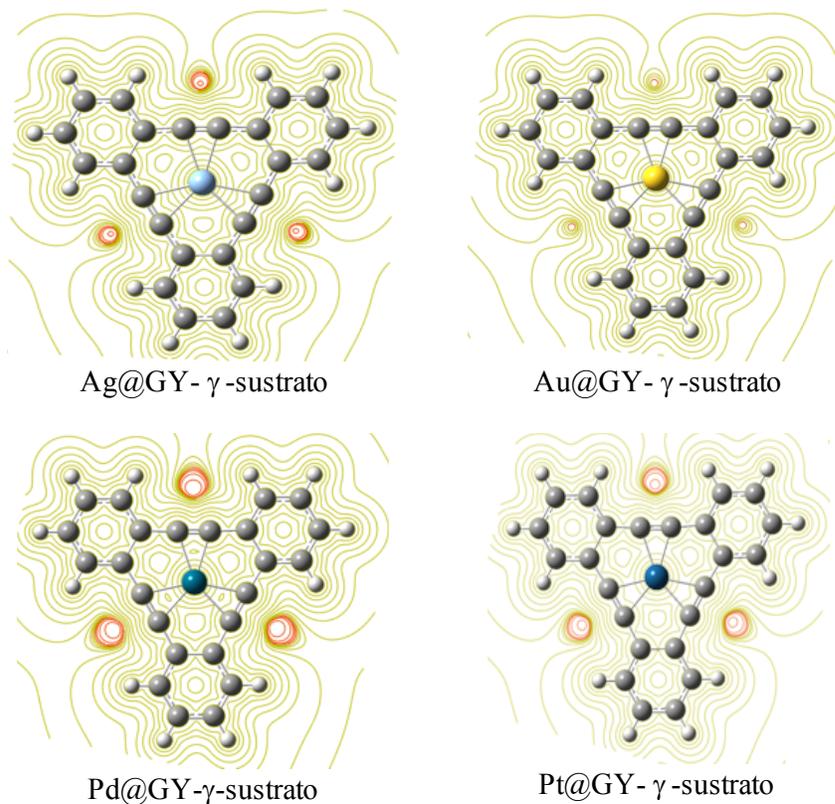


Fig. 4.5 Densidad electrónica en el plano XY para los sistemas M@GY- γ -sustrato (M= Au, Ag, Pd, Pt)

4.1.3 Conclusiones preliminares

Se puede inferir que la estructura GY- γ -sustrato, emula considerablemente las propiedades electrónicas que se esperan del GY- γ , así como la reactividad que muestra al adsorber átomos metálicos en el centro de la estructura. Sin embargo, la dimensionalidad se ve afectada a mediada que aumenta el tamaño de M_n sobre el sustrato. Este modelo queda obsoleto para estudiar las posibles aplicaciones que se obtiene al modificar las propiedades electrónicas del GY- γ .

4.2 Grafino- γ en condiciones periódicas (GY- γ)

Dada las primeras aproximaciones que se obtuvieron en la sección 4.1, se rectificó la investigación para elucidar las propiedades electrónicas del grafino- γ , bajo condiciones de enlace periódico (PBC). Este cambio en la perspectiva de estudio ayuda a realizar cálculos de estructura electrónica en una región periódica en el espacio, eliminando así los efectos de borde que se tienen al emplear grandes moléculas aisladas (obleas o sustratos). En esta sección se abordarán los resultados obtenidos con nuevos sustratos de grafino- γ , obtenidos mediante PBC. Todos los cálculos se realizaron con el código computacional Quantum ESPRESSO.[106]

4.2.1 Grafino- γ dopado con átomos N, descripción estructural

Como se menciona en la sección 4.1, se puede emplear un modelo de supercelda para obtener una perspectiva similar al GY- γ -sustrato. Mediante una celda unitaria hexagonal ($a=b$) del GY- γ , se generó una supercelda 2×2 la cual contiene 48 átomos de carbono (Fig 4.1a), con la finalidad de crear y proponer defectos locales en este sustrato. Previamente se planteó la primera geometría tras remover un enlace del tipo $-C \equiv C-$ en la celda (Fig 4.6 b). Posteriormente, se añadieron dos átomos de nitrógeno en los anillos de seis miembros generando una nueva celda con defectos de tipo piridina (Fig. 4.6 c). Como propuesta final, 4 átomos de N fueron añadidos en la celda como defectos de sustitución en posibles sitios reactivos; estas nuevas configuraciones obedecen a las valencias en cada celda, generando tres nuevos isómeros (Fig 4.6 d-f). Todas las geometrías fueron optimizadas con el nivel de teoría del DFT.[95,109] Empleando el funcional de intercambio y correlación PBE. Para la descripción de fuerzas de dispersión se empleó la corrección desarrollada por Grimme (D2). Este nivel de teoría (DFT-D2) ha sido empleado en muchos estudios de materiales de carbono en 2D. Finalmente, empleamos un pseudopotencial ultrasuave generado por el código Vanderbilt.[106] Todos los detalles computacionales técnicos pueden ser consultados en el Artículo I del material suplementario. Las geometrías fueron visualizadas con el programa X-crysdn.[110]

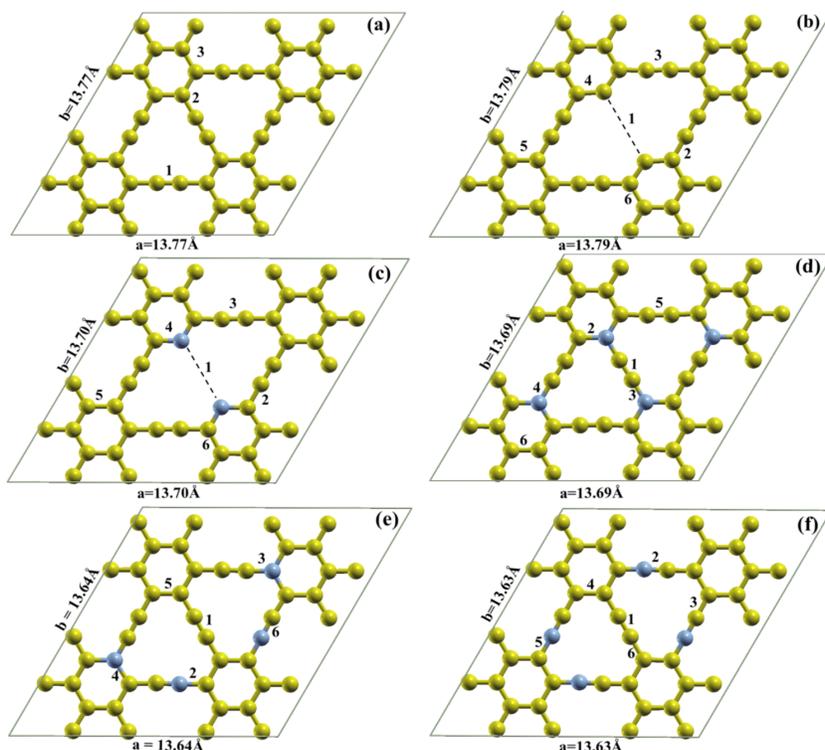


Fig. 4. 6. Geometrías optimizadas de los nuevos sustratos: (a) GY- γ (b) GY-def, (c) GYN-def, (d) GYN- α , (e) GYN- β , (f) GYN- δ .

Los parámetros de celda también fueron optimizados para cada caso, debido a que el reacondo de los átomos en los nuevos sustratos hace que estos parámetros se contraigan en la mayoría de los casos. Después del cálculo de relajación de geometría, todos los nuevos sustratos de grafino- γ (GYNs) se mantienen planos (mantiene la jerarquía de materiales 2D). Para conocer la información estructural de los GYNs se reportan los valores de distancia de enlace etiquetados en la figura 4.1 (Tabla 4.1). Las estructuras optimizadas muestran un eje de simetría C_2 . Para los sistemas GY- γ , GY-def y GYN-def presentan la misma simetría D_{2h} . En el caso de las configuraciones GYN- β y GYN- δ muestran una simetría C_{2v} . Finalmente el GYN- δ exhibe una simetría C_{2h} . Tal como se puede apreciar en la figura 4.6, los nuevos GYNs exhiben diferentes longitudes de enlace entre los átomos dopantes y los anillos generados por los defectos de vacancia. Esto favorece a formar nuevos sitios reactivos que faciliten la interacción con M_n y algunos gases selectos. Esta misma característica se ha encontrado con los defectos tipo piridina en superficies de grafeno.

Tabla 4. 1 Valores de las distancias de enlace para los sustratos bajo estudio (las etiquetas se señalan en la figura 4.6) y parámetros de celda optimizados (a, b). Los valores se reportan en Å.

GYNs	1	2	3	4	5	6	a=b
D _{2h} -GY- γ	1.22	1.40	1.43	--	--	--	13.77
D _{2h} -GY-def	4.23	1.40	1.22	1.38	1.38	1.44	13.79
D _{2h} -GNY-def	4.06	1.40	1.22	1.35	1.43	1.42	13.70
C _{2h} -GYN- α	1.22	1.33	1.42	1.33	1.23	1.43	13.69
C _{2v} -GYN- β	1.22	1.35	1.33	1.42	1.43	1.19	13.64
C _{2v} -GYN- δ	1.23	1.18	1.37	1.45	1.34	1.38	13.63

Por otra parte, las estructuras que presentan un defecto de vacancia (GY-def y GYN-def), debido a la ausencia de densidad electrónica en el centro de estas estructuras, es posible intuir que estos vacíos en la estructura actúen como trampas (pozos de potencial) donde moléculas o cúmulos metálicos selectos puedan quedar atrapados en el centro de la estructura. Para el caso del GYN-def, es posible apreciar una configuración que se asemeja a las porfirianas, las cuales tienen la capacidad de enlazar átomos metálicos en el centro de la molécula mediante los átomos de N internos.

4.2.2 Estabilidad química

A partir de los sistemas de GYNs obtenidos, se procedió a evaluar la estabilidad y reactividad química de estos nuevos sustratos. Un método ampliamente utilizado para analizar la estabilidad química de sistemas cuánticos, son los descriptores de potencial químico (μ) y dureza química (η). Estos criterios son calculados basados en el principio de dureza química. Así mismo se calcularon los valores de energía de ionización (EI) y afinidad electrónica (AE) con la finalidad de conocer las tendencias químicas de estos nuevos sustratos.

Tabla 4. 2 Energías de ionización (EI), afinidad electrónica (AE), potencial químico (μ) y dureza química (η) y brecha de energía E_{gap} . Todos los valores se reportan en eV.

GYNs	EI	AE	μ	η	E_{gap}
GY- γ	4.01	2.28	-3.14	-0.86	0.70
GYN- α	3.22	1.98	-2.60	-0.61	--
GYN- β	3.26	1.97	-2.61	-0.64	--
GYN- δ	3.88	1.95	-2.91	-0.96	--
GY-def	4.12	2.32	-3.22	-0.90	0.74
GYN-def	4.22	2.39	-3.30	-0.91	0.69

En la tabla 4.2 se puede apreciar que el sistema GYN- δ presenta mayor dureza química respecto al GY- γ . El caso contrario ocurre con el isómero GYN- α el cual presenta menor estabilidad química (-0.61 eV). Por otra parte, la misma tendencia se puede observar con los valores de μ . Para los sistemas GY-def y GYN-def, ambos descriptores presentan un aumento comparado con el GY- γ . El defecto de vacancia genera un cambio químico favorable a la estabilidad del sustrato. Como consecuencia de los defectos locales generados, los descriptores obtenidos, indican que la formación de los GYNs presenta una estabilidad química, respecto al GY- γ sin defectos, excepto para los sistemas GYN- α y GYN- β . Así mismo, los valores de EI y AE nos muestra la naturaleza donador-aceptador de electrones de los GYNs. Las propiedades químicas como resultado de los defectos locales, genera una enorme curiosidad para su desempeño en el proceso de adsorción de gases y metales de transición.

Finalmente, en la misma tabla (tabla 4.2), se reporta los valores de brecha de energía (E_{gap}) para cada caso. Estos se obtuvieron mediante el análisis de densidad de estados y estructura de bandas los cuales se abordará en la sección 4.2.4. El valor de E_{gap} para los isómeros de GYNs (GYN- α , GYN- β y GYN- δ) muestran un carácter tipo metálicos y para el resto de las estructuras indica un comportamiento de semiconductor.

4.2.3 Estabilidad energética

La estabilidad estructural de los GYNs es analizada en base a los valores de la energía de cohesión (E_{cohesion}) y formación (E_f) reportados en la tabla 4.3, los detalles de estos criterios son descritos detalladamente en el capítulo 3. Estos valores nos ayudan a elucidar cual de los sistemas propuestos tienen mayor viabilidad a formarse.

Tabla 4. 3 Energías de cohesión E_{cohesion} y energías de formación E_f para todos los sistemas bajo estudio. Todos los valores se reportan en eV.

GYNs	E_{cohesion}	E_f
GY- γ	-7.02	--
GY-def	-6.93	4.05
GYN-def	-6.90	-2.88
GYN- α	-6.73	5.37
GYN- β	-6.77	3.46
GYN- δ	-6.81	1.24

En la tabla 4.3, se puede observar que el GY- γ tiene un alto valor de E_{cohesion} (-7.02 eV) por lo que podemos referirnos como el sustrato más estable. El caso contrario ocurre con el GY- α que presenta un menor valor de E_{cohesion} (-6.73 eV). Esta tendencia corrobora los valores obtenidos con los criterios de estabilidad química de μ y η . En otras palabras, la E_{cohesion} para los sistemas GYNs se ve favorecida en el siguiente orden ascendente: GYN- α > GYN- β > GYN- δ > GYN-def > GY-def. Por otra parte, podemos definir la E_f como la energía requerida para producir un defecto o vacancia en una estructura inicial. Tal como se puede apreciar el sustrato GYN-def tiene un valor E_f (-2.88 eV) negativo alto, por lo tanto, se considera que la vacancia tipo piridina en este tipo de sistemas es energéticamente más favorable y puede ocurrir en procesos exotérmicos. Finalmente se puede considerar que el GYN- α es el sistema que requiere mayor cantidad de energía (5.37 eV) para ser generado. Esto puede deberse a que se requiere mayor cantidad de energía para incrustar átomos de N en cada uno de los anillos de 6 miembros que conforman la supercelda 2x2.

Un caso particular para discutir, es la geometría GYN- δ , ya que presenta un valor de E_f de 1.86 eV, el cual si se compara con los demás isómeros propuestos es baja. Esto puede deberse a que el proceso de remplazar átomos de C en los sitios etinos, por algún átomo dopante, puede ser un procesos energéticamente más favorable y atractivo para ser reproducido en el laboratorio.

4.2.4 Análisis de estructura electrónica

La naturaleza semiconductora del GY- γ se manifiesta en una brecha de energía cercana a los 0.70 eV. Esto se puede apreciar en la estructura de bandas y densidad de estados (DOS) reportado en la Fig 4.7 a. Adicionalmente, la tabla 4.2 muestra el valor E_{gap} obtenido en estos nuevos sistemas. Debido a la simetría del GY- γ es posible observar que la brecha de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción se localiza en el punto gama (Γ). El mismo comportamiento podemos observar en el caso de los sistemas GY-def y GYN-def; los cuales son los únicos sistemas que mostraron una brecha de energía. La ausencia de átomos en la supercelda muestra una disminución de la contribución de los estados energéticos por debajo de la banda de valencia.

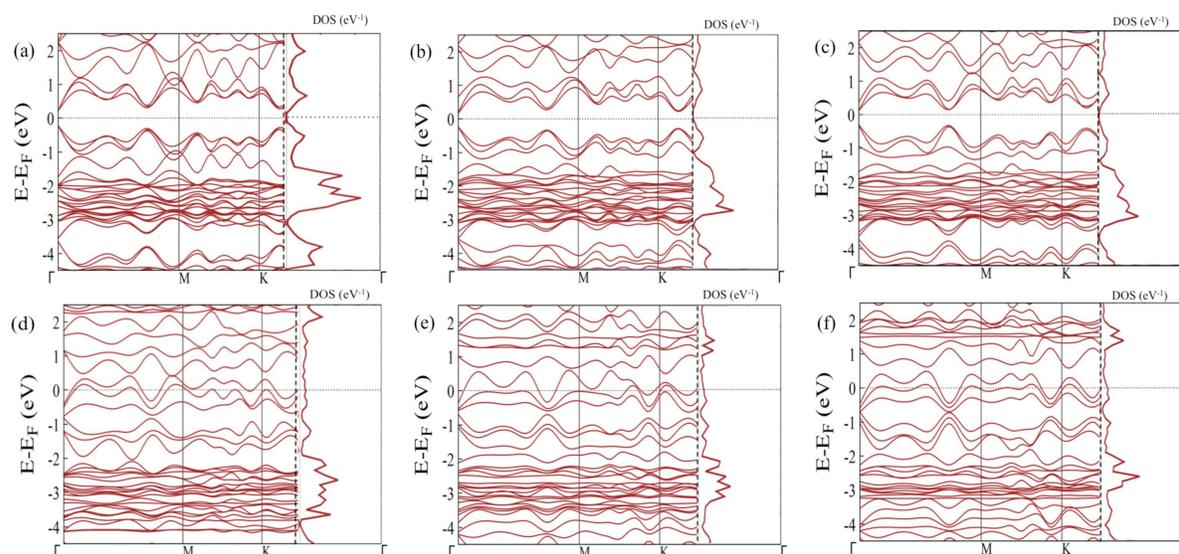


Fig. 4.7 Estructuras de bandas y densidad de estados (DOS) de los sustratos: (a) GY- γ , (b) GY-def, (c) GYN-def, (d) GYN- α , (e) GYN- β , (f) GYN- δ .

Por otra parte, la estructura electrónica de los grafinos- γ dopados sin defectos de vacancia (GYN- α, β y δ), presentan una fase de transición de su naturaleza semiconductor a un carácter metálico. Además, en las estructuras de bandas de los tres isómeros (GYN- α, β, δ) se puede observar como los estados electrónicos en el nivel de Fermi están completamente llenos, por lo que no se aprecia una brecha de energía para estos casos. Así mismo la contribución de los estados electrónicos más profundos (por debajo de la banda de valencia) se ven claramente modificados. Los orbitales moleculares de frontera (HOMO-LUMO) fueron visualizados para entender la causalidad de la ausencia de brecha energética para el caso de los isómeros (GYN- α, β y δ). Tal como se observa en la Figura 4.8, los MOs presentan contribuciones π de enlace las cuales cumplen perfectamente una simetría en el nivel HOMO, exceptuando al GY- γ . Para el caso del GY-def, los niveles de energía HOMO-LUMO asocian una deslocalización tipo π sobre los anillos bencénicos. Por lo tanto, las contribuciones moleculares π de enlace sobre toda la estructura de los isómeros, puede ayudar a una deslocalización electrónica entre los niveles HOMO-LUMO.

El efecto electrónico por parte de los átomos de nitrógeno se aprecia mediante la distribución de densidad electrónica la cual se puede verificar a partir de las líneas de contorno alrededor de los átomos de nitrógeno, tal como se aprecia en la Fig. 4.9. Donde el mapa de densidad electrónica indica que las regiones de color rojo se deben a la ausencia de carga, mientras que las regiones de color verde se deben a la deslocalización de electrones. Finalmente, las regiones de color azul se refieren a los sitios de mayor localización de electrones. Para el caso del GY- γ , se pueden apreciar los electrones localizados en los enlaces tipo $-C\equiv C-$. Mientras para el caso de los isómeros (GYN- α, β, δ), las regiones ricas en electrones se encuentran alrededor de los átomos de nitrógeno. Finalmente, para los sistemas con defectos de vacancia (GY-def y GYN-def), se aprecian regiones de estados deslocalizados en los anillos de 6 miembros, mientras que en la vacancia generada hay presencia de sitios de estados localizados (En los enlaces $-C\equiv C-$ para GY-def y en los átomos N para GYN-def respectivamente). Con base en los resultados obtenidos con la estructura de bandas y la densidad electrónica en el plano, podemos elucidar que los defectos locales introducen regiones ricas en electrones, las cuales modifican la naturaleza de

semiconductor hacia un material con carácter metálico. Dado al comportamiento electrónico observado en estos nuevos sistemas, estos pueden ser propuestos como potenciales candidatos para transporte electrónico en estado sólido.

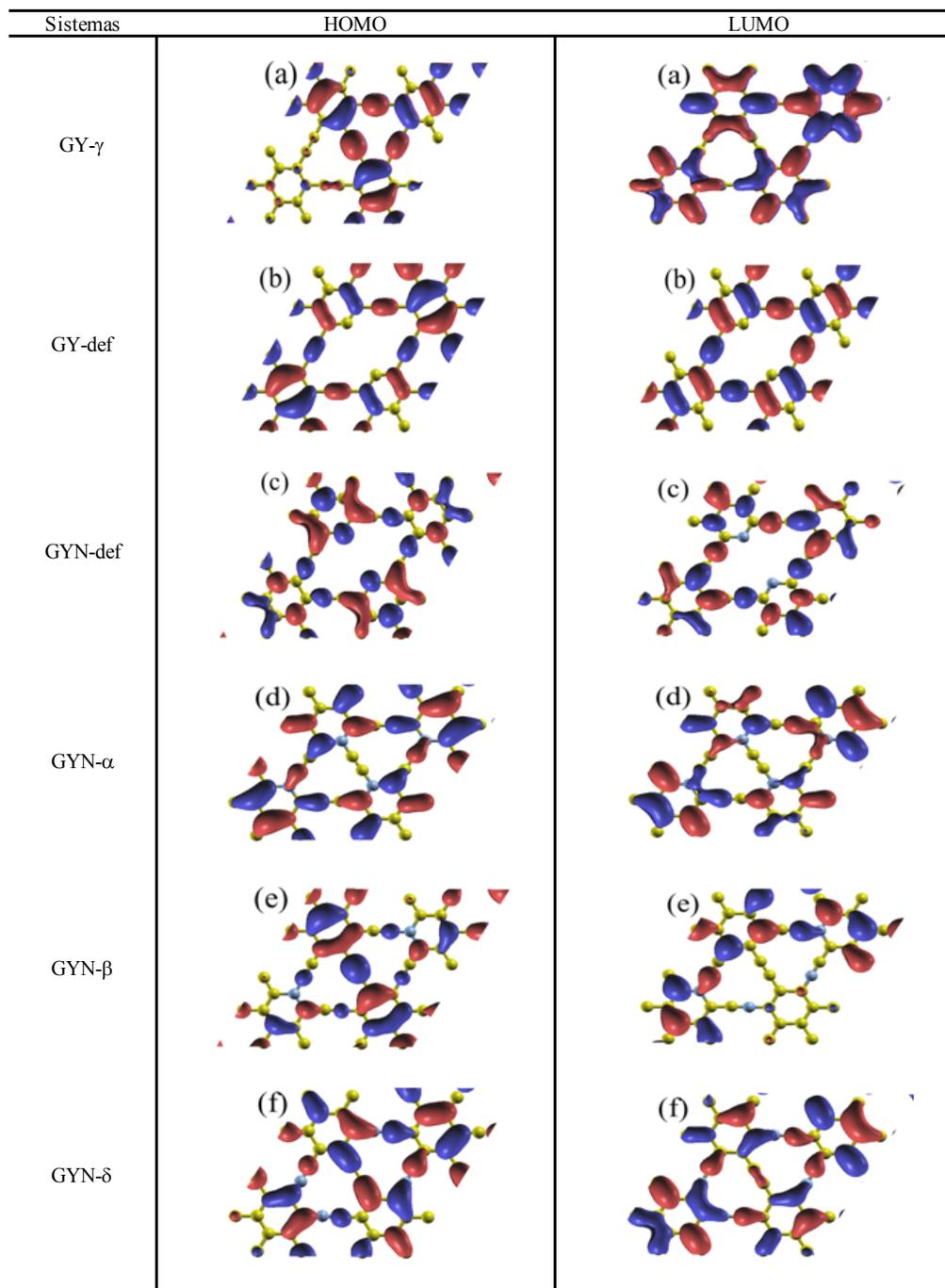


Fig. 4.8 Representación de los orbitales moleculares de frontera (a) GY- γ , (b) GY-def, (c) GYN-def, (d) GYN- α , (e) GYN- β , (f) GYN- δ .

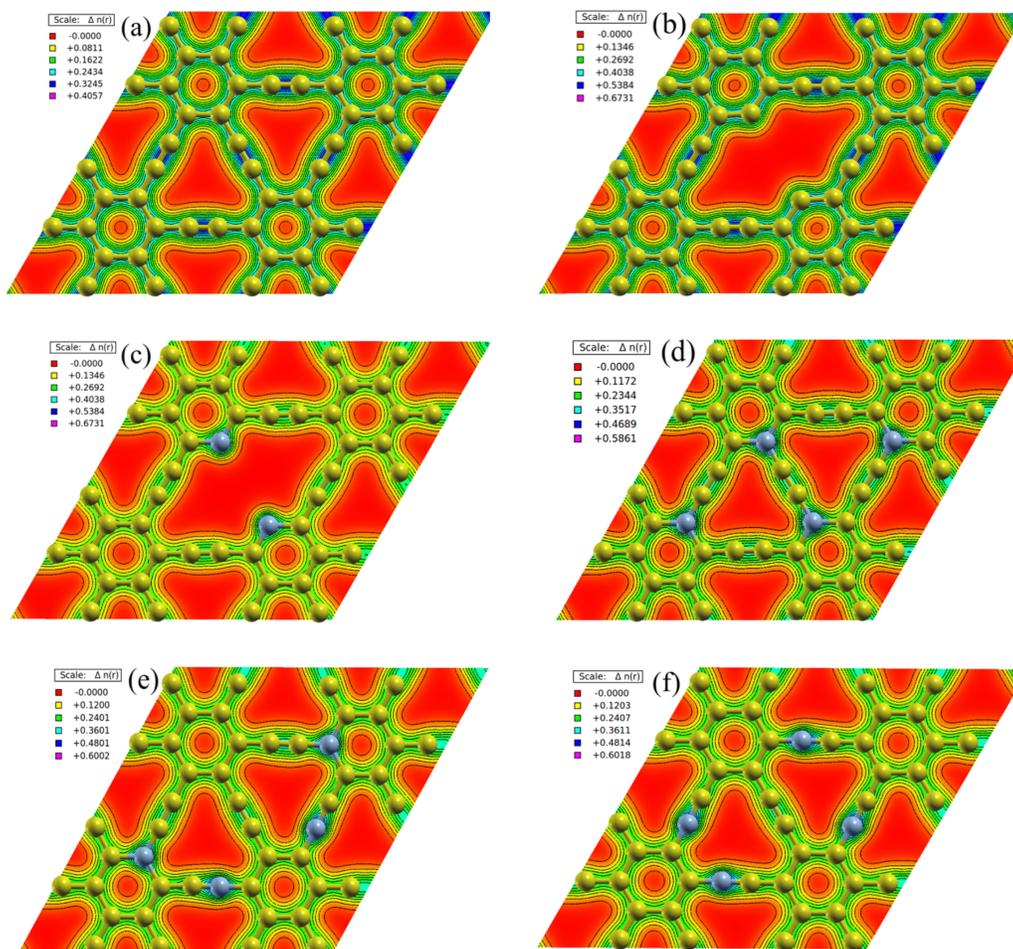


Fig. 4.9 Plano de la densidad electrónica (a) GY- γ , (b) GY-def, (c) GYN-def, (d)GYN- α , (e) GYN- β , (f) GYN- δ .

Para una interpretación descriptiva de la transferencia de carga electrónica por la generación de defectos locales, la diferencia de densidad de carga fue evaluada mediante el mapeo de sus isosuperficies, empleando la ecuación 3.5. En la Fig. 4.10 se muestran dos tipos de regiones en cada isosuperficie, donde, las regiones de color azul corresponden a sitios en donde la carga fue transferida y las regiones de color roja se refiere a los sitios donde la carga electrónica se desvanece. En este contexto, el GY-def y GYN-def muestran pequeñas transferencias de carga electrónica en una distribución simétrica en el centro de la estructura. En el caso contrario, los isómeros GYN- α, β, δ , reportan una mayor transferencia de carga, la cual se evidencia en los átomos de carbono debido a la presencia de los átomos de N dopantes. Dado que la transferencia electrónica ocurre sobre todos los átomos en la supercelda, se pueden observar regiones continuas de transferencia y donación de carga en todo el material.

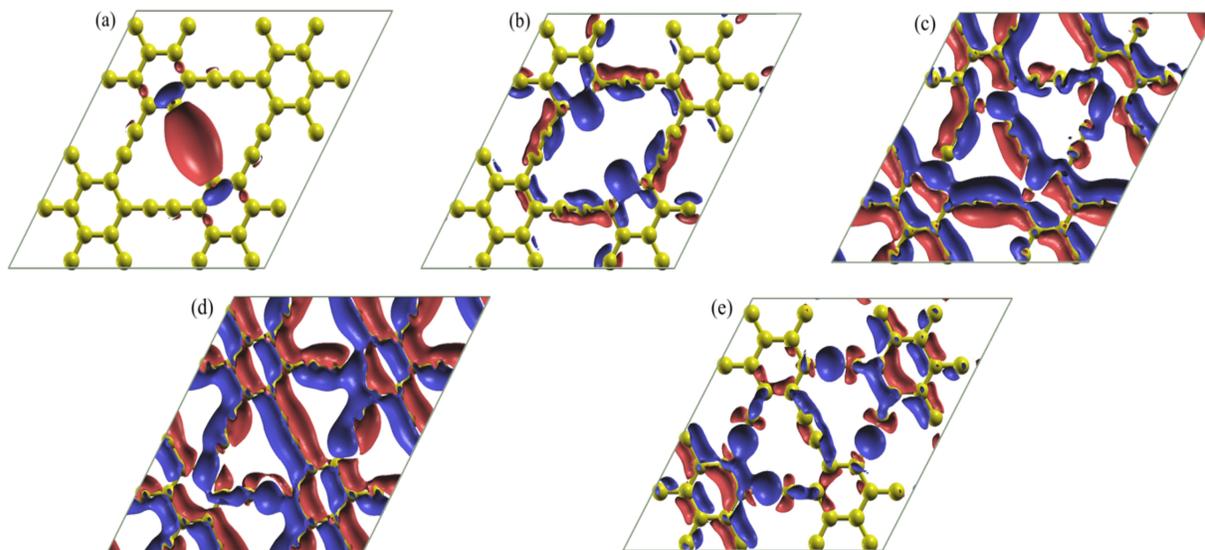


Fig. 4.10 Isosuperficie de la diferencia de densidad de carga electrónica: (a) GY-def, (b) GYN-def, (c)GYN- α , (d) GYN- β , (e) GYN- δ .

4.2.5 Cálculos de dinámica molecular

Como se discutió previamente en el capítulo 1, una importante característica en la fabricación y desarrollo de nuevos nanomateriales catalíticos es su estabilidad estructural cuando trabajan en diferentes rangos de temperatura. En base a ello, se llevaron a cabo cálculos *ab initio* de dinámica moléculas (MD) con la aproximación de Born-Oppenheimer, con la finalidad de evaluar la estabilidad estructural cuando los sustratos GYNs, son sometidos a altas temperaturas. Mediante el análisis de la superficie de energía potencial (PES) se establece una temperatura constante de 1000 K. En la fig 4.11, se muestran los perfiles obtenidos de los cálculos de MD, los cuales se llevaron a cabo con 165 pasos (165 fs). Los resultados mostraron una variación promedio de la energía potencial de 8 eV (180 kcal/mol) para todos los casos. Estos valores de energía son lo suficientemente grandes para romper enlaces covalentes. Sin embargo, todas las estructuras solo mostraron ligeras variaciones en las longitudes de enlace, estos alargamientos de enlace promedio fueron de 1.48 Å. Tras finalizar los cálculos de MD, se puede apreciar que los sustratos mantienen la jerarquía de 2D. Los nuevos GYNs mostraron estabilidad estructural tras finalizar los 160 fs.

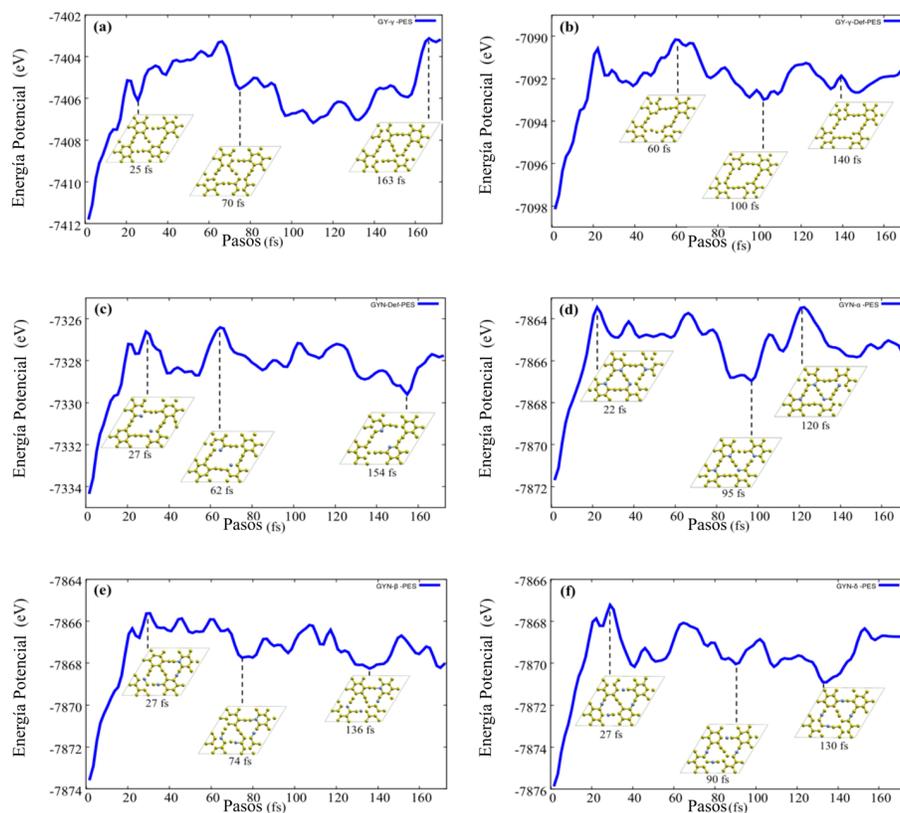


Fig. 4.11 Superficie de energía potencia (PES) a 1000K, calculado con ab initio dinámica molecular para: a) GY-def, (b) GYN-def, (c)GYN- α , (d) GYN- β , (e) GYN- δ .

4.2.6 Potenciales aplicaciones como sistemas catalíticos

Como se discutió en el capítulo 1 introducción, la familia de los GY han sido propuestos como nuevos materiales de carbono en 2D para procesos de catálisis, mediante la inducción de un solo átomo metálico. Sumado a los resultados obtenidos con los cálculos de MD, sería interesante evaluar el potencial catalítico para ser empleados como un material para soportar o ser usado para captura de algunos gases selectos. Debido a la estructura plana, de los GYNs, estos pueden ser propuestos en dispositivos para celdas de combustible. Particularmente, la captura de la molécula de O_2 es un problema fundamental que resolver en estos dispositivos y directamente relacionado con la eficiencia en el funcionamiento para la conversión de energía. Por consecuencia, en este trabajo se planteó estudiar la interacción de O_2 en los diferentes sitios reactivos generados en los nuevos GYNs. Se consideraron dos

posiciones iniciales en las que el O₂ interactúe con los GYN, (a) un ataque vertical y (b) ataque horizontal, tal como se describe en la Fig. 4.12. Además, se consideraron los dos posibles sitios señalados como, sitio 1 donde se encuentra la cavidad mayor (S1) y sitio 2 referente a los anillos de 6 miembros en la celda. (S2).

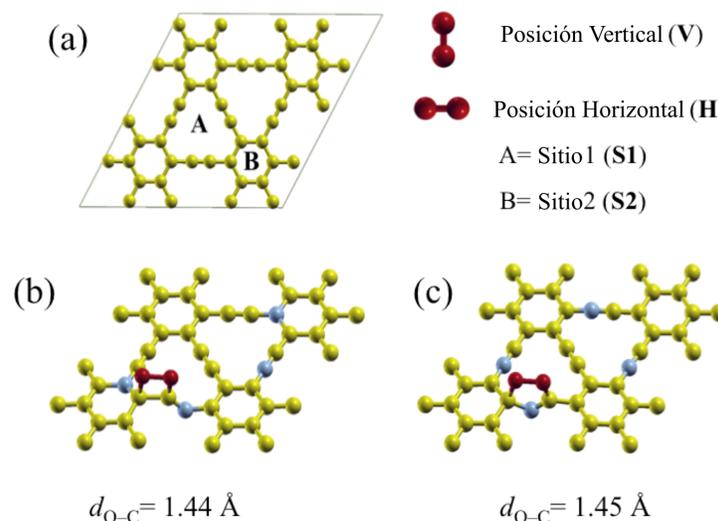


Fig. 4. 12 (a) Sitios de adsorción para el O₂ sobre todos los sustratos GYNs en estudio, (b) adsorción del O₂ sobre GYN-β y (c) adsorción de O₂ sobre GYN-δ.

Se realizaron cálculos de relajación de geometrías para todas las configuraciones posibles, con la finalidad de encontrar las conformaciones de mínima energía; todos resultados son sintetizados en la Figura 4.13. La mayoría de los sistemas encontrados reporta una variación de las energías adsorción (E_{ads}) en un rango de -0.06 a -0.14 eV, lo cual indica una adsorción desfavorable que puede ser descrita como una fisisorción débil sobre los nuevos GYNs bajo estudio durante el proceso de interacción con O₂. Para los sistemas optimizados, es posible apreciar que la molécula de O₂ interacciona de manera electrostática con las superficies de GYNs (ver la figura B.5 del Apéndice B). Por otro lado, se encontraron solo dos configuraciones favorables para la adsorción química del O₂, para los sistemas GYN-β y GYN-δ. Los valores de E_{ads} para estos casos corresponden a -1.26 eV y -1.31 eV

respectivamente. En la figura 4.12b-c, es posible apreciar la configuración final del proceso de quimisorción del O_2 .

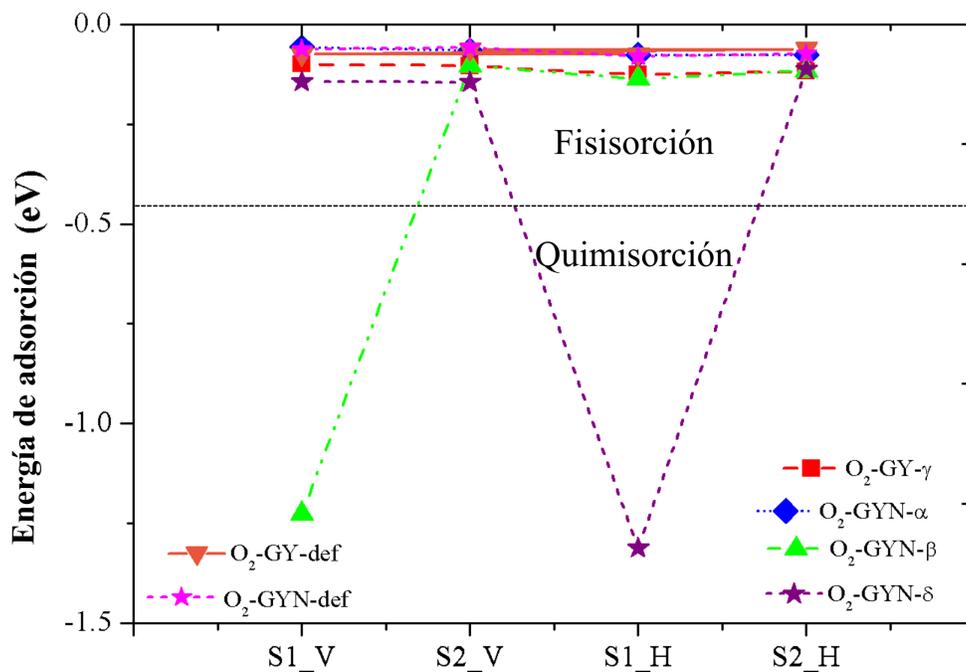


Fig. 4.13 Energías de adsorción (E_{ads}) del O_2 sobre los sustratos GYNs bajo estudio.

En la figura 4.13, se puede apreciar que el sitio reactivo donde la molécula de O_2 puede ser adsorbida se refiere al sitio 1. Por otro lado, la orientación de la molécula no marca una tendencia acerca de la fuerza del enlace químico con los sustratos (GYN- β y GYN- δ). Los resultados señalan que el proceso de adsorción es más favorable, cuando el O_2 ataca cerca de los defectos con N en los sustratos GYN- β y GYN- δ . En estos sistemas, la longitud de enlace de la molécula de O_2 presenta un alargamiento de cercano a 0.34 \AA , debido a la atractiva interacción con los átomos de carbono (este fenómeno se observa en algunos óxidos metálicos empleados como catalizadores).

4.2.7 Trayectorias de reacción en la adsorción de O₂ en GYN-β y δ

Con la finalidad de describir a detalle la actividad catalítica de los sustratos GYNs encontrados, para absorber O₂, se calculó la trayectoria de reacción de la adsorción de los sistemas más prometedores (debido a los altos valores en las energías de adsorción). La trayectoria de energía mínima (MEP), en el proceso de adsorción del O₂, fue calculada empleando el método de banda elástica (NEB) y la técnica iterativa de Davison, para determinar los mínimos locales. Los resultados de las trayectorias se muestran en la Fig. 4.14. En ambos casos, se encontraron energías de activación similares a las que se espera ver en algunos materiales a base de carbón negro (de 3.11 a 12.4 kcal/mol) [81-83]. Las trayectorias en las energías de activación parten de tener al O₂ aislado en posición horizontal a los sustratos GYN-β y δ hasta la posición de mínima energía (reportado en la sección anterior). La evolución en la trayectoria de adsorción indica que los defectos de sustitución juegan un papel importante en la reactividad, así como en la actividad catalítica de estos nuevos compuestos. La molécula de O₂ no se difunde sobre el material, lo cual indica un sitio favorable de adsorción.

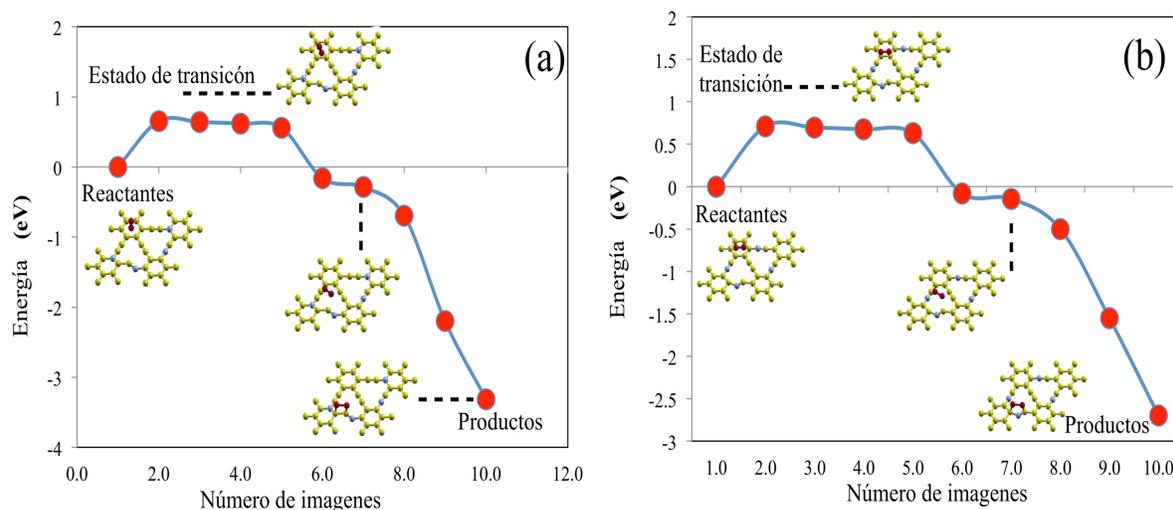


Fig. 4.14 (a) y (b) Estados de activación del O₂ absorbido en los sustratos GYN-β y δ respectivamente.

4.2.8 Conclusiones: Investigación I

Cálculos de DFT fueron realizados para modelar las propiedades electrónicas de una serie de nuevos sustratos de GYNs con defectos locales. La estabilidad estructural de estos nuevos sustratos muestra que pueden mantener una estructura plana después de ser sometidos a temperaturas de 1000 K. La actividad catalítica de este material muestra sus potenciales aplicaciones para ser empleados como catalizadores nanoestructurados debido al tamaño de la energía de activación en la captura de O₂.

4.3 Funcionalización de los sustratos GYNs con átomos de los metales nobles

Tal como se abordó en la sección 4.1 el GY- γ es un material muy interesante ya que, al interactuar con átomos metálicos, forma nuevos nanomateriales de 2D de un solo átomo metálico. Esta misma ingeniería de materiales se puede obtener con el grafeno cuando se añaden defectos tipo vacancia y con sustituciones tipo piridina. Se han realizado cálculos DFT que han predicho el desempeño que tienen estos nuevos nanomateriales en algunas reacciones catalíticas para el sistema M@GY- γ . Tomando en cuenta las ideas anteriores, se propuso la interacción de algunos elementos significativos de los metales nobles (M= Au, Ag, Pd y Pt), sobre los nuevos sustratos GYNs. Con la finalidad de desentrañar las propiedades electrónicas de estos nuevos alótropos de carbono 2D, orientados al almacenamiento molecular de gases selectos, así como identificar propiedades catalíticas.

4.3.1 Adsorción de metales nobles en los sustratos GYNs

El grupo de trabajo de Kim [78] es uno de los pioneros en estudiar todos los metales de transición en la celda unidad del GY- γ . Basados en los 8 puntos que consideraron para determinar los mínimos locales, se seleccionaron posiciones equivalentes de estos en una supercelda de 2×2 la cual contiene 48 átomos (ver la Fig. 4.15). El trabajo de Kim es exhaustivo ya que no solo evaluaron los posibles sitios de mínimos locales, sino también evaluó el rendimiento de emplear funcionales LDA, GGA, meta-GGA e híbridos, donde determinó que el funcional PBE obtiene el mejor rendimiento sobre los demás funcionales.

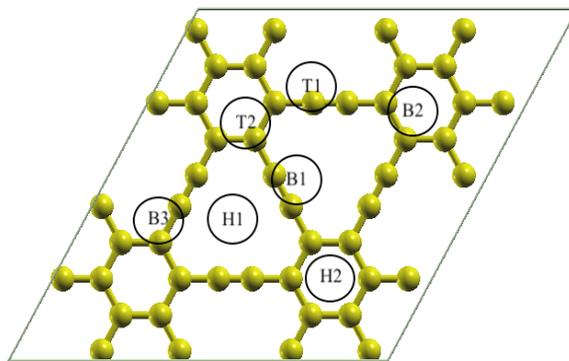


Fig. 4.15 Esquema representativo de los sitios de adsorción de los átomos M en los modelos de GYNs bajo estudio.

En el esquema de la Fig. 4.15, se puede apreciar que debido a la alta simetría del GY- γ , existe pocos sitios diferentes de adsorción lo que favorece el proceso experimental (mayor probabilidad de sitios reactivos). Las etiquetas describen la posición del átomo M antes del cálculo de relajación de geometría. Los sitios que se toman en cuenta son: (T1) M en interacción con uno de los átomos que forma el enlace $-C\equiv C-$, (T2) con uno de los átomos que forma el anillo de benceno, (B1) considera el puente de enlace $-C\equiv C-$, (B2) corresponde al puente de enlace $-C=C-$ que forma el anillo de benceno, (B3) se refiere al enlace $=C-C$ que conecta a un átomo del anillo de benceno con el enlace tipo acetilénico. También, se pueden apreciar dos sitios huecos que corresponden: (H1) corresponde al anillo acetilénico y (H2) al anillo de benceno. Finalmente, debido a que la cavidad central de estas estructuras es demasiado grande, se plantea un último sitio en el plano del anillo acetilénico (H3). Para el caso de los sustratos GYNs, fueron propuestos en los sitios donde se encuentran los átomos dopantes. El explorar todas estas posibilidades de interacción, nos da la certeza de haber encontrado la configuración de mínima energía para cada uno de los casos.

Todas las configuraciones propuestas fueron optimizadas con cálculos de DFT con giro polarizado. Los sistemas moleculares en estudio fueron optimizados en estados de mínima energía bajo la Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA), con el funcional de intercambio y correlación de PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof). El pseudopotencial de Troullier-Martins con norma conservativa, fue utilizado, para describir los efectos del núcleo atómico en la densidad de electrones de valencia. Los aspectos técnicos de la simulación se describen a continuación: Se empleó una energía cinética de corte de 545 eV para las funciones base de onda plana. La optimización de geometría se realizó empleando el algoritmo del gradiente conjugado. Los criterios de convergencia para la energía total fueron de 10^{-5} eV y la estructura optimizada fue finalizada cuando las fuerzas que actúan sobre los átomos fueron por debajo de $0.01 \text{ eV}\text{\AA}^{-1}$. Las interacciones dispersivas de van der Waals (vdW) son tomadas en cuenta con la corrección de dispersión de Grimme D3. Se ha encontrado que esta corrección describe la naturaleza de la interacción del grafeno con superficies de los metales de transición.[111-112] Todos los cálculos se realizaron con el código computacional Quantum ESPRESSO V 6.2.[106]

Las energías de adsorción (E_{ads}) fueron calculadas para determinar la dirección energética del proceso de adsorción para los átomos M sobre los sustratos GYNs de manera similar a la ecuación 4.1:

$$E_{ads} = E_{GYNs+M} - [E_{GYNs} + E_M]$$

Ecuación 4.1

Donde E_{GYNs+M} es la energía total de los sustratos de GYNs con la adición del átomo M, E_{GYNs} es la energía total de los sustratos desnudos y E_M es la energía electrónica total de los M aislados. Los valores en las energías de adsorción son definidos de manera negativa, así que un valor muy negativo indicara una fuerte adherencia de los M en los sustratos GYNs.

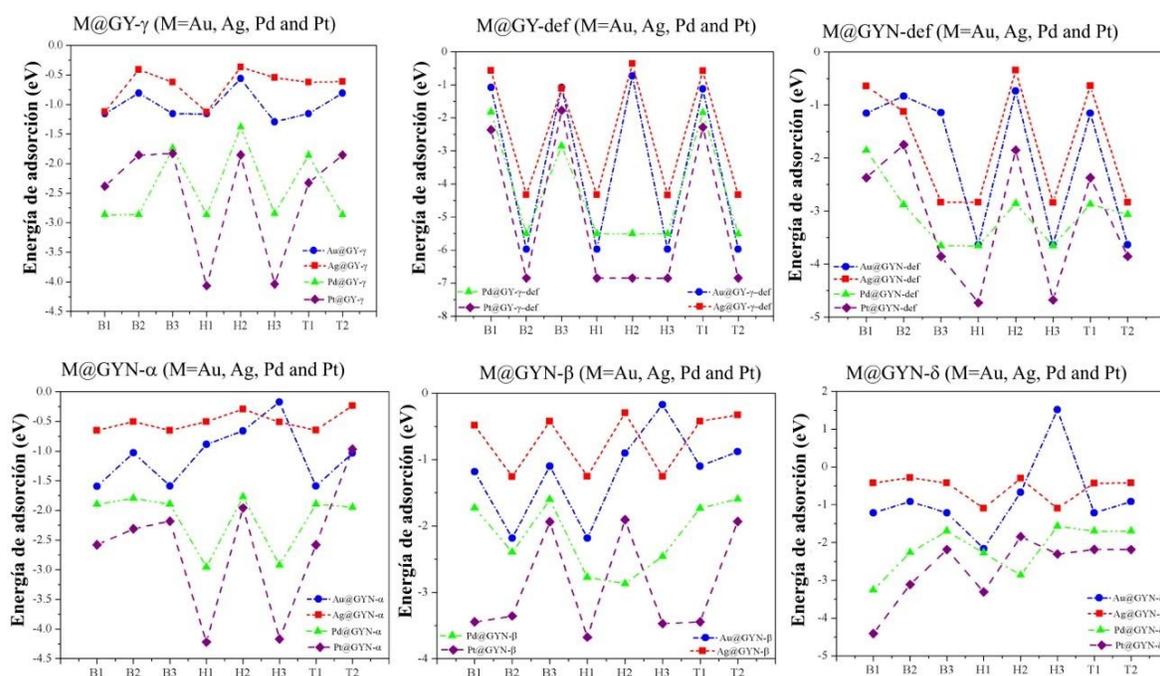


Fig. 4.16 Esquemas de las energías de adsorción (E_{ads} , eV) de los diferentes elementos M sobre todos los sustratos GYNs bajo estudio.

Tal como se definió en el párrafo anterior, se aprecia que el proceso de adsorción de los metales sobre todos los sitios posibles en los sustratos GYN, ocurren en procesos exotérmicos formando nuevos complejos denotados como M@GYNs (señala un anclaje de

los elementos M sobre los sustratos GYNs). Se puede observar que los 3 isómeros presentan una tendencia energética entre los elementos M y los sitios de adsorción. Comparado al sistema de referencia GY- γ , los sistemas con defectos locales presentan mayor estabilidad energética mayor a 3 unidades de energía al capturar los M. Una característica importante que se puede apreciar son las grandes diferencias significativas entre un sitio de interacción y otro. Esto se debe a que la generación de defectos locales en este tipo de superficies cambia significativamente la reactividad química tanto local como en los primeros vecinos. Por otro lado, los compuestos formados por los átomos de Au y Ag forman los compuestos menos estables. Para algunos casos, se pueden reportar energías menores de -0.5 eV, indicativo de tener interacciones de carácter fisorción. El caso contrario se obtiene con los complejos formados por los átomos de Pd y Pt; para todas las configuraciones encontradas se tienen valores de E_{ads} que describen un proceso de quimisorción.

En la mayoría de los casos, los valores de E_{ads} para los complejos formados por Pt@GYNs, son los sistemas más exergonicos. Esto corrobora también los resultados reportados por Kim,[78] donde informa una E_{ads} de -4.23 eV, muy cercana a las que se obtuvieron en este trabajo (-4.15 eV). Finalmente, los sitios de mínima energía para todos los casos se encuentran en la cavidad originada por los enlaces del tipo $-C\equiv C-$. Por lo tanto, el papel que desempeña los defectos locales en el GY- γ , favorece a la quimisorción de átomos metálicos, así como el aumento en las barreras de energía potencial, impidiendo que estos se difundan en todo el material.

4.3.2 Análisis de estructura electrónica de los compuestos Pt@GYNs

Como se pudo observar en la sección anterior, los compuestos formados por Pt@GYNs, mostraron ser los más exergónica de acuerdo con los valores de sus E_{ads} . En base a estas diferencias significativas, se decidió concentrar el estudio sobre estos nuevos complejos (Pt@GYNs). En la figura 4.17, se puede apreciar la configuración de mínima energía de estos compuestos. Se puede apreciar la posición que ocupa el átomo de Pt, en las estructuras de GYNs, que se localiza en el centro de los anillos acetilénicos. Exceptuando las

configuraciones Pt@GYN- β y Pt@GYN- δ , los sistemas mantienen una geometría plana, generando nuevos sustratos de carbono de un solo átomo metálico. Así mismo, el Pt interactúa con 6 átomos de C en para los sistemas Pt@GY- γ y Pt@GYN- α , 2 átomos de C cuando se forma Pt@GY-def y Pt@GYN- β , 4 átomos de C cuando tenemos el compuesto Pt@GYN- δ , finalmente tenemos 2 átomos de N para la configuración Pt@GYN-def. En todos los casos no se observa una deformación estructural considerable (los átomos N y C mantienen la coordinación con la estructura original).

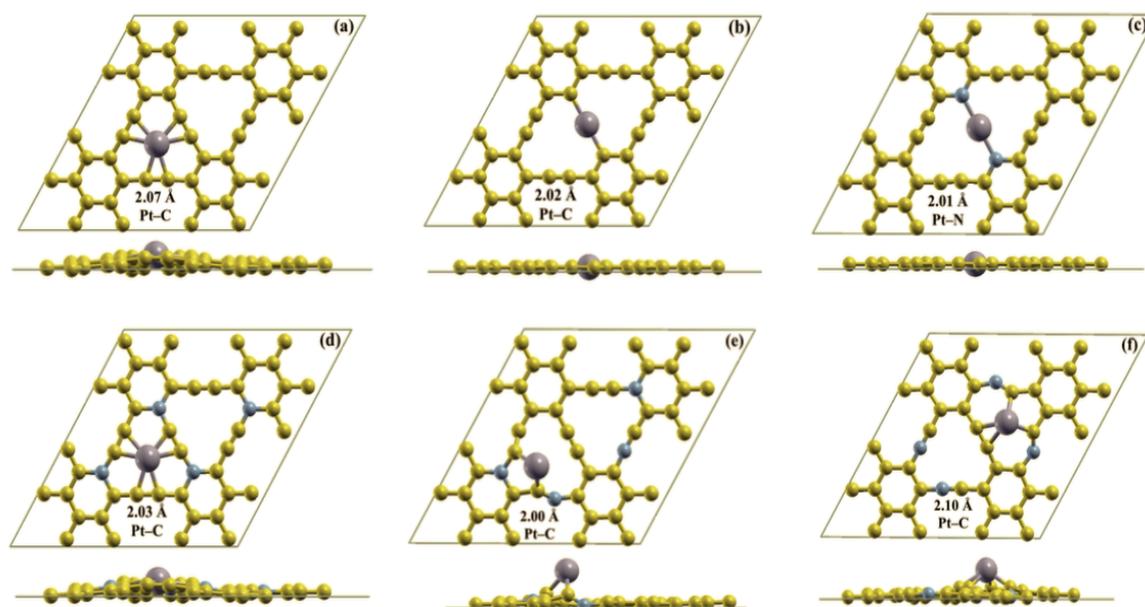


Fig. 4.17 Configuraciones de mínima energía para los sistemas formados por el átomo de Pt: (a) Pt@GY- γ , (b)Pt@GY-def, (c) Pt@GYN-def, (d) Pt@GYN- α , (e) Pt@GYN- β , (f) Pt@GYN- δ .

Los parámetros de enlace entre Pt y los átomos de C y N donde ocurre la interacción son reportados en la Fig 4.17. Es posible observar que la interacción fuerte se debe a los orbitales tipo d del Pt y los orbitales moleculares tipo π en los sustratos GYNs. Para el caso de los sistemas Pt@GYN- β y Pt@GYN- α , el átomo de Pt queda expuesto sobre la superficie de los sustratos. Esta característica hace muy atractivos el uso de estos materiales para ser implementados en algunas reacciones catalíticas, debido a la generación de una mayor área de contribución electrónica por parte del átomo de Pt. A pesar de la formación favorable de

estos compuestos, es necesario entender como se ve afectada la densidad electrónica con la redistribución de la carga electrónica.

Con la finalidad de comprender este fenómeno, las isosuperficies de la diferencia de la densidad electrónica fueron calculadas. En la Fig. 4.18, se puede apreciar los sitios de color azul, indicativo de que la carga fue transferida. El caso contrario, sucede en las regiones rojas donde la carga se desvanece. Para el caso de los sistemas simétricos ($\text{Pt@GY-}\gamma$, Pt@GY-def , Pt@GYN-def y $\text{Pt@GYN-}\alpha$), se aprecia una ausencia de carga, sobre el ecuador del átomo de Pt. Regiones de color azul se encuentran en pequeños puntos direccionados a los primeros vecinos. Las regiones donde la carga desvanece presentan la forma de orbitales. Tal como se puede apreciar, los sitios donde la carga fue transferida pueden ser empleados para enlazar átomos o moléculas.

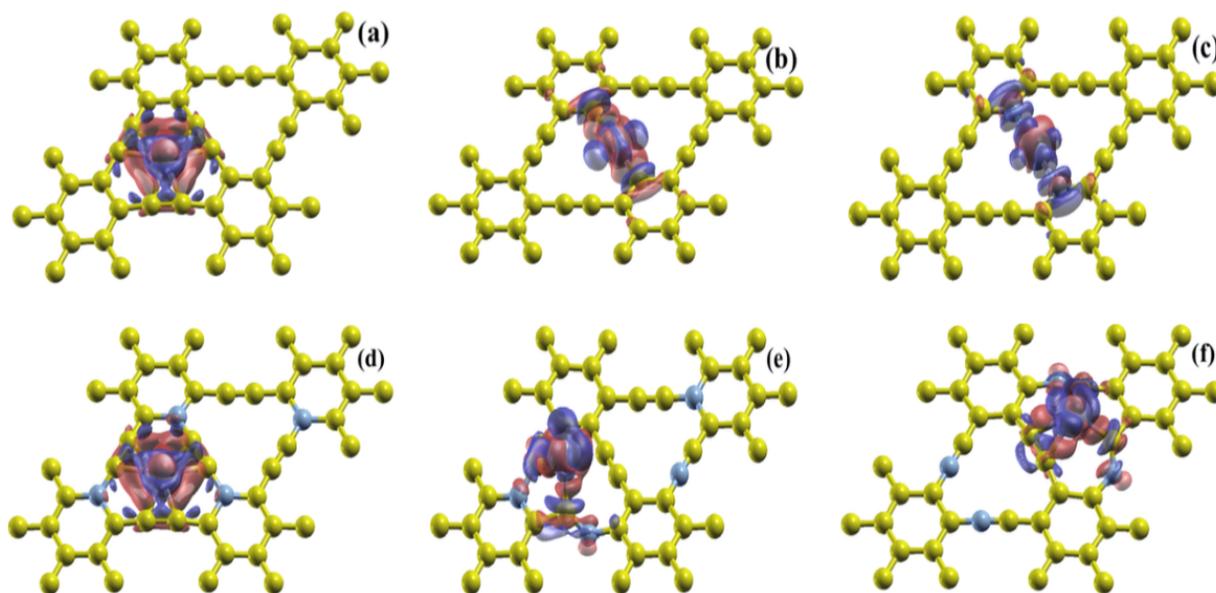


Fig. 4.18 Isosuperficie de la diferencia de densidad de carga: (a) $\text{Pt@GY-}\gamma$, (b) Pt@GY-def , (c) Pt@GYN-def , (d) $\text{Pt@GYN-}\alpha$, (e) $\text{Pt@GYN-}\beta$, (f) $\text{Pt@GYN-}\delta$.

Finalmente, para el caso de los complejos $\text{Pt@GYN-}\beta$ y $\text{Pt@GYN-}\delta$, presentan regiones de carga abundantes en la parte superior del átomo de Pt. Así mismo, son los compuestos en los que el átomo de Pt se encuentra más expuesto hacia fuera de la superficie.

Esta característica ayuda a generar mayor volumen en el espacio, ideal para posibles reacciones químicas.

4.3.3 Dinámica molecular para complejos Pt@GYNs

Adicionalmente, la estabilidad estructural se analizó mediante cálculos de *ab initio* de dinámica molecular (MD) para los complejos más exotérmicos (Pt@GY-def y Pt@GYN-def), tal como se muestra en la figura 4.19. Esto con el fin de analizar la posible difusión del átomo de Pt, debido a la gran cavidad que estos sistemas presentan. Se implementaron 250 pasos (1 paso = 1 fs) estableciendo una temperatura de 1000 K, la cual es la temperatura a la que algunos materiales de carbono de un solo átomo llegan a trabajar. En el transcurso de la dinámica podemos observar ligeras contracciones de los átomos que conforman el anillo con defectos de vacancia. Las distancias de enlace entre el C–Pt y N–Pt para los sistemas Pt@GY-def y Pt@GYN-def respectivamente, muestra ligeras variaciones en un rango de 0.4 Å. Durante la MD no ocurren cambios significativos en los parámetros estructurales de los sustratos de carbono, además el átomo de Pt se mantiene en el centro de la estructura tras finalizar la dinámica. Estos resultados nos ayudan a elucidar las potenciales aplicaciones de estos sistemas, al poder trabajar a altas temperaturas.

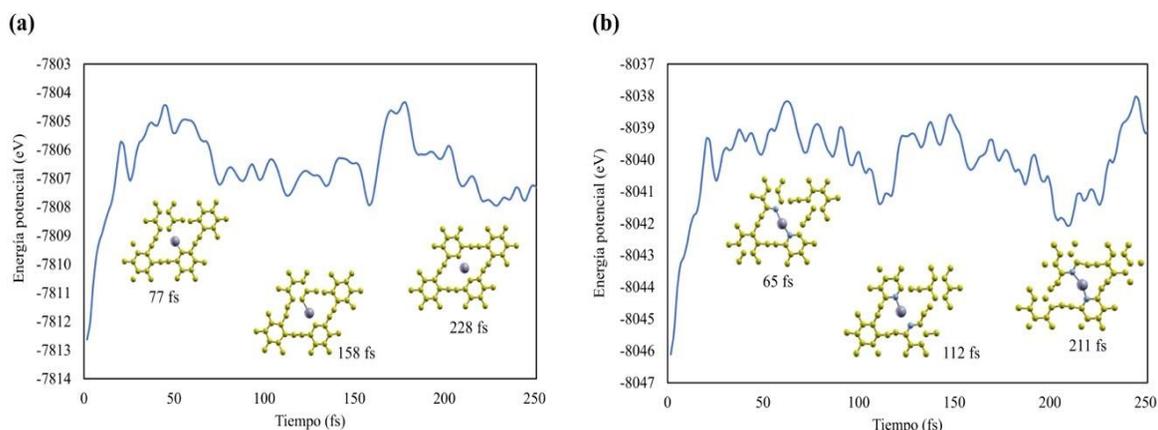


Fig. 4.19 Perfiles de los cálculos de dinámica molecular (MD) a una temperatura de $T=1000\text{K}$, para los sistemas: (a) Pt@GY-def y (b) Pt@GYN-def.

Finalmente, es importante observar que los intervalos de energía potencial en la cual fueron sometidos ambos sistemas (Pt@GY-def y Pt@GYN-def), son mayores a las energías de adsorción previamente reportadas (-7.01 eV y -4.97 eV). Esto demuestra claramente la naturaleza del enlace fuerte (carácter covalente) que tiene el átomo de Pt sobre los sustratos de carbono.

4.3.4 Adsorción de las moléculas H₂, CO y O₂ sobre el complejo Pt@GYNs

Con el fin de potencializar las aplicaciones de estos nuevos materiales complejos. Se propusieron algunos gases selectos X: H₂, CO y O₂ los cuales están involucrados en diversas reacciones para la conversión de energía. Así como, se abordó la posibilidad de interacción del O₂ en los sustratos GYNs. Las moléculas X se orientaron en dos posiciones: posición vertical (V) y posición horizontal (H). En la Fig. 4.20, se presenta un esquema sobre el sitio y la posición de interacción de las moléculas X.

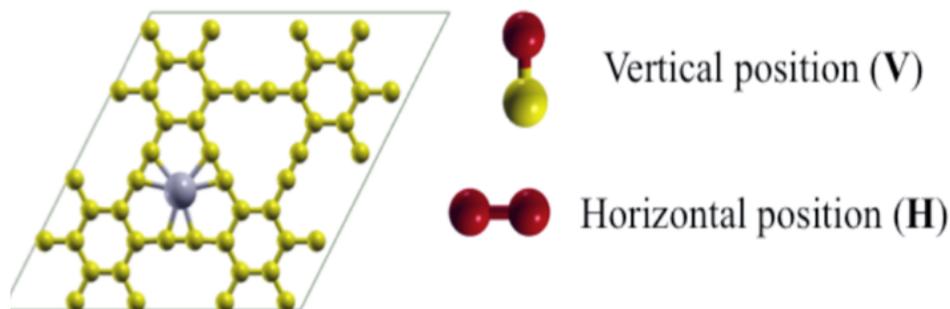


Fig. 4.20 Representación esquemática de las orientaciones seleccionadas en la interacción de las moléculas X con los compuestos Pt@GYNs.

Para la realización de los cálculos de relajación de geometría se consideraron los mismos aspectos técnicos descritos en la sección 4.3.1. Posteriormente al cálculo de relajación de geometría, se empleó la ecuación 4.1 para determinar los procesos exergónicos de los sistemas X-Pt@GYNs formados. Todos los valores para las energías de adsorción (E_{ads}) se reportan en la figura 4.21. En los resultados de E_{ads} se puede apreciar que la adición del átomo de Pt favorece al proceso de adsorción para la molécula de O₂ para el sistema Pt@GYN- β (-1.5 eV). Para la interacción O₂-Pt@GYN- δ , no se aprecia una mejora significativa respecto al encontrado en la sección 4.2. Por otro lado, la mayoría de los

procesos donde están involucrados los sistemas Pt@GY- γ , Pt@GY-def y Pt@GYN- α , tienen un carácter de fisorción. Sin embargo, en todos los procesos, exceptuando al V-H₂-Pt@GY-def, todas las interacciones optimizadas son exérgicas. Tal como se puede apreciar, en los resultados de E_{ads} , se muestra el efecto del átomo metálico (Pt). En estos sustratos aumenta considerablemente las interacciones de quimisorción para los sistemas con defectos locales.

Una característica importante es observar que ocurre con el sistema de referencia Pt@GY- γ , el cual genera interacciones débiles (>0.5 eV). En otras palabras, los defectos locales potencializan el proceso de adsorción tanto de átomos metálicos como de los gases bajo estudio. Los resultados también apuntan a que el complejo Pt@GYN- β , es el mejor sistema para capturar las moléculas X ya que en todas las interacciones se ven favorecidas por un enlace de carácter químico. La interacción con molécula de CO es la más atractiva (más exérgica) para ser atrapada por estos nuevos sistemas de carbono a base de un solo átomo. Finalmente, podemos observar que la orientación de la molécula X para los sistemas que presentan interacción de quimisorción, no juega un papel importante en los valores obtenidos de E_{ads} . Por lo tanto, podemos enfocar el interés en entender el tipo de enlace químico que presentan los dos sistemas más prometedores: Pt@GYN-def y Pt@GYN- β .

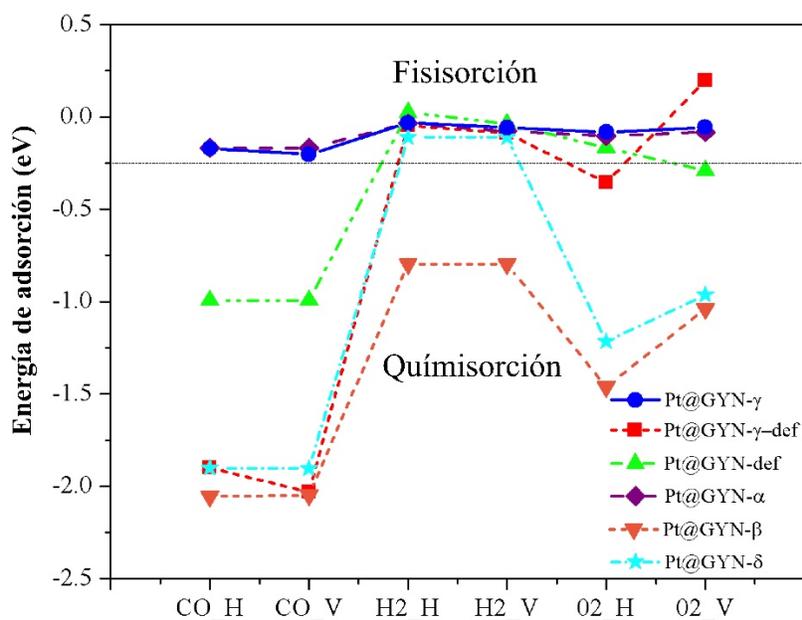


Fig. 4.21 Esquemas de las energías de adsorción (E_{ads} , eV) de los diferentes moléculas X ($X=CO$, H_2 y O_2) sobre todos los compuestos Pt@GYNs bajo estudio.

4.3.5 Análisis de orbitales moleculares de frontera

Con la finalidad de elucidar el enlace químico que presentan los sistemas: CO-Pt@GYN-def y CO-Pt@GYN- β . Analizamos las isosuperficies de los orbitales moleculares de frontera (HOMO-LUMO), con la finalidad de entender de que manera contribuyen los defectos locales, así como la posición del átomo de Pt, en el proceso de adsorción de CO. Para el sistema CO-Pt@GYN- β , se puede observar que la mayor contribución de orbitales moleculares del HOMO, se forman sobre el sustrato de carbono, así mismo se observa la formación de orbitales $5d_{xy}$ sobre el átomo de Pt. Por otra parte, el LUMO presenta claramente la mezcla de los orbitales π del carbono con los orbitales $5d_{xy}$. En esta contribución se observa la participación del átomo de N que forma el anillo de 6 miembros en la estructura GYN- β . Finalmente, para las isosuperficies de la interacción CO-Pt@GYN-def, se observa una mezcla de orbitales $5d_{z^2}$, con los orbitales $2p_z$ del átomo de C que conforma la molécula de CO. Así mismo los anillos tipo piridina participan mezclando los orbitales π con el lóbulo del orbital atómico $5d_{z^2}$. Para la contribución LUMO, los orbitales moleculares π de enlace están distribuidos sobre toda la superficie de carbono. La mezcla de los orbitales moleculares, ayudan a generar un enlace fuerte en el proceso de adsorción de la molécula de CO.

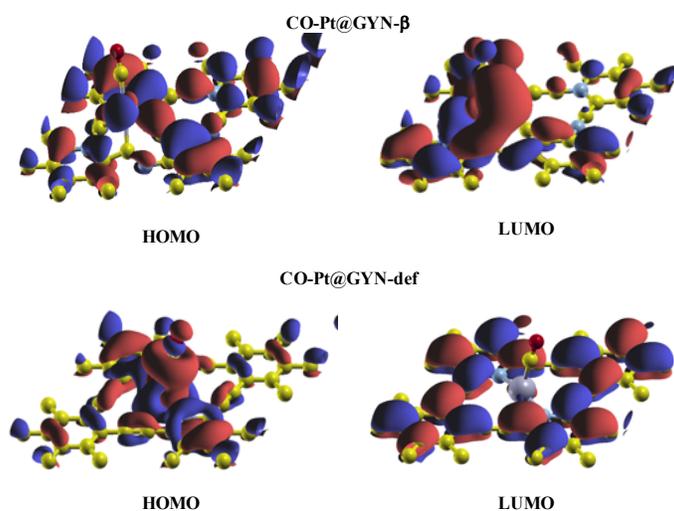


Fig. 4.22 Representación gráfica de las isosuperficie de los orbitales moleculares de frontera para la interacción CO-Pt@GYN- β y CO-Pt@GYN-def.

4.3.6 Conclusiones: Investigación II.

La introducción de átomos metálicos en los nuevos sustratos de GYNs, resulto ser energéticamente estable, formando nuevos compuestos de un solo átomo metálico. Esto se determinó mediante cálculos de MD a altas temperatura ($T=1000\text{K}$) para los sistemas más exergónicos. Al evaluar el proceso de adsorción de moléculas X, se encontró que los defectos locales favorecen a que estas puedan ser capturadas mediante una interacción de enlace químico ($>0.5\text{ eV}$).

4.4 Interacción de cúmulos de cobalto de Co_n ($n=1-5$) soportados en los sustratos GYN-defs: Diseño de nuevos materiales para almacenar H_2

En esta parte se abordará un estudio exhaustivo sobre algunos de los sustratos de GYNs discutidos previamente en las secciones anteriores. En un contexto general se puede plantear la pregunta si estos nuevos sustratos de GYNs (GY-def y GYN-def), pueden ser utilizados como material de soporte de cúmulos metálicos. Hoy en día cúmulos metálicos soportados en superficies 2D, son de gran objeto de estudio, ya que cada vez se obtienen nanopartículas cada vez más pequeñas (Au_{13} , Co_{13} , Au_{16} y Au_{20}) y con alta simetría; así como la fabricación de nuevos soportes (Grafeno-defecto tipo piridina, C_3N_3 -mono-capa, WS_2 , MoS_2)[84–86] con características electrónicas similares a la de los semiconductores como el óxido de silicio (SiO_2) y óxido de cobre (CuO_2), por mencionar algunos.[87] Debido a que en la ingeniería de los nanomateriales se opta por reducir el tamaño de las partículas metálicas ya que el uso de metales de transición presenta un alto costo tanto energético como ambiental. Tal como se reportó en la sección anterior, el átomo de Pt y sus derivados (cúmulos) parecen ser candidatos ideales para ser estudiados en estos sustratos, sin embargo, la extracción de este elemento involucra un gran impacto ambiental de consecuencias irreversibles. Motivados con esta situación de problema, encontrar una alternativa de un cúmulo metálico soportado que pueda generar características similares a las que se espera del Pt, es un reto muy interesante por resolver.

Estudios teóricos han reportado la capacidad que tienen las nanopartículas de cobalto (Co_n) para almacenar grandes cantidades de H_2 . Recientemente, Wang y colaboradores [115] investigaron la capacidad de emplear una lamina de grafeno como una matriz de soporte de diferentes cúmulos de Co, para ser empleados como un material catalítico en la reacción de deshidrogenación de la molécula de amoníaco (NH_3). En base a las ideas anteriores, se propone evaluar el rendimiento de los sustratos: GY- γ , GY-def y GYN-def como soportes de algunos cúmulos de Co_n ($n=2-5$). Esto con la finalidad de mejorar las capacidades de los Co_n para captura y almacenamiento de H_2 . La elección de estos modelos de GYN-defs (GY-def y GYN-def), se debe a que la gran cavidad en su geometría que puede servir como una especie de trampa fisicoquímica para que los Co_n se adhieran en la superficie de este material y no presente efectos de difusión de átomos en la superficie.

Con la finalidad de abordar este nuevo estudio, se emplearon cálculos DFT con el funcional de PBE, el cual describe la energía de intercambio y correlación mediante la aproximación del gradiente generalizado (GGA). Los efectos de dispersión de van der Waals son descritos con un potencial de Grimme (DFT-D2). Con la finalidad de acelerar los cálculos se utilizó la forma no local del pseudopotencial Troullier-Martins, el cual conserva la norma y los orbitales atómicos localizados como un conjunto base. El conjunto base empleado es el doble- ζ polarizada (DZP) el cual se utilizó para todos los elementos. Todos los cálculos optimizados mediante una malla de Monkhorst-Pack de $3 \times 3 \times 1$ puntos- k para cada celda primitiva con el fin de muestrear la zona de Brillouin.[109] Los criterios de optimización de geometrías fueron los siguientes: un radio de corte de 0.01 eV/\AA como criterio de convergencia para las fuerzas finales, así como un criterio de 10^{-5} electrones en la densidad electrónica. Esta metodología DFT/PBE-D2/DZP se encuentra implementado en el código computacional SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms).[113]

4.4.1 Adsorción de cúmulos de Co_n ($n=1-5$) sobre sustratos GYN-defs

Primeramente, se discute la geometría de los Co_n , los cuales son generados por los algoritmos empleados por el grupo de trabajo Chaves y colaboradores.[116] La estabilidad energética de estos Co_n se reporta con los valores en las energías de cohesión (E_{coh}). La tendencia de estos valores muestra que a medida que el tamaño del Co_n aumenta la estabilidad energética se ve favorecida. Por lo tanto, se puede elucidar la naturaleza de los cúmulos de Co a aglomerarse en nanoestructuras de mayor tamaño.

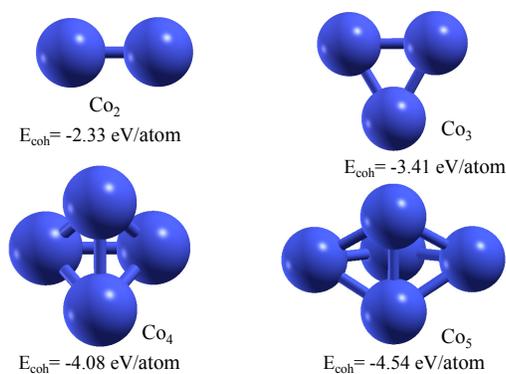


Fig. 4.21 Cúmulos de Co_n ($n=2-5$) bajo estudio, además se muestran los valores en las energías de cohesión (E_{coh}).

Tal como se puede apreciar en la Fig. 4.21, los Co_n presentan alta simetría, esto es importante ya que la simetría de los cúmulos depositados juega un papel importante cuando estos interactúan en superficies con simetría de carbono. Para el caso del Co_2 tenemos D_{hmf} , Co_3 presenta D_{3h} , Co_4 tiene una simetría de T_d y finalmente el Co_5 presenta una simetría de D_{3h} . Tomando en cuenta estas simetrías, se propuso orientar de dos maneras cada cúmulo. Se escogieron la posición plana (horizontal al plano de simetría) y vertical (el eje de simetría sobre un átomo central). En el caso de los sustratos de GYN-defs, se optó por estudiar los sitios de interacción con los Co_n , en el centro de los anillos de enlaces tipo $-\text{C}\equiv\text{C}-$ o en otras palabras en el centro del sustrato de carbono propuesto.

Después del cálculo de relajación de geometría se reportan las E_{ads} para los sistemas más exergónicos (Ver la Fig. 4.22). Se puede apreciar que el proceso de adsorción de los Co_n ocurre de manera espontánea, favoreciendo al proceso de quimisorción en todos casos. Además, se observan dos tendencias para los sistemas formados por $\text{Co}_n@GY\text{-def}$ y $\text{Co}_n@GYN\text{-def}$, lo cual indica que a medida que aumentamos el tamaño en los Co_n , aumenta la E_{ads} . En el caso de los complejos formados por $\text{Co}_n@GY\text{-}\gamma$, esta tendencia se pierde para los casos Co_3 y Co_5 . Esto puede deberse a que los átomos que se encuentran en el enlace $-\text{C}\equiv\text{C}-$, impide que más átomos de Co interactúen con la superficie de carbono.

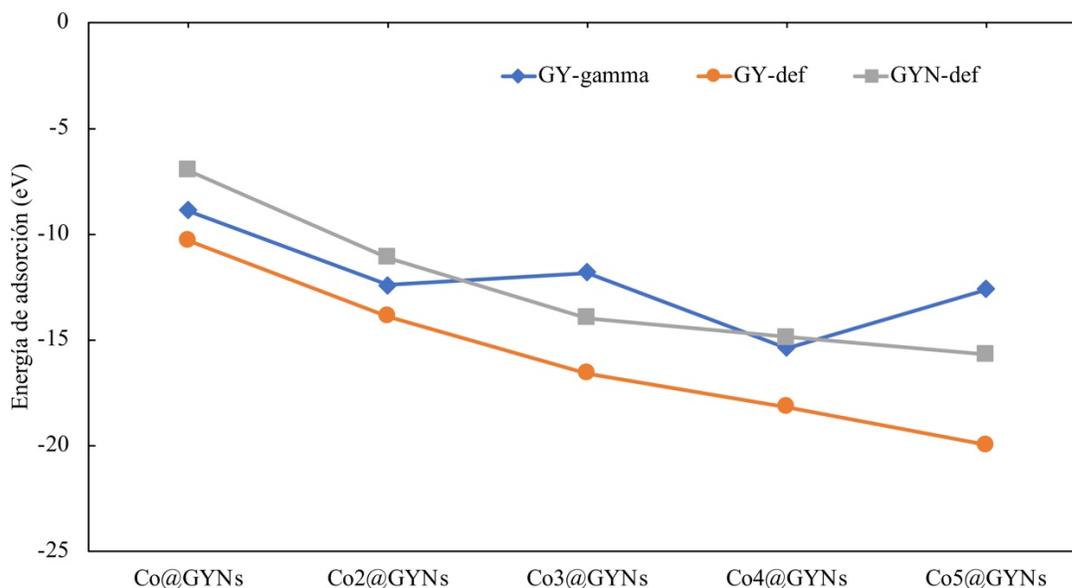


Fig. 4.22 Energías de adsorción (E_{ads}) para todos los sistemas de mínima energía propuestos $\text{Co}_n@GYNs$.

Mediante el análisis estructural de las geometrías de mínima energía (Ver la Fig. 4.23), la interacción con un solo átomo de Co sobre los GYN-defs, es favorecido en el sitio donde los defectos locales son generados (no hay difusión hacia el anillo de enlace tipo $-C\equiv C-$). Para la interacción $Co@GY-def$, la región en el espacio ocupada por el átomo de Co, es diferente al que reportamos con $Pt@GY-def$. Los compuestos generados por $Co@GYN-defs$, mantienen la bidimensionalidad tras el cálculo de relajación de geometría. Por otro lado, se puede apreciar una disociación en la interacción $Co_2-GY-\gamma$ debida a que la presencia del enlace $-C\equiv C-$ ocasiona un rompimiento en la longitud de enlace Co_2 , generando la estructura de mínima energía similar a la configuración $Co@GY-\gamma$. Para el caso de las configuraciones $Co_2@GY-def$ y $Co_2@GYN-def$, los átomos de Co se alojan en el centro de los sustratos de carbono, tal como se esperaba. Las estructuras optimizadas ($Co_2@GYN-defs$), se mantienen planas. La interacción $Co_3@GYN-defs$, muestra cambios significativos en la estructura inicial, debido a que átomos de Co se difunden en los anillos de enlace $-C\equiv C-$ para los casos $Co_3@GY-\gamma$ y $Co_3@GYN-def$. Así mismo, en la estructura final de $Co_3@GY-\gamma$, un átomo de Co se aloja en la parte superior del enlace $-C\equiv C-$. Esta configuración es interesante, ya que el sustrato $GY-\gamma$ mantiene su bidimensionalidad y expone un átomo de Co en su superficie, lo cual puede favorecer que se generen procesos químicos. La interacción $Co_3@GY-def$ distorsiona la estructura inicial del Co_3 generando una geometría lineal que se aloja en el defecto de vacancia. En el caso de los $Co_4@GYN-defs$, el Co_4 se distorsiona considerablemente para los casos $Co_4@GY-def$ y $Co_4@GYN-def$; alojando un átomo de Co en el anillo característico que forman los enlaces $-C\equiv C-$. Sin embargo, la configuración final de los átomos de Co mantiene la forma de un Co_3 sobre la superficie de carbono. Para la configuración $Co_4@GY-\gamma$ se mantiene su forma inicial, tras ser depositado de manera horizontal sobre dos anillos de enlace $-C\equiv C-$. Finalmente, las configuraciones dadas por $Co_5@GYNs-def$ muestran una alta estabilidad estructural del Co_5 ya que no hay presencia de disociación de átomos de Co sobre los sustratos de carbono. Además, mantienen su alta simetría después de ser adsorbidos. Estos resultados indican que la presencia de los defectos de vacancia favorece la adsorción y disociación de Co_n , sobre estos sustratos de carbono.

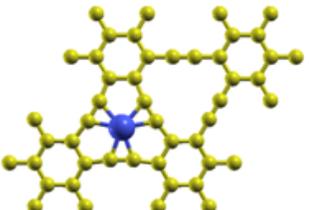
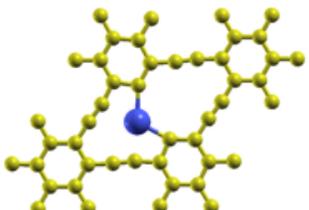
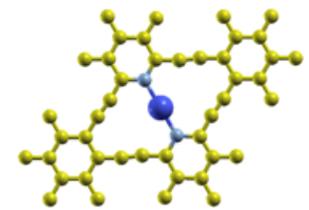
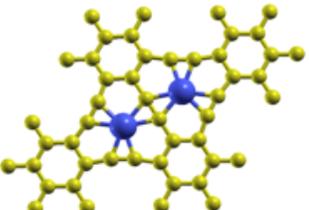
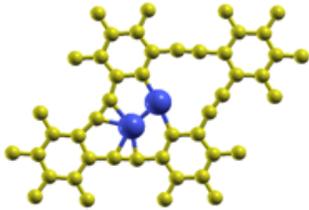
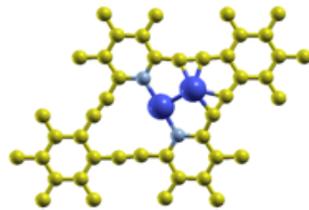
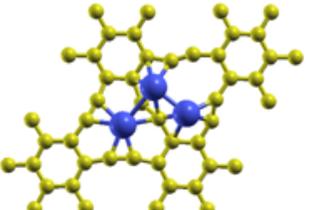
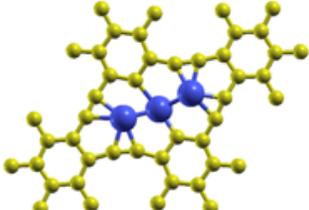
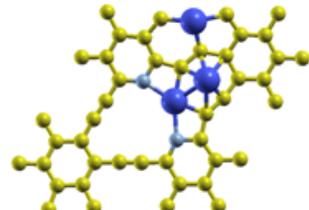
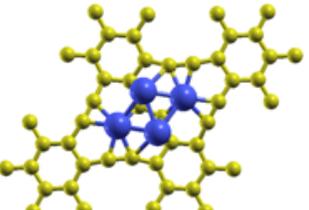
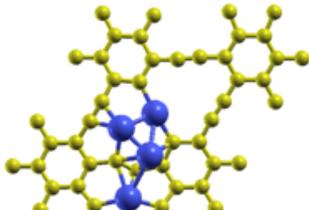
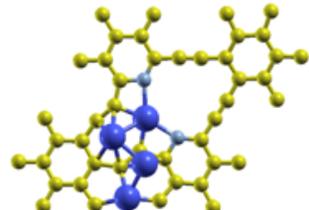
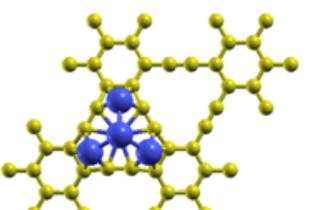
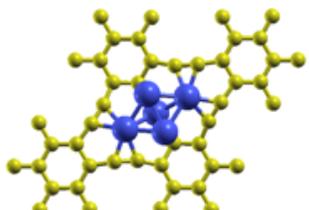
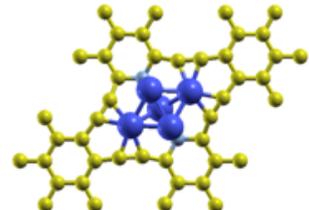
$\text{Co}_n@GY-\gamma$	$\text{Co}_n@GY\text{-def}$	$\text{Co}_n@GYN\text{-def}$
 $E_{\text{ads}} = -8.91 \text{ eV}$ $Q_{\text{H}} 0.16 e$	 $E_{\text{ads}} = -10.31 \text{ eV}$ $Q_{\text{H}} 0.26 e$	 $E_{\text{ads}} = -7.00 \text{ eV}$ $Q_{\text{H}} 0.21 e$
 $E_{\text{ads}} = -12.41 \text{ eV}$ $Q_{\text{H}} 0.32 e$	 $E_{\text{ads}} = -13.90 \text{ eV}$ $Q_{\text{H}} 0.40 e$	 $E_{\text{ads}} = -11.11 \text{ eV}$ $Q_{\text{H}} 0.33 e$
 $E_{\text{ads}} = -11.83 \text{ eV}$ $Q_{\text{H}} 0.52 e$	 $E_{\text{ads}} = -16.57 \text{ eV}$ $Q_{\text{H}} 0.48 e$	 $E_{\text{ads}} = -13.95 \text{ eV}$ $Q_{\text{H}} 0.58 e$
 $E_{\text{ads}} = -15.40 \text{ eV}$ $Q_{\text{H}} 0.61 e$	 $E_{\text{ads}} = -18.81 \text{ eV}$ $Q_{\text{H}} 0.67 e$	 $E_{\text{ads}} = -14.86 \text{ eV}$ $Q_{\text{H}} 0.64 e$
 $E_{\text{ads}} = -12.60 \text{ eV}$ $Q_{\text{H}} 0.56 e$	 $E_{\text{ads}} = -19.96 \text{ eV}$ $Q_{\text{H}} 0.73 e$	 $E_{\text{ads}} = -15.69 \text{ eV}$ $Q_{\text{H}} 0.63 e$

Fig 4.23 Representación molecular de los sistemas formados $\text{Co}_n@GYNs$ ($n=1-5$), energías de adsorción (E_{ads}) y la carga de Hirshfeld transferida de los Co_n hacia GYNs (Q_{H}).

Por otro lado, la transferencia de carga por parte de los Co_n fue analizada mediante la distribución de carga de Hirshfeld (Ver la Fig. 4.23). Con la finalidad de evaluar una tendencia entre el tamaño de Co_n depositado y la carga transferida hacia el sustrato de carbono. Para las configuraciones generadas por $\text{Co}_n@GY-\gamma$, se observa una tendencia ascendente entre la carga cedida del Co_1 – Co_4 al sustrato de carbono. Esta tendencia cambia cuando nos referimos al Co_5 ($0.56 e$). El mismo fenómeno sucede con los compuestos Co_1 – $4@GYN$ -def. En el caso de la interacción $\text{Co}_5@GYN$ -def la transferencia de carga corresponde a $0.63 e$. Finalmente, los sistemas formados por los sustratos GY-def, muestran una tendencia ascendente para todos los Co_n adsorbidos. La máxima carga transferida hacia el sustrato de carbono corresponde a $0.73 e$ para el Co_5 . En base al análisis en la transferencia de carga, podemos inferir que existe una estrecha relación entre los valores de E_{ads} y la cantidad de Q_H transferida de los Co_n hacia el sustrato de carbono. Por lo tanto, el GY-def, puede ser un material ideal para ser empleado como soporte (tipo semiconductor) para cúmulos metálicos de mayor tamaño.

4.4.2 Adsorción de m moléculas de H_2 – Co_n ($m=1-6$ $n= 1-5$)

Con la finalidad de evaluar el rendimiento de los cúmulos de cobalto aislados para adsorber moléculas de H_2 . Este análisis nos ayuda a entender el efecto que tiene los sustratos de carbono como soportes cuando se evalúa las interacciones con moléculas de H_2 . Cálculos DFT han estudiado la capacidad que tienen los cúmulos de Co_n para adsorber y disociar H_2 . Por lo tanto, para reproducir estos resultados con los cúmulos propuestos (Co_n , $n=1-5$) en este trabajo, se interaccionaron de 1-6 moléculas de H_2 , para cada Co_n . Se analizó si existe algún tipo de reactividad selectiva por parte de las moléculas H_2 sobre algún sitio de los Co_n . Las interacciones propuestas fueron optimizadas mediante el nivel de teoría DFT/PBE-D2/DZP. Las energías de adsorción por cada molécula de H_2 se reportan en la Fig. 4.24. Los sitios escogidos para cada interacción fueron a partir de la simetría de cada cúmulo.

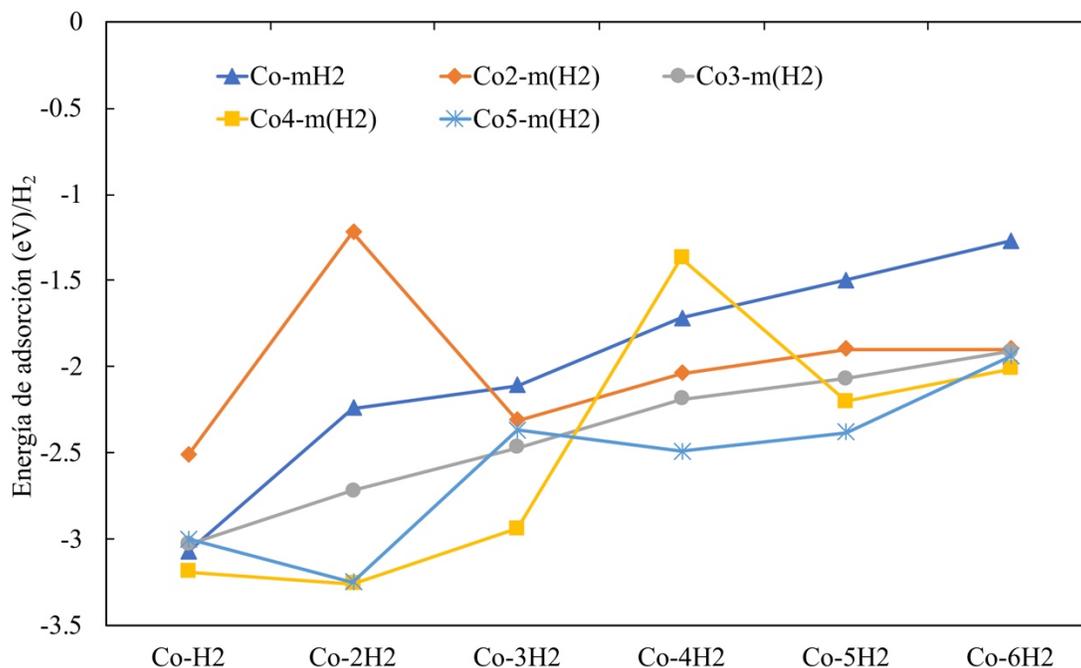


Fig. 4.24 Energías de adsorción sobre moléculas de H₂ (eV/H₂) para los diferentes Co_n (n=1–5).

Es evidente observar como la tendencia de las E_{ads} se ve afectada a medida que aumenta el número de moléculas de H₂. Sin embargo, no se observa una tendencia dominante para el caso de los cúmulos aislados. Esto puede deberse, a que en la mayoría de los casos las moléculas de H₂ tienden a disociarse, de manera tal que se tienen compuestos de Co altamente coordinados. Exceptuando la interacción que se tienen con Co y Co₃, es posible observar una tendencia ascendente en la E_{ads}/m a medida que aumenta el número de moléculas de H₂. Por otra parte, los cúmulos Co₄ y Co₅ presentan tendencias inversas a cuando adsorben 3H₂ y 4H₂. Finalmente, encontramos un punto donde los cúmulos de Co_n mantienen un promedio de E_{ads}/m , cercano a -2.25 eV/H₂. Esto puede indicar claramente que hay un número limitado de moléculas de H₂ para que puedan ser adsorbidos o disociados sobre los Co_n. En conclusión, se esperaría que el efecto de soporte sobre estos cúmulos favorezca las propiedades de quimisorción y fisorción, las cuales se esperan ver en dispositivos para almacenamiento de hidrógeno.

4.4.3 Adsorción de m moléculas de H_2 sobre $Co_n@GYN-def$ ($m, n=1-5$)

Posteriormente se procedió a analizar el rendimiento de la interacción de las moléculas H_2 , sobre los nuevos compuestos formados ($Co_n@GYN-defs$). Con la finalidad de entender el efecto de soporte que tienen los sustratos de carbono. De la misma manera que se analizó el rendimiento de los Co_n aislados, se realizó el cálculo de relajación de geometría para un número de moléculas de mH_2 ($m=1-5$). Los resultados de las energías de adsorción son reportados en la figura 4.25.a-c. En estos sistemas se limitó el número de H_2 a interactuar, debido a que los anillos acetilénicos vecinos son altamente reactivos y estos pueden modificar las tendencias en las E_{ads} . Por lo tanto, podemos conocer el efecto del cumulo Co_5 soportado ya que fueron los modelos que no sufrieron deformación estructural; además de ser los compuestos más exergónicos.

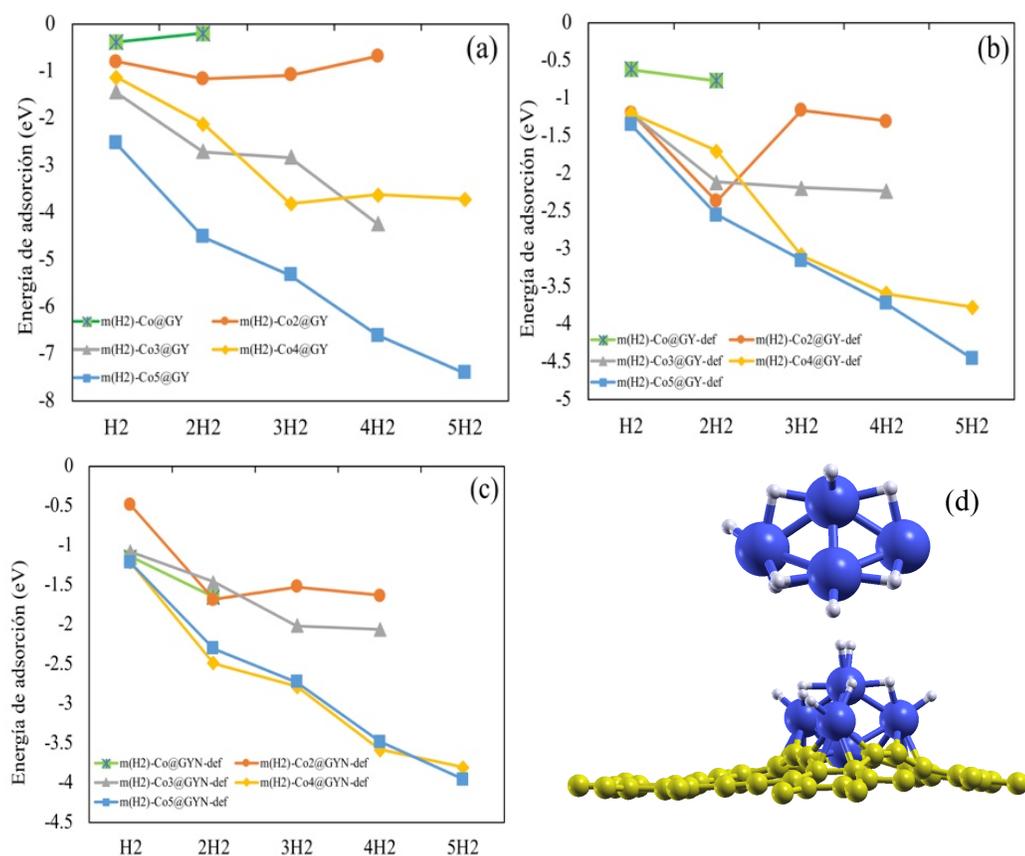


Fig. 4. 15 Energías de adsorción de moléculas de mH_2 ($m=1-5$) para los sistemas (a) $Co_n@GY-\gamma$, (b) $Co_n@GY-def$, (c) $Co_n@GYN-def$ y (d) representación molecular de la interacción $5H_2$ para Co_5 y $Co_5@GY-\gamma$.

Las energías de adsorción indican claramente que las interacciones con cualquier número de moléculas de H_2 , es energéticamente favorable. Tal como se puede observar, tendencias favorables de E_{ads} , aumentan a medida que el tamaño del Co_n aumenta. Los sistemas de mínima energía, generados con los sistemas: $Co_5@GY-def$ y $Co_5@GYN-def$; presentan un comportamiento similar en las tendencias de E_{ads} . Esto puede deberse a que el Co_5 se encuentra depositado en la misma orientación, de tal manera que los sitios de adsorción de H_2 son equivalentes. Así mismo, tal como se observo con los cubos de Co_n aislados, ocurren procesos de disociación de la molécula de H_2 . En la figura 4.25 a-c, se puede observar un cambio de tendencia cuando se emplea el Co_2 en todos los sustratos, esta tendencia cambia cuando hay lugar a la interacción $3H_2$. El efecto favorable que ejerce el sustrato de carbono al soportar Co_5 es evidente cuando comparamos la estructura de mínima energía (ver la figura 4.25 d). Basándonos en ambas configuraciones, podemos observar que el hidrógeno se absorbe de manera atómica cuando empleamos el Co_5 aislado, sin embargo, esta característica cambia cuando el Co_5 esta soportado en $GY-\gamma$. En este contexto, el efecto de soporte favorece en la adsorción del H_2 . Finalmente, consideramos las configuraciones $Co_5@GY-\gamma$, $Co_5@GY-def$ y $Co_5@GYN-def$ (ver la figura 4.26); para poder capturar hasta $5H_2$ en su superficie. Debido a que en la ingeniería de diseños y avances tecnológicos de nanomateriales para almacenamiento de hidrogeno se buscan aquellos que requieran menor energía para recuperar las moléculas de H_2 .

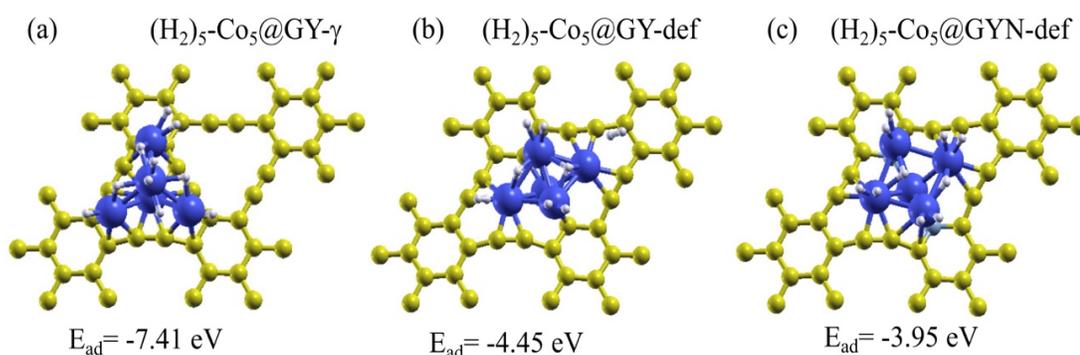


Fig. 4.26 Representación molecular de las geometrías de mínima energía de los sistemas: (a) $5H_2-Co_5@GY-\gamma$, (b) $5H_2-Co_5@GY-def$, (c) $5H_2-Co_5@GYN-def$.

4.4.4 Efecto de la temperatura en los sistemas $5\text{H}_2\text{-Co}_5\text{@GYNs}$

Con la finalidad de evaluar la estabilidad estructural y térmica de estos nuevos compuestos, se llevaron a cabo cálculos de MD, para las configuraciones que mostraron un buen desempeño en la adsorción de H_2 ($5\text{H}_2\text{-Co}_5\text{@GYNs}$), a una temperatura de $T=1000\text{ K}$. Los perfiles de la DM son expuestos en la figura 4.27.

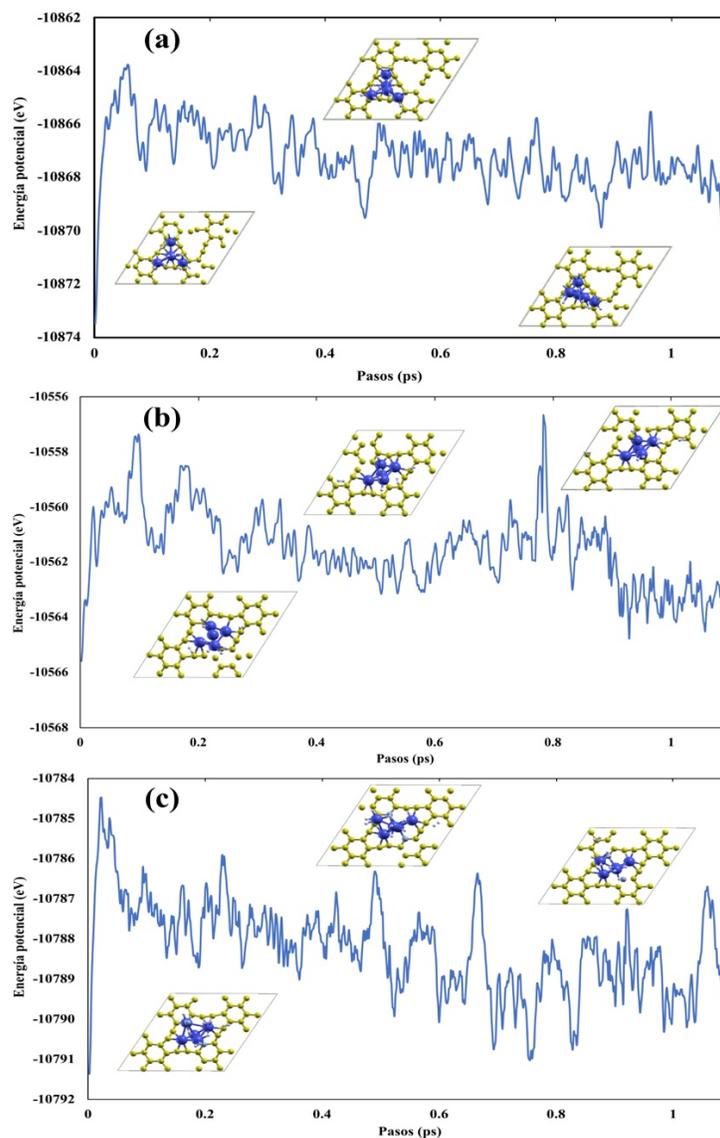


Fig. 4.27 Perfil de la dinámica molecular, a una temperatura de 100 K para los sistemas: (a) $5\text{H}_2\text{-Co}_5\text{@GY-}\gamma$, (b) $5\text{H}_2\text{-Co}_5\text{@GY-def}$, (c) $5\text{H}_2\text{-Co}_5\text{@GYN-def}$.

En base a los resultados obtenidos podemos decir que los compuestos $\text{Co}_5@\text{GYNs}$ presentan alta estabilidad estructural, debido a que no hay difusión de los átomos de Co sobre la superficie de carbono. Con base a los perfiles de MD se pueden encontrar variaciones en la energía potencial de 6–8 eV, lo cual es lo suficientemente alto para romper enlaces H_2 y H sobre los átomos de Co. Para el caso del sistema $5\text{H}_2\text{-Co}_5@\text{GY-}\gamma$, se puede apreciar que los átomos de H se difunden sobre todo el Co_5 soportado, donde se generan procesos de enlace y disociación del H_2 . Tras finalizar la DM el $5\text{H}_2\text{-Co}_5@\text{GY-}\gamma$, mantiene sus 10 átomos de H sobre el Co_5 . En el compuesto $5\text{H}_2\text{-Co}_5@\text{GY-def}$, se aprecia el desprendimiento de una H_2 después de los 0.2 ps, posteriormente, el sistema libera 2 moléculas de H_2 cercano a los 0.55 ps; finalmente en el transcurso de 0.85 ps se libera una última molécula de H_2 . La estructura $\text{Co}_5@\text{GY-def}$ mantiene una estabilidad plana después de 1 ps, manteniendo solo una molécula de H_2 en su estructura. El perfil de MD para el sistema $5\text{H}_2\text{-Co}_5@\text{GYN-def}$, muestra una disociación de todos los átomos de H en el Co_5 soportado. Durante la trayectoria de 0.2 ps, se libera una molécula de H_2 sobre la superficie. Así mismo, se pueden apreciar ligeras variaciones con las longitudes de enlace del sustrato, especialmente en los anillos tipo piridina. Tras finalizar la MD, el compuesto $\text{Co}_5@\text{GY-def}$ mantiene un total de 8 átomos de H en su cúmulo soportado. Por lo tanto, podemos concluir que los sistemas de carbono funcionan bien como soporte del Co_5 . Sin embargo, el sustrato $\text{Co}_5@\text{GY-}\gamma$ presenta estabilidad termodinámica, así como alta capacidad de capturar hidrógeno, cuando se somete a altas temperaturas.

4.4.5 Conclusiones: Investigación III

Se determinaron sitios de mínima energía para la adsorción de Co_n en nuevos sustratos de carbono. La estabilidad estructural se ve afectada a medida que se aumenta el tamaño del Co_n . Los sistemas formados por Co_5 son los más estables, debido a que no se disocia o se difunden sobre todo el material. El papel que juegan los defectos locales en los sustratos de GYNs ayuda a localizar puntualmente ciertas reacciones (adsorción de moléculas H_2) en un material 2D.

Capítulo 5

Conclusiones

El trabajo presentado en la tesis doctoral sigue tres líneas principales: la introducción de defectos locales a la estructura del GY- γ , así como el mejoramiento de sus propiedades electrónicas para la adsorción de átomos-cúmulos metálicos y finalmente evaluar su rendimiento físico-químico en la adsorción de gases selectos.

Se llevaron a cabo cálculos de DFT para la formación de defectos locales del tipo vacancias y dopaje-N, en la supercelda 2×2 de GY- γ (GYNs). De acuerdo a las energías de formación (E_f) el sustrato GYN-def, es la configuración molecular más favorable para ser generada (-2.88 eV). De acuerdo a las estructuras de bandas y densidad de estados, los isómeros formados (GYN- α, β, δ) presentan un comportamiento electrónico de carácter metálico. La actividad catalítica de estos nuevos sustratos fue evaluada mediante el proceso de adsorción de O_2 . Las barreras de energías obtenidas para los sistemas GYN- β y GYN- δ (16.14 kcal/mol); abre la oportunidad de evaluar el desempeño de estos nuevos materiales en futuras reacciones de químicas que involucren conversión de energía.

La adición de átomos M (M=Ag, Au, Pt y Pd) sobre la superficie de GYNs, se estudió por primera vez de forma teórica. Se realizó un análisis exhaustivo de los posibles sitios de adsorción, para formar compuestos del tipo M@GYNs. Se encontró que los defectos puntuales en la estructura del GYNs, juegan un papel importante en la adición de átomos M. Se analizó la reactividad química de los compuestos formados por el átomo de Pt. Se encontró que los sistemas que presentan defectos locales, favorecen a la quimisorción de algunos gases selector, formando enlaces del tipo Pt-X (X= H_2 , CO, O_2).

La interacción de cúmulos de Co_n (n=2-5) sobre los nuevos sustratos GYNs, fueron estudiados para determinar las configuraciones de mínima energía. Encontramos que los cúmulos formados por n=4 y 5 son los más estables para ser soportados en los sustratos GYNs. Tras evaluar el rendimiento de estos nuevos materiales en el proceso de

adsorber $m\text{H}_2(m=1-5)$, se encontró que los sistemas conformados por C_5 , muestran características interesantes como nuevos materiales en 2D, para ser empleados en el almacenamiento de Hidrógeno.

Finalmente, los cálculos ab initio dinámica molecular mostraron la estabilidad estructural de todos los sistemas propuestos, así como el rendimiento de estos materiales a altas temperaturas y largos periodos de tiempo de simulación. Estos resultados, nos da indicios de las potenciales aplicaciones que se pueden desarrollar con este tipo de nanomateriales. Se tiene la certeza que estos resultados motiven a colegas experimentales a desarrollar esta nueva clase de materiales a base de carbono.

Referencias

- [1] L. Dai, D.W. Chang, J.B. Beak, W. Lu. *Small*, 8 (2012) 1130–1166.
- [2] A.L. Ivanovskii. *Progress in Solid State Chemistry*, 41 (2013) 1–19.
- [3] R.B. Heimmann, S.E. Evsyukov, L. Kava, Carbyne and Carbynoid Structures, *Springer-Science Business Media*, 21 (1999) 1–427.
- [4] P. Delhaes, Carbon-based Solids and Materials, published in France by Hermes Science/Lavoisier © Lavoisier (2009)
- [5] Anke Kruege. Carbon Materials and Nanotechnology, © Wiley-vch Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2010).
- [6] Andreas Hirsch, Michael Brettreich. Fullerenes Chemistry and Reactions, Further Reading from *WILEY-VCH* (2004).
- [7] Klaus D. Sattler, Carbon nanomaterials sourcebook, *CRC Press Taylor & Francis Group*, 1,2 (2016) 1–557.
- [8] M. Monthieux, Carbon Meta-Nanotubes, Wiley-Blackwell/ Jonh Wiley & Sons Ltd 1 (2012) 1–395.
- [9] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O’Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley. *Nature*, 318 (1985) 162–163.
- [10] S. Iijima. *Nature*, 354 (1991) 56–58.
- [11] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov. *Science* 306 (2006) 666–669.
- [12] A.L. Ivanovskii, *Journal of Superhard Materials*, 35 (2013) 1-14.
- [13] A. Omidvar, A. Mohajeri, *Molecular Physics*, 113 (2015) 3900-3908.
- [14] B. Bhattacharya, U. Sarkar, *Chemical Physics* 478 (2016) 73-80.
- [15] E. Azizi, Z. A. Tehrani, Z. Jamshidi, *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 54 (2014) 80-89.
- [16] A. James, C. John, C. Owais, S. Nagaraju Myakala, S. Chandra Shekar, J. R. Choudhuri, R.S. Swathi, *RSC Adv.*, 8 (2018) 22998-23018.
- [17] J. Yun, Z. Zhang, J. Yan, W. Zhao, M. Xu, *Computational Materials Science* 108 (2015) 147-152.
- [18] X. Fan, G. Zhang, F. Zhang, *Chem. Soc. Rev.*, 44, (2015) 3023-3035.
- [19] J. Liu, Z. Xi, X. Yan, H. Li, M. Yu, *Solid State Communications*, 258 (2017) 38-44.
- [20] S. Kim, P. Gamallo, F. Viñes, J.Y. Lee, F. Illas, *Theor. Chem. Acc.* 136 (2017) 1-9.
- [21] Z. Liu, X. Yuan, S. Zhang, Jing Wang, Q. Huang, N. Yu, Y. Zhu, L. Fu, F. Wang, Y. Chen, Y. Wu, *NPG Asia Materials*, 11 (2019) 1-21.
- [22] R. Lu, D. Rao, Z. Meng, X. Zhang, X. Zhang, G. Xu, Y. Liu, E. Kan, C. Xiao, K. Deng, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15 (2013) 16120-16126.
- [23] E. Rangel, E. Sansores. *International journal of hydrogen energy*, 39 (2014) 6558–6566.
- [24] E. Rangel, L. F. Magaña, L.E. Sansores. *ChemPhysChem* 15 (2014) 4042–4048.
- [25] E. Rangel, E. Sansores, E. Vallejo, A. Hernandez-Hernandez, P.A. López-Pérez. *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 18 (2016); 33158–33170.
- [26] C.M. Ramos-Castillo, J.U. Reveles, R.R. Zope, E. de Coss. *J.Phys.Chem.C*, 119 (2015) 8402–8409.
- [27] R. Mitzayé Del Castillo and L. E. Sansores. *Eur.Phys.J. B*, 88 (2015) 248.
- [28] M. Jafari, M. Asadapour, N. A. Majelan, M. Faghinasiri, *Computatinoal Materials Science*, 82 (2014) 391-398.
- [29] M. Lalitha, S. Selva Mahadevan, S. Lakshmi pathi, *J. Mater Sci.*, 52 (2017) 815-831.
- [30] Q. Tang, Z. Zhou, Z. Chen. *Nanoscale*, 5 (2013) 4541–4583.
- [31] X. Deng, Y. Wu, J. Dai, D. Kang, D. Zhang. *Physics Letters A*, 375 (2011) 3890–3894.
- [32] M.D. Ganji, R. Agheb, H.D. Ganji, S. Ashrafi. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 88 (2016) 47–53.

- [33] D. Wei, Y. Liu, Y. Wang, H. Zhang, L. Huang, G. Yu. *Nano letters*, 9 (2009) 1752–1758.
- [34] J. Muñiz, C. Celaya, A. Mejia-Ozuna, A.K. Cuentas-Gallegos, L.M. Mejia-Mendoza, M. Robles, Maximiliano Valdez. *Theor Chem Acc* 136 (2017) 26.
- [35] X. Wan, G. Long, L. Huang, Y. Chen. *Adv. Mater.*, 23 (2011) 5342–5358.
- [36] R.H. Baughman, H.E. Kertesz. *The Journal of Chemical Physics*, 87 (1987) 6688–6699.
- [37] N. Narita, S. Nagai, S. Suzuki, K. Nakao. *Physical review B*, 58 (1998) 11009–11014.
- [38] Y. Li, L. Xu, H. Liu, Y. Li. *Chem. Soc. Rev.*, 43 (2014) 2572–2586.
- [39] Q. Peng, A.K. Dearden, J. Crean, L. Han, S. Liu, X. Wen, S. De, *Nanotec. Sci and Appli*, 7 (2014) 1–29.
- [40] Z. Xu, X. Lv, J. Li, J. Chen, Q. Liu. *RSC Adv.*, 6 (2016) 25594–25600.
- [41] Z. Li, M. Smeu, A. Rives, V. Maraval, R. Chauvin, M.A. Ratner, E. Borguet, *Nature communications*, 6 (2015) 6321.
- [42] M. Bartolomei, G. Giorgi. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8 (2016) 27996–28003.
- [43] M. Lalitha, S. Lakshmupathi. *Journal of Molecular Liquids*, 236 (2017) 124–134.
- [44] G. Li, Y. Li, H. Liu, Y. Guo, Y. Li, D. Zhu. *Chem. Commun*, 46 (2010) 3256–3258.
- [45] X. Wang, Z. Yang, W. Si, X. Shen, X. Li, Ru Li, Q. Lv, N. Wang, C. Huang, *Carbon*, 147 (2019) 9-18.
- [46] W. Si, Z. Yang, X. Wang, Q. Lv, F. Zhao, X. Li, J. He, Y. Long, J. Gao, C. Huang, *ChemSusChem*, 12 (2019) 173-178.
- [47] B. Bhattacharay, U. Sarkar, N. Seriani. *J. Phys. Chem C*, 120 (2016) 26579–26587.
- [48] M. D. Kilde, A.H. Murray, C. Lindholm Andersen, F.E. Storm, K. Schmidt, A. Kadziola, K.V. Mikkelsen, F. Hampel, Ole Hammerich, Rik R. Tykwinski, M.B. Nielse, *Nature Communications*, 10 (2019) 1-9.
- [49] T. He, S.K. Matta, G. Will, A. Du, *Samll Methods*, 1800419 (2019) 1-7.
- [50] J. Hosseil, A. Bodaghi, H. Soleymanabadi, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 91 (2017) 116–123.
- [51] S. Chandra Shekar, R.S. Swathi, *J. Phys. Chem. C*, 118 (2014) 4516-4529.
- [52] A. Omidvar, A. Mohajery,. *Molecular Physics*, 113 (2015) 3900–3908.
- [53] J. Yun, Z. Zhang, J. Yan, W. Zhao, M. Xu. *Computational Materials Science*, 108 (2015) 147–152.
- [54] F. Klappenberger, Y.Q.Zhang, J. Björk, S. Klyatskaya, M. Rube, J. V. Barth. *Acc. Chem. Res.*, 48 (2015) 2140–2150.
- [55] A.N. Enyashin, A.L. Ivanovskii. *Physica Status solid B*, 248 (2011) 1879–1883.
- [56] A. Ruiz-Puigdollers, P. Gamallo. *Carbon*, 114 (2017) 301–310.
- [57] B. Bhattacharya, N. B. Singh, U. Sarkar. *International Journal of Quantum Chemistry*, 115 (2015) 820–829.
- [58] B. Bhattacharya, U. Sarkar. *J. Phys. Chem. C*, 120 (2016) 26793–26806.
- [59] B. Kang, J. Y. Lee. *J. Phys. Chem. C*, 118 (2014) 12035–12040.
- [60] D. Cortés-Arriagada. *Int. J. Quantum Chem.*, 117 (2017) 1–7.
- [61] D.W. Ma , T. Li, Q. Wang, G. Yang, C. He, B. Ma, Z. Lu. *Carbon*, 95 (2015) 756–765.
- [62] M. Asadpour, S. Malakpour, M Faghinasiri, B. Taghipour. *Solid State Communications*, 212 (25015) 46–52.
- [63] B. Bhattacharya, U. Sarkar, N. Seriani. *J. Phys. Chem. C*, 120 (2016) 26579–26587.
- [64] M. Jafari, M. Asadpour, N. A. Majelan, M. Faghinasiri. *Computational Materials Science*, 82 (2014) 391–298.
- [65] R. Majidi, A.R. Karami. *Computational Materials Science*, 97 (2015) 227–230.
- [66] S. Yadav, J. Tam, C.V. Singh. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (2015) 6128–6136.
- [67] A. Mohajeri, A. Shahsavari. *J. Mater. Sci.*, 52 (2017) 5366-5379.
- [68] X. Hou, Z. Xie. C. Li, G. Li, Z. Chen. *Materials*, 11 (2018) 188.
- [69] R. Lu, D. Rao, Z. Meng, X. Zhang, G. Xu, Y. Liu, E. Kan, C. Xiao, K. Deng. *Phys. Chem.*

- Chem. Phys.*, 15 (2013) 16120–16126.
- [70] J. Liu, Z. Xin, X. Yan, H. Li, M. Yu. *Solid State Communications*, 258 (2017) 38–44.
- [71] B. Liang, H. Bai, Y. Huang. *Computational and Theoretical Chemistry*, 111 (2017) 261–269.
- [72] X. Chen, Q. Qiao, L. An, D. Xia. *J. Phys. Chem. C*, 119 (2015) 11493–11498.
- [73] S.Y. Ma, C.X. Zhang, J. He, P.Zhou, K.W. Zhang, C. He, L.Z. Sun. *Computational Materials Science*, 91 (2014) 274–278.
- [74] Z. Felegari, S. Hamedani. *Results in Physics*, 7 (2017) 22626–2631.
- [75] S.Y. Ma, M. Zhang, L.Z. Sun, K.W. Zhang, *Carbon*, 99 (2016) 547–555.
- [76] Y.Y. Zhang, Q.X. Pei, C.M. Wang. *Appl. Phys. Lett.*, 101 (2012) 081909–1.
- [77] A.A. Peyghan, Somayeh F. Rastegar, N.L. Hadipour. *Physics Letter A*, 378 (2014) 2184–2190.
- [78] S. Kim, A.R. Puigdollers, P. Gamallo, F. Viñes, J. Y. Lee. *Carbon*, 120 (2017) 63–70.
- [79] D. Chen, J. Tang, X. Zhang, H. Cui, Y. Li, *Applied Surface Science*, 458 (2018) 781–789.
- [80] D. Chen, X. Zhang, J. Tang, H. Cui, Y. Li, G. Zhang, J. Yang, *Applied Surface Science*, 465 (2019) 93–102.
- [81] J. He, S. Ying Ma, P. Zhou, C.X. Zhang, C. He, L.Z. Sun, *J. Phys. Chem. C*, 116 (2012) 26313–26321.
- [83] A. Ruiz Puigdollers, G. Alonso, A. Gamallo. *Carbon*, 96 (2016) 879–887.
- [84] Z. Chen, E. Vorobyeva, S. Mitchell, E. Fako, M.A. Ortuño, N- López, S.M. Collins, P.A. Midgley, S. Richard, G. Vilé, J. Pérez-Ramírez. *Nature Nanotechnology*, 13 (2018) 702–707.
- [85] X. Cui, H. Li, Y. Wang, Y. Hu, L. Hua, H. Li, X. Han, Q. Liu, F. Yang, L. He, X. Chen, Q. Li, J. Xiao, D. Deng, X. Bao. *Chem*, 4 (2018) 1–9.
- [86] H. Teng, C. Hsieh. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38 (1999) 292–297.
- [87] M.M. Haley, S. C. Brand, J.J. Pak. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 36 (1997) 835–838.
- [88] F. Diederich. *Nature*, 369 (1994) 199–206.
- [89] M.M. Haley, *Pure Appl. Chem.*, 80 (2008) 519–532.
- [90] C. Eickmeimer, H. Junga, A.J. Matzger, F. Scherhag, M. Shim, K. Peter C. Volhardt. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 36 (1997) 2103–2107.
- [91] M. Ozmaian, A. Fathizadeh, M. Jalalvand, M.R. Ejtehadi, S. Mehdi Vaez Allaei. *Scientific reports* 6 (2016) 1–10.
- [92] Y. Zhao, J. Wan, H. Yao, L. Zhang, K. Lin, L. Zhang, N. Yang, D. Liu, L. Song, J. Zhu, L. Gu, L. Liu, H. Zhao, Y. Li, D. Wang, *Nature Chemistry*, 10 (2018) 924–931.
- [93] X. Zhang, M. Zhu, P. Chen, Y. Li, H. Liu, Y. Li, M. Liu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17 (2015) 1217–1225.
- [94] Richard M. Martín. *Electronic Structure, Basic Theory and Practical Methods*. 1th ed Cambridge University Press, 2004.
- [95] Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. *Phys. Rev. Lett.*, 77 (1996) 3865.
- [96] S. Grimme, *J. Comp. Chem.*, 27 (2006) 1787–1799.
- [97] P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, 82 (1985) 299–310
- [98] G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B*, 59 (1999) 1758
- [99] N. Troullier, J.L. Martins, *Phys. Rev. B*, 43 (1991) 1993–2006.
- [100] A.G. Garcia, S.E. Baltazar, A. H. Romero Castro, J.F.P. Robles, A. Rubio. *J. Comput. Theor. Nanosci.*, 5 (2008) 2221–2229.
- [101] Per-Olov Löwdin. *J. Chem. Phys.* 18 (1950) 365.
- [102] S.K. Ghosh, M. Berkowitz. *J. Chem. Phys.*, 83 (1985) 2976–2983.
- [103] S.K. Berkowitz Ghosh, R.G. Parr. *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 6811–6814.
- [104] P. v. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. v. E. Hommes, *J. Am. Chem. Soc.*, 118 (1996) -6318.
- [105] G. Henkelman and H. Jónsson. *J. Chem. Phys.*, 113 (2000) 9901–9904.
- [106] Giannozzi P, Baroni S, Bonini N, Calandra M, Car R, Cavazzoni C, et al. Quantum ESPRESSO: a modular and opensource software project for quantum simulations of materials. *J. Phys. Condens. Matter.*, 21 (2009) 395502–19. More details at <http://www.quantum->

espresso.org/quote

- [107] H. Fliegl, S. Taubert, O. Lehtonen, D. Sundholm, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13 (2011) 20500–20518.
- [108] M. Frisch, G. Trucks, H. Schlegel, G. Scuseria, M. Robb, J. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. Petersson, et al. Gaussian 16, revision B.01; Gaussian: Wallingford, CT, 2016.
- [109] M. Methfessel, A.T. Paxton, *Phys. Rev. B* 40, (1989) 3616
- [110] A. Kokalj, *XCrySDen, Journal of Molecular Graphics and Modelling*. 17 (1999) 176–179.
- [111] L. Zhang, H. Wu. *International Journal of Hydrogen Energy* 41 (2016) 17471–17483.
- [112] L.M. Mejía-Mendoza, M. Valdez-Gonzalez, Jesús Muñiz, U. Santiago, A.K. Cuentas-Gallegos, M. Robles. *Carbon*, 120 (2017) 233–243.
- [113] J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, D. Sánchez-Portal, *J. Phys. Condens. Matt.* 14 (2002) 2745–2779.
- [114] C.M. Ramos-Castillo, J.U. Reveles, R.R. Zope, R. de Coss, *J. Phys. Chem. C*, 119 (2015) 8402-8409.
- [115] L. Wang, S. Ma, Z. Jiao, D. Yuan, *Applied Surface Science*, 465 (2019) 1-9.
- [116] A. Chaves, M. J. Piotrowski, J.L.F. Da Silva, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19 (2017) 15484-15502.

Libros empleados en el apéndice A:

- [1] Iran N. Levine. *Quantum Chemistry*. 6th ed., Prentice-Hall Of Indiana Pvt. Limited, 2009.
- [2] A. Szabo and N.S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry*. Revised ed Dover Publication, 2012.
- [3] P.W. Atkins and R.S. Friedman. *Molecular Quantum Mechanics*. 5th ed Oxford University Press, 2011.
- [4] Richard M. Martín. *Electronic Structure, Basic Theory and Practical Methods*. 1th ed Cambridge University Press, 2004.
- [5] Parr RG, Yang W. *Density-functional theory of atoms and molecules*. Oxford: Oxford University Press 1989:127–36.

Apéndice A

Métodos teóricos

Los fundamentos teóricos que se han empleado para desarrollar las herramientas programadas en la química computacional son descritos a continuación. Estas ecuaciones son los fundamentos físicos-matemáticos que respaldan los resultados teóricos obtenidos en este trabajo.

A.1 Ecuación de Schrödinger

Una de las grandes contribuciones de la mecánica cuántica a la física, fue el describir el estado de un objeto cuántico como es el caso del comportamiento natural del electrón, mediante una función de onda. Esto se logró gracias al modelo matemático desarrollado por el físico austriaco Erwin Schrödinger en 1925. La ecuación de Schrödinger unidimensional dependiente del tiempo presenta la siguiente forma [1].

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x)\psi(x, t)$$

Ecuación A.1

Cabe resaltar que en el concepto de la función onda ψ es compleja y no tiene un significado físico, sin embargo, la representación estadística de Max-Born indica que su magnitud al cuadrado nos dice la densidad de probabilidad para encontrar una partícula en una región en el espacio $\psi^*\psi = |\psi|^2$. La ecuación A.1, describe la función de onda (ψ) de un sistema, ya que es análoga a las ecuaciones clásicas que detallan el movimiento del electrón. La solución que presenta la ecuación de Schrödinger se convierte en un problema de ecuaciones diferenciales, donde a la función de onda se le asigna un operador Hamiltoniano (\hat{H}), el cual incorpora toda la interacción entre las diferentes partículas del sistema. Por tanto, la solución de la ecuación anterior se reduce en encontrar los valores propios de la

energía que satisfacen la ecuación de Schrödinger. Debido a que las principales características de un sistema químico pueden ser descritas desde un estado estacionario (sin querer conocer la evolución del sistema a través del tiempo), la ecuación A.1 puede reescribirse de la siguiente manera:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V\psi = E\psi$$

Ecuación A.2

Simplificando la expresión con el operador Hamiltoniano (\hat{H}), donde $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V$, Por lo tanto, esta ecuación se reduce a la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo que en una dimensión se puede escribir como [1-2]:

$$\hat{H}\psi(r) = E\psi(r)$$

Ecuación A. 3

El formalismo de esta ecuación nos indica si se conoce la ψ , es posible calcular la energía exacta de un sistema molecular, el cual es el escalar importante obtenido en esta ecuación. Por lo tanto, la ψ se describe como un vector en el espacio Hilbert multidimensional.

A.2 Aproximación Born-Oppenheimer

En la mecánica cuántica el operador Hamiltoniano nos proporciona el espectro de energías de un sistema molecular. Por lo tanto, para describir una molécula en el espacio vacío (sistema aislado), es necesario considerar la construcción del Hamiltoniano para un sistema poliatómico (con varias partículas interactuando). Para ello se considera que los núcleos y los electrones son partículas puntuales con masa y carga. El Hamiltoniano molecular se expresa de la siguiente manera:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i > j} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

Ecuación A.4

donde los índices α y β son los referidos a los núcleos, mientras que i y j a los electrones. El primer término hace referencia a la energía cinética de los núcleos, el segundo a la de los electrones, el tercer término es la energía potencial de la repulsión electrónica entre los núcleos, donde $r_{\alpha\beta}$ es la distancia entre los núcleos α y β cuyos números atómicos quedan representados por los términos Z_α y Z_β . El cuarto término es la energía potencial de las atracciones entre los electrones y los núcleos, siendo $r_{i\alpha}$ la distancia entre el electrón y el núcleo. El último término es la energía potencial de la repulsión electrostática entre los electrones distanciados por r_{ij} de los electrones i y j .

Aplicando el operador a una función de onda para estudiar un sistema molecular $H\psi(q_i, q_\alpha) = E\psi(q_i, q_\alpha)$, donde (q_i, q_α) hace referencia a las coordenadas electrónicas y nucleares respectivamente. Debido a que la masa de los núcleos, así como la de los electrones están incluidos en el operador Hamiltoniano y entre ellas existe una gran diferencia $m_\alpha \gg m_e$, esto hace que se desprecie el término de la energía cinética de los núcleos. Al simplificar el operador \hat{H} es posible escribir el Hamiltoniano puramente electrónico (H_{ee}), más la contribución de repulsión electrónica de los núcleos (V_{NN}):

$$H_{ee} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_\alpha \sum_i \frac{Z_\alpha e'^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad \text{y} \quad V_{NN} = \sum_\alpha \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{r_{\alpha\beta}}$$

Ecuación A. 5

Al separar las contribuciones de los electrones y núcleos, el problema de la ecuación de Schrödinger de valores propios se simplifica con la siguiente expresión:

$$(H_{ee} + V_{NN}) \psi_{ee} = U \psi_{ee}$$

Ecuación A. 6

Donde U es la suma de la contribución electrónica y las repulsiones electrostáticas de núcleo—núcleo [2]. Como se sabe, en una molécula los átomos pierden su individualidad debido a que los núcleos se mueven a través de un potencial efectivo V_{NN} . Por lo tanto, las coordenadas del núcleo son consideradas parámetros del electrón, por ello, con resolver la ecuación de los electrones es posible resolver la conformación molecular. Las variables en la

ecuación de Schrödinger son las coordenadas electrónicas y la cantidad de V_{NN} . El V_{NN} se obtiene fácilmente a partir de la posición de los núcleos. Por lo tanto, la ecuación de la función de onda para calcular la contribución puramente electrónica se simplifica como: $H_{ee}\psi_{ee}=E_{ee}\psi_{ee}$. Dada esta última expresión, podemos concluir que el movimiento de un electrón en un sistema molecular depende de las posiciones instantáneas de todos los otros electrones. En otras palabras, el movimiento electrónico está correlacionado.

A.3 Método del campo auto-consistente

Al momento de describir un sistema molecular, el movimiento de un electrón dependerá del potencial generado por la densidad electrónica de los electrones vecinos. Cuando la distribución de probabilidad cambia, el movimiento de los otros electrones se ve afectada. La interacción explícita entre los electrones en una molécula puede ser simplificada por la interacción de un electrón i con un campo electrostático efectivo V_{eff} generado por otros electrones (N-1) distribuidos en una posición fija. El V_{eff} para un electrón puede ser expresada como una función de la densidad de carga de cada electrón i , $\rho_i = |\varphi|^2$ en un elemento de volumen (v):

$$V_{eff}(1, i) = \sum_{i=2}^N \int_V \frac{\rho_i}{r_{1,i}} dv$$

Ecuación A. 7

La expresión anterior expresa que la densidad de carga del electrón i se difumina en el espacio. Esta aproximación permite que la función de onda se describa como producto Hartree, en otras palabras, un producto de la función de onda independiente de una partícula.

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2) \dots \varphi_N(r_N)$$

Ecuación A.8

El Hamiltoniano molecular electrónico para N-cuerpos, se compone por la suma de Hamiltonianos de una sola partícula ($\hat{h}(i)$). Por lo tanto, la aproximación del campo medio

hace posible separar la ecuación de Schrödinger en ecuaciones de un electrón. Las cuales se resuelven de manera iterativa ya que este Hamiltoniano depende de la ocupación de los orbitales. Tal como lo sugirió Slater, esta aproximación se reduce a un problema de ecuaciones diferenciales, cuya solución se obtiene con el método de multiplicadores de Lagrange χ_{ij} .

$$\delta\mathcal{L} = \delta E - \sum_{i,j}^N \lambda_{ij} (\langle \delta\chi_i | \chi_j \rangle - \langle \chi_i | \delta\chi_j \rangle) = 0$$

Ecuación A.9

La ecuación A.9, se encuentra expresada en la notación de Dirac (bra-ket). Por lo tanto, el método de campo auto consistente (SCF) descrito es un método variacional. Por consecuencia, la mejor aproximación del estado base de la función de onda se obtiene minimizando el valor de la energía.

El teorema variacional establece que dado un operador \hat{H} independiente del tiempo y con valor propio de más baja energía E_0 , para una función aproximada Φ , dependiente de las coordenadas del sistema normalizada que satisface las condiciones del problema, se cumple que:

$$\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau \geq E_0$$

Ecuación A.10

Donde el E_0 se refiere al autovalor más bajo de energía para un sistema en su estado base. Por lo tanto, cualquier otra función normalizada, nos proporciona un valor esperado de la energía mayor o igual que el valor exacto de la energía del estado base.

Esto se demuestra tomando a Φ como una función normalizada que depende de las variables en las que operador \hat{H} satisface las condiciones de frontera para ψ_i dada. Por lo tanto, Φ se expresa como una combinación lineal:

$$\Phi = \sum_j c_j \psi_j$$

Ecuación A.11

Donde las funciones ψ_j son ortonormales que cumplen con $\int \psi_i^* \psi_j d\tau = \delta_{ij}$. Por lo tanto, el valor esperado para \hat{H} que corresponde a la función Φ se reescribe como:

$$E_\phi = \int \phi^* \hat{H} \phi d\tau$$

Ecuación A.12

Al sustituir las ecuaciones A.11 en A.12 se obtiene la siguiente expresión, la cual cumple las condiciones de funciones normalizadas:

$$E_\phi = \sum_{ij} c_i^* c_j E_j \delta_{ij} = \sum_j c_j^* c_j E_j = \sum_j |c_j|^2 E_j \geq \int \phi^* \hat{H} \phi d\tau$$

Ecuación A.13

Por ello los valores de las energías obtenidos obedecen la condición $E_0 \leq E_1 \leq E_2$; dado que E_0 es la energía en el estado base. Por lo tanto: $E_\phi \geq E_0 \sum_j |c_j|^2$. Debido a que la función Φ esta normalizada se obtiene:

$$\sum_j |c_j|^2 = 1$$

Ecuación A.14

Al sustituir la ecuación A.14 en la A.13 se obtiene el *principio variacional*:

$$E_\phi = \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} \geq E_0$$

Ecuación A.15

Debido a que la energía de una función de prueba es una cuota superior a la energía exacta del sistema. En otras palabras, el método variacional se encarga de encontrar una

aproximación de la energía del estado basal y su función de onda (mediante una función de onda de prueba) [3].

A.4 Métodos de estructura electrónica

Los métodos de estructura electrónica se formulan a partir de la ecuación de Schrödinger. Debido a que esta ecuación no tiene una solución exacta para sistemas con más de un electrón. Con el paso del tiempo se han desarrollado una variedad de métodos de estructura electrónica para hallar la solución o aproximación a la ecuación de Schrödinger [4].

Para sistemas polielectrónicos, átomos y moléculas más complejas, se han desarrollado métodos con base a obtener la aproximación de las funciones de onda exactas de los estados electrónicos en el estado base. El primer método desarrollado para el estudio de la función de onda molecular parte de los primeros principios es la aproximación Hartree-Fock (HF). La principal virtud de este método es que fue el primero en incluir el término de intercambio electrónico, principio fundamentado en que la función de onda debe ser antisimétrica con respecto al intercambio de los electrones. La función de onda de HF se define en términos de un determinante de Slater, el cual considera la interacción de intercambio de los electrones. La aproximación de campo medio descrito por el método de HF describe el promedio de interacción de Coulomb, la cual es la contribución predominante para la repulsión de dos electrones.

A pesar de los resultados aproximados que se obtienen con HF, este método presenta un error cercano al 1%, lo cual se le atribuía a la dinámica que presenta el electrón en los átomos y moléculas. Debido a que en un sistema real ocurren los fenómenos de la interacción y mezcla de los electrones y niveles energéticos, estos pierden su individualidad, por ello cada electrón se mueve correlacionado con otros, lo que corresponde a una energía adicional al sistema denominada *energía de correlación* ($E_{\text{corr.}}$) [5]. Los cálculos de correlación electrónica son cruciales para alcanzar la precisión de energías de enlace químico e interacciones no covalentes. Generalmente, la precisión del enlace químico se asume que

debe ser de 1-3 kcal/mol. Esto corresponde con la precisión experimental en la medición de las propiedades termodinámicas.

Como se mencionó anteriormente, el movimiento de un electrón en un sistema molecular depende de las posiciones instantáneas del resto de electrones. Una de las principales razones en la imprecisión en los cálculos de química cuántica, es la inadecuada descripción de la dinámica del electrón respecto a los otros electrones. La correlación electrónica se encuentra involucrada en dos fenómenos importantes: 1) el volumen en el cual la repulsión electrostática es alta y nos referimos a ella como agujero de Coulomb. 2) los electrones con espines paralelos se evitan debido a la repulsión de Pauli, a esta región se le conoce como agujero de Fermi [3,5].

Actualmente se han desarrollado métodos computacionales de química cuántica que consideran la correlación electrónica en sus cálculos. Estos métodos son conocidos como métodos post Hartree-Fock, entre los que destacan:

- Interacciones de configuración (CI)
- Cúmulos Acoplados (CC)
- Métodos de Perturbación (MP)
- Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

Este último el más atractivo, ya que en la actualidad se ha convertido en el método más ampliamente utilizado, debido a que ha reproducido una gran cantidad de resultados reportados en laboratorios, además la ventaja de trabajar con la densidad electrónica comparada con la función de onda reduce considerablemente el tiempo computacional de trabajo.

A.5 Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

La teoría de funcional de la densidad (DFT) es uno de los métodos más utilizados para cálculos de química cuántica, empleado en el estudio de la estructura electrónica de los materiales. Debido a que los resultados obtenidos con este método reproducen exitosamente los valores experimentales [5]. Las primeras ideas del DFT se derivan de la densidad del

electrón. Ya que la función de onda molecular es una función de tres coordenadas espaciales y las coordenadas del giro de cada electrón construyendo así una función de $4N$ variables para una molécula con N electrones. Por lo tanto, en el caso de sistemas moleculares de alta dimensionalidad incrementa el nivel de complejidad en este tipo de cálculos. Un enfoque alternativo, a los métodos de función de onda es emplear la densidad electrónica. Esto se puede expresar mediante la integral al cuadrado de la función de onda molecular sobre las coordenadas del giro del electrón y las coordenadas espaciales de los demás electrones.

$$\rho(r) = N \int dr_2 \dots \int dr_N d\sigma_1 |\psi(r_1, r_2 \dots r_N; \sigma_1 \dots \sigma_N)|^2$$

Ecuación A.16

Los métodos DFT se basan en la premisa de que la energía de una molécula y la contribución de correlación electrónica pueden ser calculadas a partir de la densidad electrónica, en lugar de utilizar la función de onda. Lo cual lo hace un método mucho más eficiente computacionalmente y preciso para la elaboración de cálculos de estructura electrónica. La teoría en la que se fundamenta el DFT se basa en dos teoremas y una formulación que se realizó a partir de ellos, los cuales se expondrán a continuación.

A.6 Teorema de Hohenberg-Kohn

El primer teorema de DFT fue desarrollado por Hohenberg-Kohn en 1964, este teorema establece que la densidad electrónica contiene toda la información del sistema cuántico. Por lo que las propiedades electrónicas son determinadas únicamente por la densidad electrónica en ese estado $\rho_0(\mathbf{r})$. En otras palabras, la energía de un sistema cuántico en estado base E_0 es un funcional de la densidad electrónica $E_0 = E_0[\rho_0]$.

Para un sistema de N electrones, el potencial externo $v(\mathbf{r})$ determina completamente el Hamiltoniano; de esta forma N y $v(\mathbf{r})$ establecen todas las propiedades del estado base. Esto se debe a que $v(\mathbf{r})$ define todas las posiciones atómicas de una molécula, que junto con el número de electrones determina todas sus propiedades electrónicas.

La base del teorema de Hohenberg–Kohn radica en el uso de la densidad electrónica para determinar N y $v(\mathbf{r})$; así como todas las propiedades electrónicas del sistema. Sin embargo, la densidad electrónica exacta es desconocida por lo que hace imposible calcular el funcional de la densidad exacto.

Primer teorema

El potencial externo $v(\mathbf{r})$ se determina, salvo una constante aditiva, por la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$. Ya que ρ determina el número de electrones, entonces también determina la función de onda del estado base ψ y el resto de las propiedades electrónicas del sistema.

Ya que $\rho(\mathbf{r})$ establece los parámetros N y $v(\mathbf{r})$, todas las propiedades del sistema son descritas en su estado base:

$$E_v[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho]$$

Ecuación A.17

Donde el primer término es la energía cinética $T[\rho]$, el segundo es la energía potencial núcleo-electrón $V_{ne}[\rho]$, el tercero la energía potencial $V_{ee}[\rho]$ y la energía total como $E_v[\rho]$ para hacer explícita la dependencia de $v(\mathbf{r})$.

En el caso del V_{ee} consta de dos términos, dados por $V_{ee} = J[\rho] + \text{término no clásico}$, donde $J[\rho]$ se refiere a la repulsión Coulomb. Para el término no clásico, la mayor parte de la energía corresponde al término de correlación-intercambio.

Segundo teorema

Existe el funcional de la energía E_v tal que la energía exacta del estado base está dada por el mínimo global de E_v y la densidad del estado base es aquella que minimiza la energía E_v . En otras palabras, el teorema nos dice que se puede estimar la energía molecular empleando el método variacional mediante la siguiente expresión:

$$T[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int \rho v(r) dr \geq E_v[\rho_0]$$

Ecuación A.18

Para una función de prueba $\rho(r)$, donde la $\rho \geq 0$. Por lo tanto, la ecuación A.12 se puede escribir como $E_v[\rho] \geq E_0$.

Los dos teoremas de Hohenberg-Kohn nos indican que es posible calcular la energía de un sistema sin necesidad de calcular una función de onda; sin embargo, estos teoremas no especifican como calcular E_0 y ρ_0 . Para poder resolver este problema, Kohn-Sham propusieron un método para encontrar el funcional de la ρ_0 y la E_0 .

A.7 Método de Kohn-Sham

Debido a que los teoremas de Hohenberg-Kohn no especifican como calcular la E_0 y ρ_0 ; sin tener una función de onda, desde el punto de vista práctico, Kohn-Sham resolvieron este problema al introducir la idea de considerar un sistema de referencia ficticio de N electrones no interactuantes y que experimentan el mismo potencial $v_{ks}(r)$, tal que hace la densidad de probabilidad electrónica de estado base $\rho_s(r)$ del sistema de referencia igual a la densidad electrónica exacta del estado base. $\rho_s(r) = \rho_0(r)$.

Al suponer que los electrones están definidos en orbitales, conocidos como orbitales de Kohn-Sham, que no son orbitales moleculares y que están relacionados con la densidad electrónica. Kohn-Sham mostraron que se pueden obtener la ρ a partir de la solución de un conjunto de ecuaciones tipo HF y presentaron la relación matemática entre E y ρ . La descripción de la energía total para un sistema de electrones que interactúan con la siguiente expresión:

$$E_{KS}[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] + E_{XC}[\rho]$$

Ecuación A.19

Donde E_{XC} es el funcional de energía de correlación intercambio dada por la siguiente expresión:

$$E_{xc}[\rho] = \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho]$$

Ecuación 3.20

Donde $\Delta T[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho]$, es la diferencia en la energía cinética electrónica promedio del estado base entre la molécula y el sistema de referencia de electrones que no interactúan. ΔV_{ee} es la repulsión electrostática inter-electrónica, donde $\Delta V_{ee} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$

Por lo tanto, el funcional de intercambio y correlación representa la diferencia entre el sistema exacto y ficticio. El cual contiene ambos términos de contribución de la energía cinética y energía potencial. El potencial de KS (v_{KS}) se puede construir a partir de la suma de un potencial externo creado por los núcleos (v_{ext}), el potencial de repulsión electrónico (v_{ee}), y el potencial de intercambio y correlación (v_{XC}):

$$v_{KS}(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + v_{ee}(\mathbf{r}) + v_{XC}(\mathbf{r})$$

Ecuación A.21

Dado que $\Delta T[\rho]$ y ΔV_{ee} no están bien determinados ya que se resuelven empleando las ecuaciones de KS, θ_i^{KS} , los cuales son orbitales para el sistema de referencia ficticio de electrones que no interactúan. Estos no tienen significado físico, sólo permiten que el estado base ρ sea calculado de la ecuación:

$$\rho_s = \sum |\theta_i^{KS}|^2$$

Ecuación A.22

La solución de campo auto-consistente para la ecuación de Schrödinger en términos de las ecuaciones de KS se puede escribir como:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{KS}(r) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r})$$

Ecuación A.23

El problema en el método de Kohn-Sham es que no se conoce la forma de $E_{XC}[\rho]$, el funcional de correlación intercambio, por lo que se deben introducir aproximaciones para su determinación. Esta aproximación debe describir los fenómenos de dinámica del electrón, como lo son: intercambio de spins paralelos, auto-interacciones, correlación cinética y Coulomb (agujero de Fermi) [1,4].

A.8 Aproximación del gradiente generalizado

En un sistema molecular, la distribución de la densidad electrónica en el espacio no se comporta de manera homogénea. Para una descripción adecuada, se puede considerar la derivada de la densidad electrónica $\rho(r)$ respecto a las coordenadas atómicas. Esto da como resultado, un desvanecimiento de la densidad $\rho(r)$ respecto a un punto r , lo cual da origen a un método semi-local. En la aproximación del gradiente generalizado (GGA), la energía de correlación e intercambio se define como el gradiente de la densidad electrónica $\nabla\rho(r)$ para describir $\rho(r)$. Esto se puede escribir de la siguiente forma:

$$E_{XC}^{GGA} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho, \nabla\rho) d^3r$$

Ecuación A.24

En 1988 Becke formulo los primeros términos de escala empírica para describir el gradiente de la densidad electrónica para el funcional de intercambio. En general su trabajo dio una descripción de la energía de intercambio con comportamiento asintótico adecuado. Para esta aproximación del GGA, donde se toma en cuenta la densidad electrónica ρ y su gradiente (variación de la densidad respecto a la posición). El cual funciona bien para sólidos y moléculas [4].

$$E_X^{GGA} = \int \rho(r)^{4/3} g(x) dr \quad x = |\nabla\rho|\rho^{-4/3}$$

Ecuación A.25

A.9 Funcional PBE

En 1996, Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) desarrollaron un funcional basado en el método GGA, el cual nos proporciona las funciones de energía de intercambio y correlación

electrónica; sin adicionar ningún parámetro empírico. Ya que los funcionales de intercambio-correlación E_{xc} se pueden expresar en sus contribuciones separadas $E_{xc} = E_x + E_c$. A continuación, se describen la expresión matemática de este funcional [4].

En el funcional PBE la energía de intercambio, para el caso de spin restringido, se expresa por:

$$E_x^{PBE} = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_x^{unif}(\rho) F_X^{PBE}(s)$$

Ecuación A.26

donde $\rho(\mathbf{r})$ es la densidad electrónica, $\varepsilon_x^{unif}(\rho)$ es la densidad de energía de intercambio de un gas uniforme de electrones y $F_X^{PBE}(s)$ es el factor que mejora el intercambio, dado por:

$$F_X^{PBE}(s) = 1 + k - \frac{k}{1 + \frac{\mu s^2}{k}}$$

Ecuación A.27

donde, $s = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{(2k_f\rho(\mathbf{r}))}$ es un factor de intercambio que reduce la densidad del gradiente, $k_f = (3\pi^2\rho(\mathbf{r}))^{1/3}$ y $k=0.804$ y $\mu=0.91951$ son constantes.

La energía de correlación PBE está dada por:

$$E_c^{PBE} = \int d(r)\rho(r) [\varepsilon_c^{unif}(r_s, \zeta) + H(r_s, \zeta, t)]$$

Ecuación A.28

donde $\varepsilon_c^{unif}(r_s, \zeta)$ densidad de energía de correlación de un gas uniforme de electrones, $H(r_s, \zeta, t)$ se refiere a la función que toma en cuenta la contribución del gradiente para la energía de correlación. Por lo tanto, el funcional de intercambio y correlación PBE, estará dado por la suma de las dos funciones:

$$E_{XC}^{PBE} = E_X^{PBE} + E_C^{PBE}$$

Ecuación A.29

De la familia de funcionales GGA; PBE es uno de los más utilizados debido a que no presenta parámetros empíricos y el cual ha sido ampliamente estudiado para una gran variedad de moléculas aisladas y sistemas extendidos. El funcional PBE es importante cuando se requiere estudiar nuevos funcionales del DFT, ya que tiene una precisión en la predicción de propiedades fisicoquímicas tales como potenciales de ionización, afinidad electrónica y distancias de enlace.

A.10 Funciones base

Definimos a un conjunto base como el conjunto de funciones usadas para describir los orbitales moleculares, los cuales son expandidos como una combinación lineal con coeficientes que deben ser determinados [2]. Cada orbital atómico (χ) puede describirse como el producto de una función radial $R_{nl}(r)$ y su parte angular $Y_{lm}(\theta, \phi)$ (armónicos esféricos) y expresarse en funciones de átomos hidrogenoides.

$$\chi_j = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$$

Ecuación A.30

La función radial se puede reemplazar mediante funciones base para una mejor descripción de los orbitales atómicos. La construcción de funciones base puede realizarse mediante combinaciones lineales de funciones tipo Salter (STO), funciones del tipo gaussianas (GTO) o en funciones de base numérica. Donde las funciones de orbitales tipo Slater (STO) son descritas como:

$$R_{nl}(r) = Nr^{n-1}e^{-\zeta r}$$

Ecuación A.31

donde N es el factor de normalización, n es el número cuántico principal y ζ es el exponente del orbital. Por otra parte, los orbitales del tipo gaussianas (GTO) se desarrollan como:

$$R_{nl}(r) = N_{nl} r^{(2n-2-l)} e^{-\zeta r^2}$$

Ecuación A.32

donde N es el factor de normalización ζ es el exponente del orbital y l es el número cuántico del momento angular.

Las funciones GTO no son necesariamente orbitales atómicos, son simples funciones frecuentemente llamadas Funciones Gaussianas Primitivas (F.G.P.). Las F.G.P. son usualmente obtenidas a partir de cálculos de mecánica cuántica, donde los exponentes varían con el fin de obtener las energías más bajas para el átomo. Se emplean en cálculos moleculares, para ser contraídas en una combinación lineal del conjunto base. La combinación de F.G.P. se utilizan para una correcta aproximación de los orbitales atómicos *s*, *p*, *d* y *f*.

Hoy en día los cálculos de estructura electrónica más precisos emplean funciones bases extendidas, las cuales ayudan a predecir los enlaces moleculares. Estas funciones bases fueron desarrolladas por Pople y se describen como: *k-nlmG*, donde *k* indica el número de F.G.P. para representar a los electrones de capa interna (electrones del núcleo) y *nml* indica el número de funciones en que se dividieron los orbitales de valencia y la cantidad de F.G.P. que son usados para su representación [2].

A.11 Pseudopotenciales

Para cálculos de estructura electrónica en DFT, se puede emplear una herramienta teórica que ayuda a comprender cuantitativamente las propiedades físicas y químicas de moléculas complejas, líquidos y sistemas en estado sólido. Estos son los pseudopotenciales, los cuales nos proporciona una efectividad y confiabilidad de resultados para sistemas grandes. Un pseudopotencial es construido para reemplazar el potencial de los electrones atómicos de tal manera que los estados del núcleo son eliminados y los electrones de valencia son descritos por pseudo-funciones de onda. Las pseudo-funciones de onda no tienen un gran

número de oscilaciones de la función de onda original. Las funciones y los potenciales son continuos y con expresiones analíticas que facilitan los cálculos. La ventaja de los pseudopotenciales reside en que se reduce el tiempo de cómputo al simular los electrones cercanos al núcleo de en los átomos, con menos funciones y al considerar un cierto número de variable de electrones de valencia [3-4].

A.12 Ecuación de Kohn-Sham para ondas planas

Dado un sistema periódico, el método para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham en DFT, es mediante el uso de un conjunto base de funciones de onda plana para expandir la función de onda en el sólido [4]. La expansión de la función de onda de los electrones en el espacio recíproco G se encuentra dado por una combinación lineal de ondas planas:

$$\psi_{i,k}(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C(k+G) e^{i(k+G)r}$$

Ecuación A.33

Se sabe que los eigenestados de cualquier partícula en la ecuación de Schrödinger que se mueve en un potencial efectivo $V_{eff}(r)$, como las ecuaciones de Kohn-Sham, satisface la ecuación con un eigenvalor:

$$H_{eff}(r)\psi_i(r) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r).$$

Ecuación A.34

Para un sólido es conveniente requerir que los estados sean normalizados y estos deben obedecer las condiciones de periodicidad a lo largo de un volumen Ω los cuales garanticen ir a infinito. Debido a que una función periódica puede ser expandida en componentes de Fourier, escritos como:

$$\psi_i(r) = \sum_q c_{i,q} \times \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(q \cdot r)} \equiv \sum_q c_{i,q} \times |q\rangle$$

Ecuación A.35

donde $c_{i,q}$ son los coeficientes de expansión de la función de onda en la base ortonormal, la onda plana satisface la condición $\langle q'|q \rangle = \delta_{q,q'}$. Integrando la ecuación de Schrödinger en el espacio de Fourier:

$$\sum_q \langle q'|H_{eff}|q \rangle c_{i,q} = \varepsilon_i \sum_q \langle q'|q \rangle c_{i,q} = \varepsilon_i c_{i,q}$$

Ecuación A.36

La matriz del operador de energía cinética: $\langle q'|-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2|q \rangle \rightarrow \frac{1}{2}|q|^2\delta_{q,q'}$. Para un potencial periódico el potencial externo es expresado como una suma con componentes de Fourier.

$$V_{eff}(r) = \sum_m V_{eff}(G_m)e^{i(G_m)r}$$

Ecuación A.37

Por lo tanto, la ecuación de Kohn-Sham en términos de periodicidad resulta como:

$$H_{m,m'}(k) = \langle k + G_m|H_{eff}|k + G_{m'} \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m_e}|k + G|^2\delta_{m,m'} + V_{eff}(G_m - G_{m'})$$

Ecuación A.38

Dado un sistema periódico, el método para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham en DFT, es mediante el uso de un conjunto base de funciones de ondas planas para expandir la función de onda en el sólido. Los coeficientes para la onda plana determinan el tamaño de la función base y está dada por la energía cinética de corte definida como $E_{cut} = \frac{\hbar^2}{2m_e}|k + G|^2$. Al considerar el vector de red G en la expansión de ondas planas da como resultado un conjunto de base finita. Por lo tanto, el número de ondas planas estará en función de la energía cinética de corte [2, 4].

3.13 Corrección de dispersión

En la teoría de funcionales de la densidad (DFT), la interacción entre el traslape de los orbitales son tratados de manera satisfactoria. Los enlaces de hidrógeno son muy bien descritos por su débil magnitud, sin embargo, las interacciones de dispersión no son de naturaleza electrostática, y son ausentes de los modelos típicos del DFT. Las fuerzas de dispersión también conocidos como fuerzas de London y de Van-der-Waals son modelos teóricos que describen las interacciones débiles en átomos y moléculas. Estas fuerzas aumentan entre cualquier par de átomos induciendo un momento dipolar débil de corta duración. Las interacciones de Van-der-Waals mantienen unidos sistemas por interacciones no covalentes y son cruciales para obtener la correcta orientación espacial de grupos funcionales en moléculas. Posiblemente, el método empírico más famoso de corrección de dispersión es el desarrollado por Grimme y colaboradores [ref]. Esta es una corrección a la energía obtenida en DFT mediante las ecuaciones KS, independientemente del funcional empleado. Este método se denota como DFT-D3. Las contribuciones de energía quedan descritas de la siguiente manera:

$$E_{DFT-D3} = E_{DFT} + E_{disp}$$

Ecuación A.39

Donde E_{DFT} es la energía electrónica obtenida tras resolver las ecuaciones KS y E_{disp} el termino de corrección empírico. Este término puede separarse en sus contribuciones entre dos (E^2) y tres cuerpos (E^3).

$$E_{dis} = E^2 + E^3$$

Ecuación A.40

El termino de dos cuerpos en un sistema de N átomos dependerá enteramente de las distancias interatómicas R_{ij} y de coeficientes ajustados C_n^{ij} así como los parámetros de escala global s_n . Los coeficientes son derivados de cálculos de estructura electrónica.

$$E^2 = \sum_{ij} \sum_{n=6,8,10\dots} s_n \frac{C_n^{ij}}{R_{ij}^n} f_{amp}(R_{ij})$$

Ecuación A.41

La función de amortiguamiento original f_{amp} se corrigió para describir mejor las interacciones a corta distancia, a esta función se le conoce como amortiguamiento de Becke y Johnson (BJ). El término de tres cuerpos E^3 se da en términos de la dispersión debido a dipolos triples y contribuye en 10 % a 20 % a la energía de dispersión total.

Apéndice B

Material suplementario

Parte de la información de apoyo en la tesis doctoral se presenta en este apartado:

B.1 Representación molecular del HOMO-LUMO para los sistemas $M@GY-\gamma$ -sustrato

B.2 Representación molecular del HOMO-LUMO para los sistemas $M_2@GY-\gamma$ -sustrato

B.3 Representación molecular del HOMO-LUMO para los sistemas $M_3@GY-\gamma$ -sustrato

B.4 Representación molecular del HOMO-LUMO para los sistemas $M_4@GY-\gamma$ -sustrato

B.5 Geometrías optimizadas de la interacción del O_2 sobre los sustratos GYNs

B.6 Geometrías optimizadas de la interacción $X-Pt@GY-\gamma$ ($X= H_2, CO$ y O_2)

B.7 Geometrías optimizadas de la interacción $X-Pt@GY-def$ ($X= H_2, CO$ y O_2)

B.8 Geometrías optimizadas de la interacción $X-Pt@GYN-def$ ($X= H_2, CO$ y O_2)

B.9 Geometrías optimizadas de la interacción $X-Pt@GYN-\alpha$ ($X= H_2, CO$ y O_2)

B.10 Geometrías optimizadas de la interacción $X-Pt@GYN-\beta$ ($X= H_2, CO$ y O_2)

B.11 Geometrías optimizadas de la interacción $X-Pt@GYN-\delta$ ($X= H_2, CO$ y O_2)

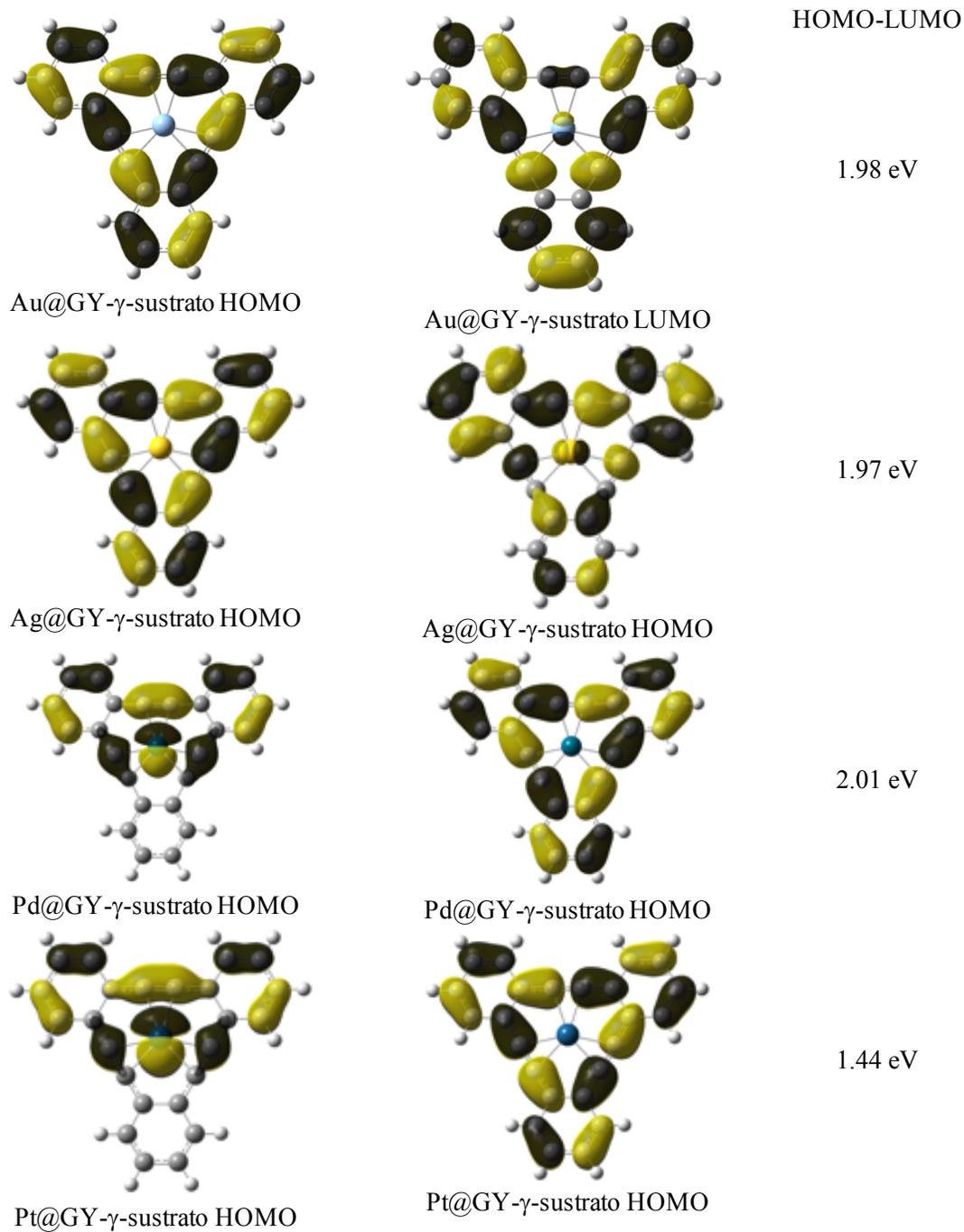


Fig. B.1 Representación molecular del HOMO-LUMO para los sistemas M@GY- γ -sustrato (M= Au, Ag, Pd y Pt)

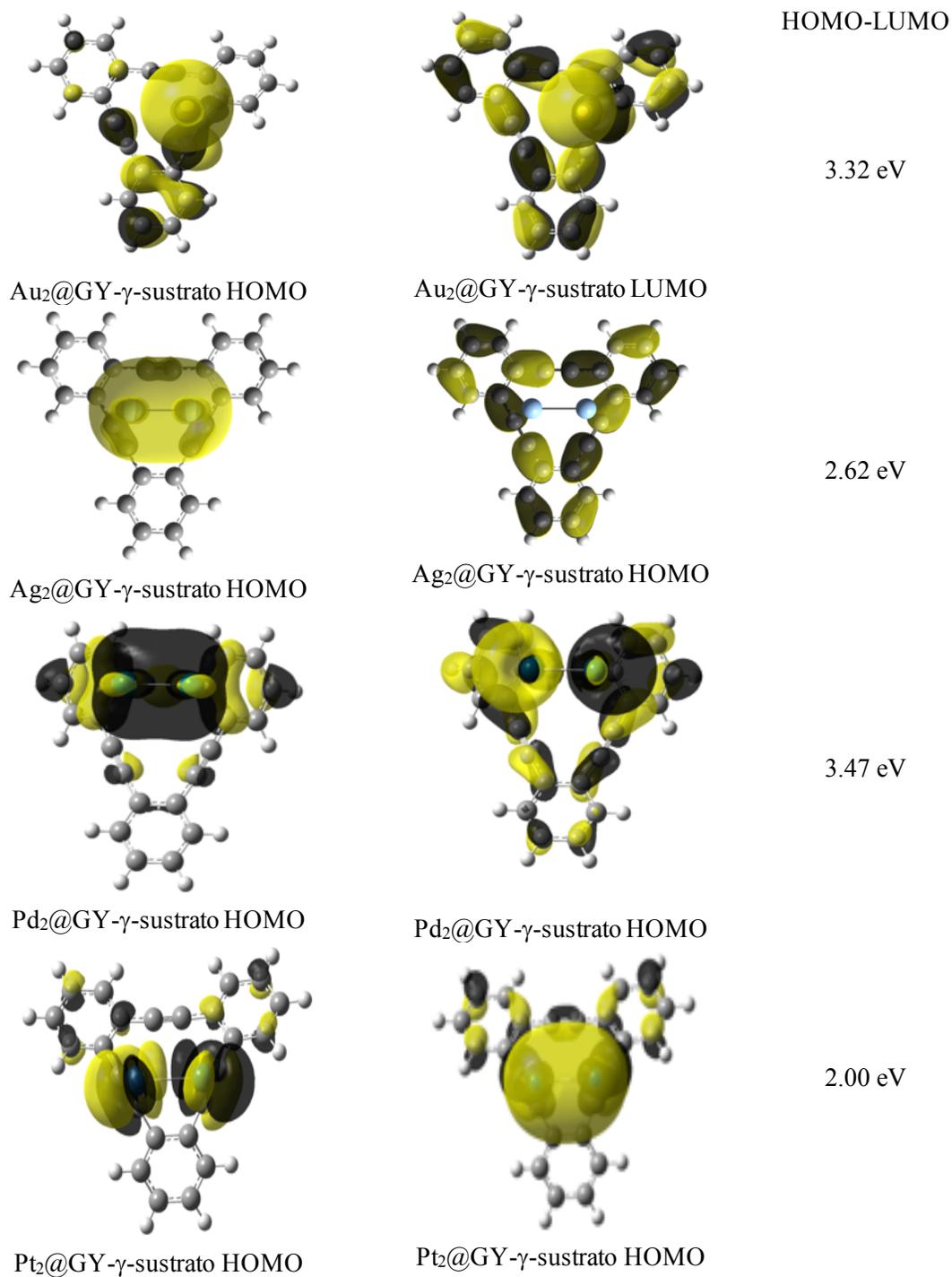


Fig. B.2 Representación molecular del HOMO-LUMO para los sistemas M₂@GY- γ -sustrato (M= Au, Ag, Pd y Pt)

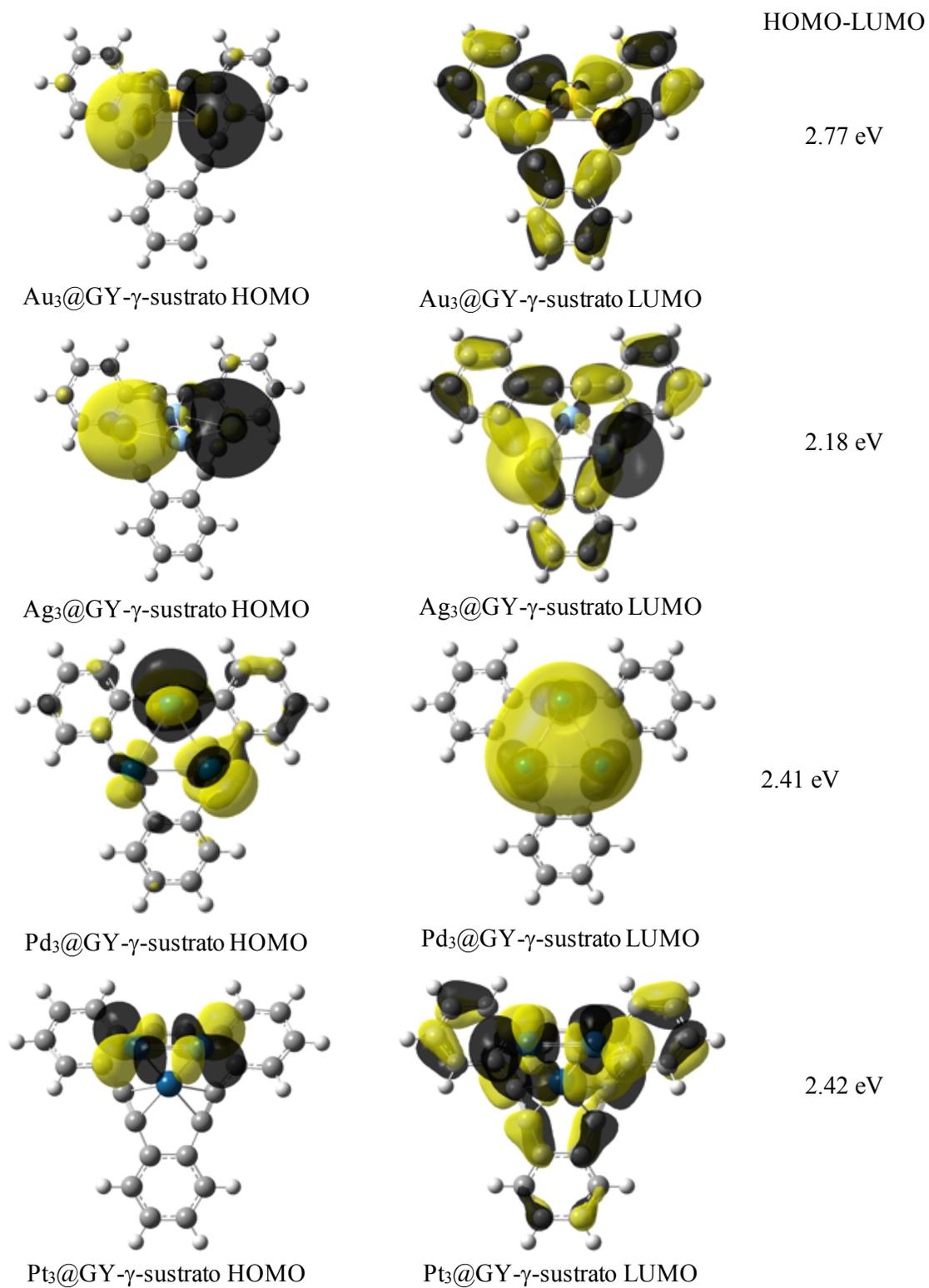


Fig. B.3 Representación molecular del HOMO-LUMO para los sistemas $M_3@GY-\gamma$ -sustrato ($M= Au, Ag, Pd$ y Pt)

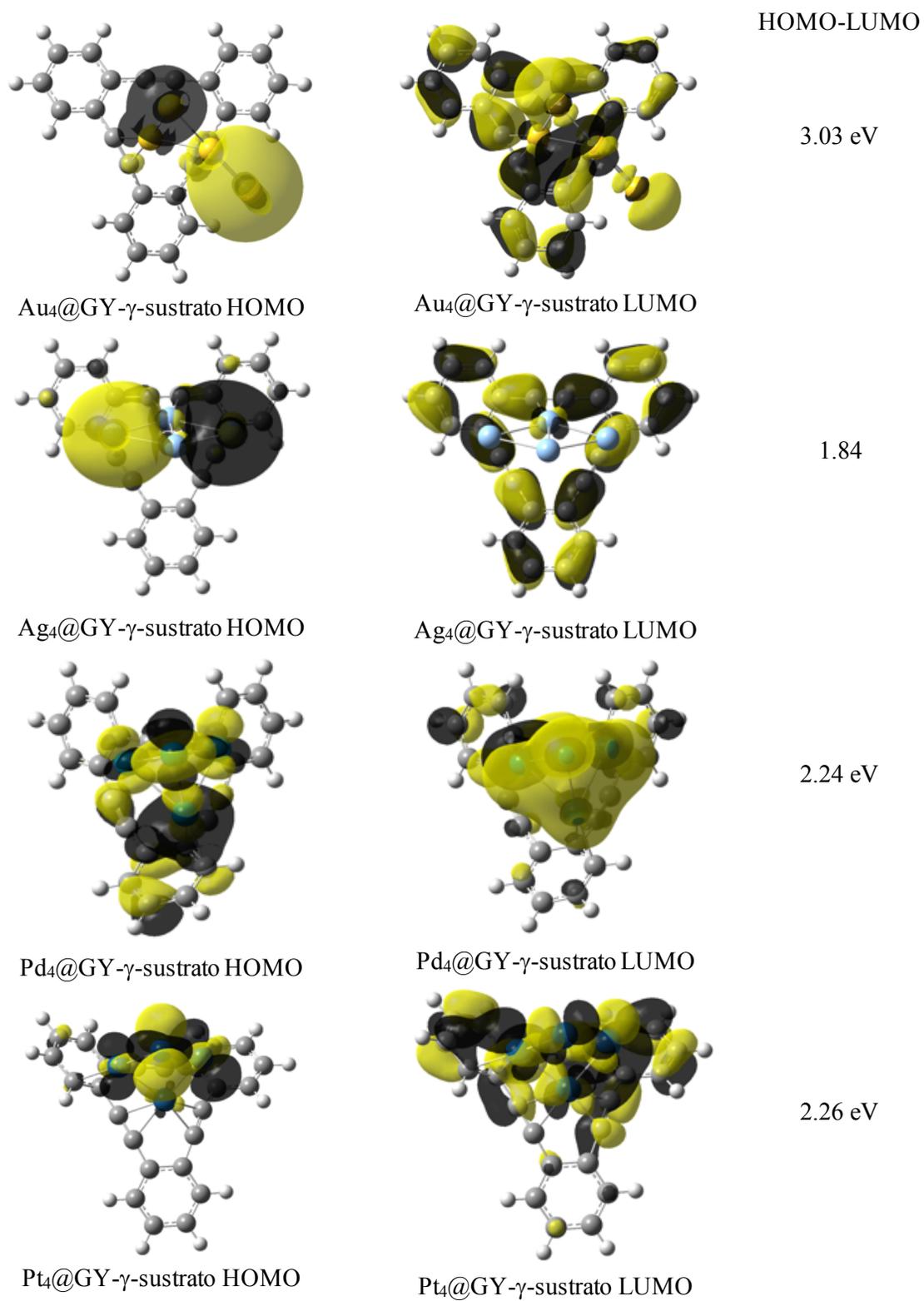


Fig. B.4 Representación molecular del HOMO-LUMO para los sistemas M₄@GY- γ -sustrato (M= Au, Ag, Pd y Pt)

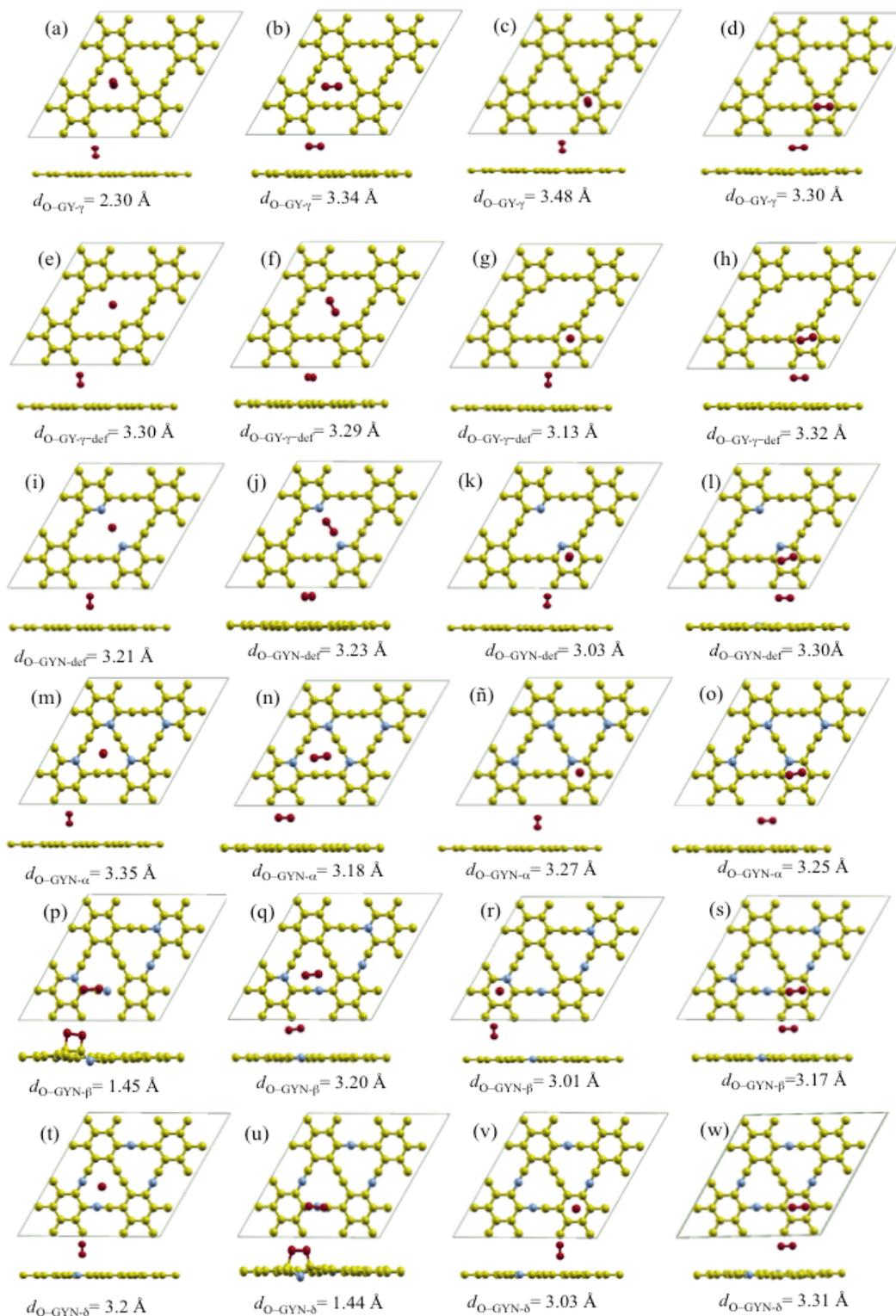


Fig. B.5 Estructuras de mínima energía para las geometrías: (a) S1-V-GY- γ -O₂, (b) S1-H-GY- γ -O₂, (c) S2-V-GY- γ -O₂, (d) S2-H-GY- γ -O₂, (e) S1-V-GY- γ -def-O₂, (f) S1-H-GY- γ -def-O₂, (g) S2-V-GY- γ -def-O₂, (h) S2-H-GY- γ -def-O₂, (i) S1-V-GYN-def-O₂, (j) S1-H-GYN-def-O₂, (k) S2-V-GYN-def-O₂, (l) S2-H-GYN-def-O₂, (m) S1-V-GYN- α -O₂, (n) S1-H-GYN-

α -O₂, (ñ) S2-V-GYN- α -O₂, (o) S2-H-GYN- α -O₂, (p) S1-V-GYN- β -O₂, (q) S1-H-GYN- β -O₂, (r) S2-V-GYN- β -O₂, (s) S2-H-GYN- β -O₂, (t) S1-V-GYN- δ -O₂, (u) S1-H-GYN- δ -O₂, (v) S2-V-GYN- δ -O₂ and (w) S2-H-GYN- δ -O₂.

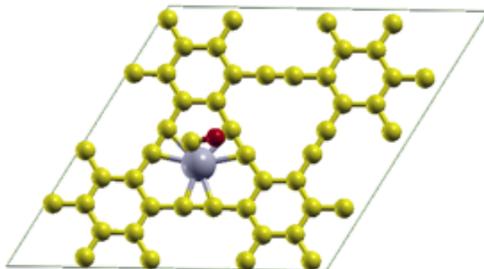
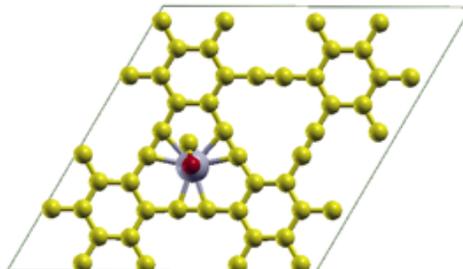
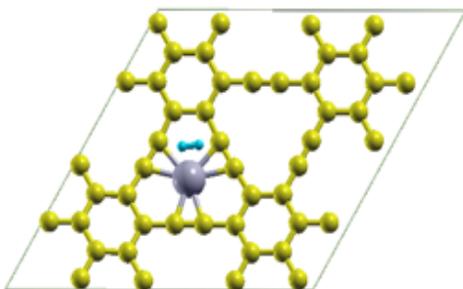
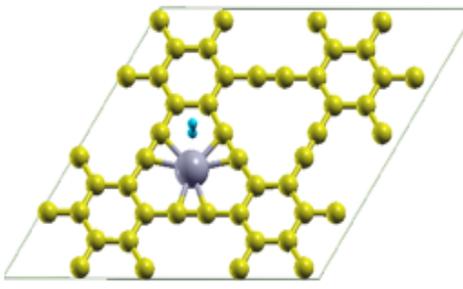
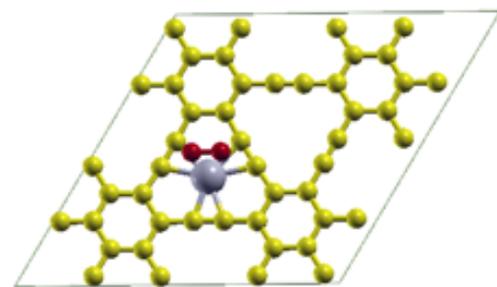
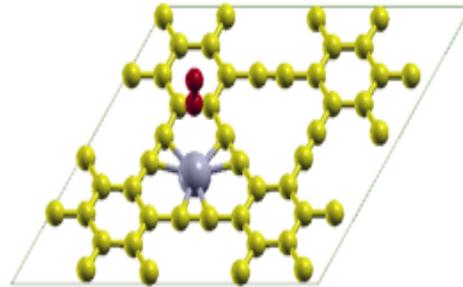
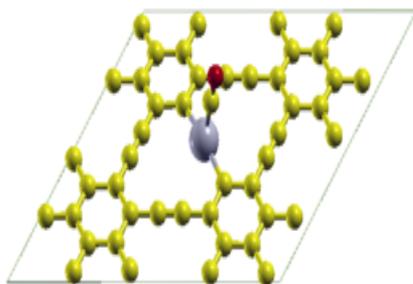
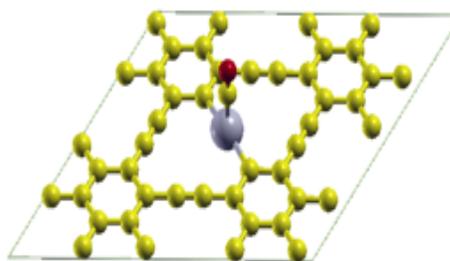
Horizontal- X-Pt@GY- γ **Vertical-X-Pt@GY- γ** CO-Pt@GY- γ CO-Pt@GY- γ H₂-Pt@GY- γ H₂-Pt@GY- γ O₂-Pt@GY- γ O₂-Pt@GY- γ

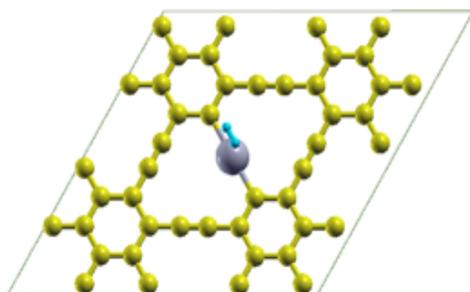
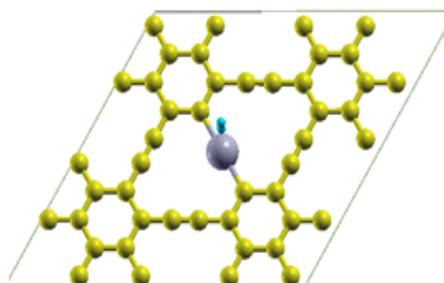
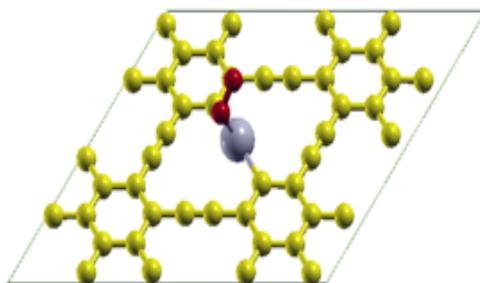
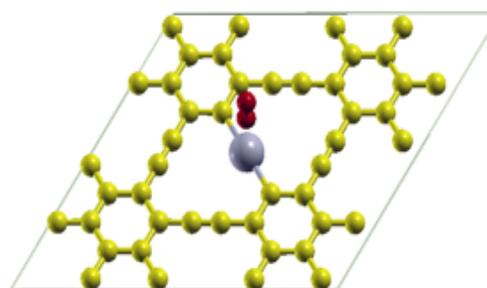
Fig. B.6 Geometrías optimizadas de las interacciones X-Pt@GY- γ (X= H₂, CO y O₂)

Horizontal-X-Pt@GY- γ -def**Vertical-X-Pt@GY- γ -def**

CO-Pt@GY-def



CO-Pt@GY-def

H₂-Pt@GY-defH₂-Pt@GY-defO₂-Pt@GY-defO₂-Pt@GY-defFig. B.7 Geometrías optimizadas de las interacciones X-Pt@GY-def (X= H₂, CO y O₂)

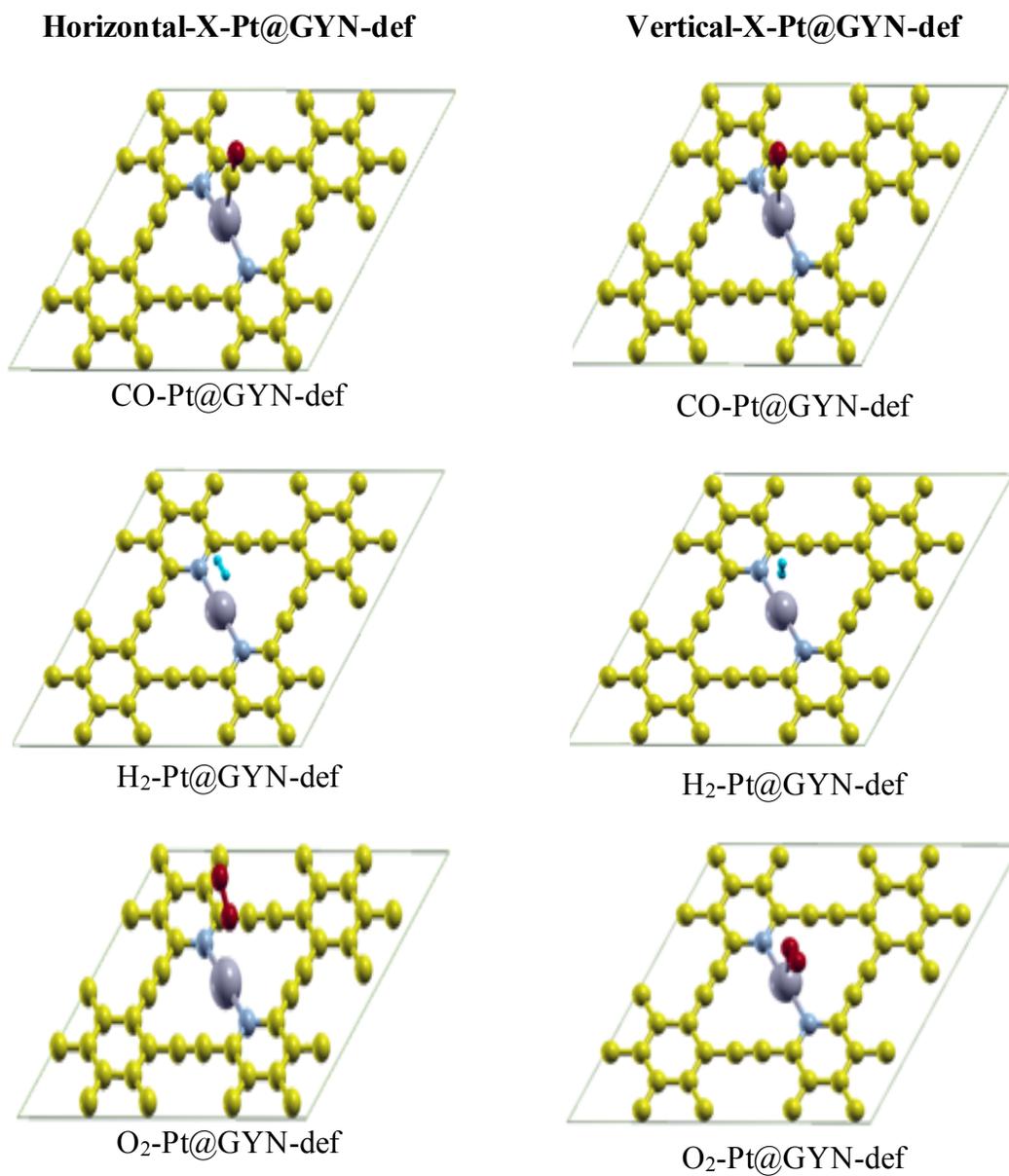
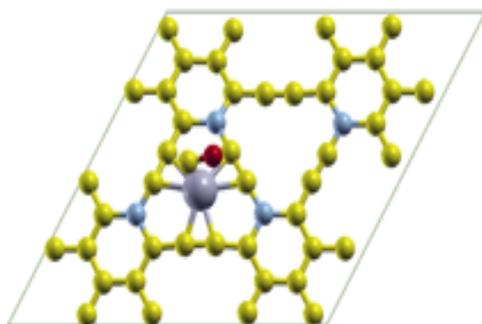
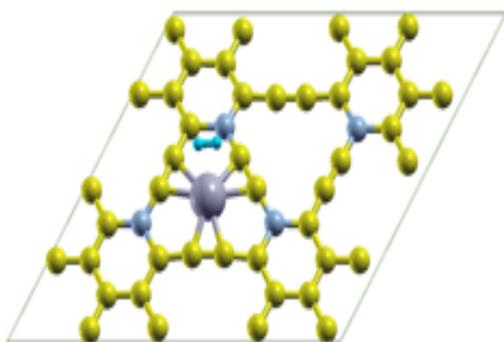
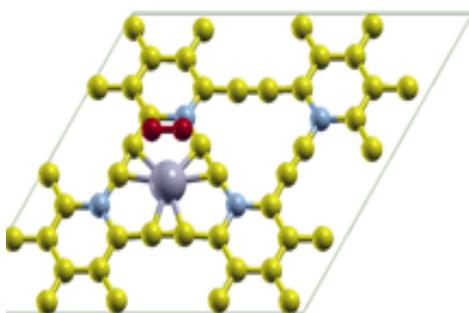
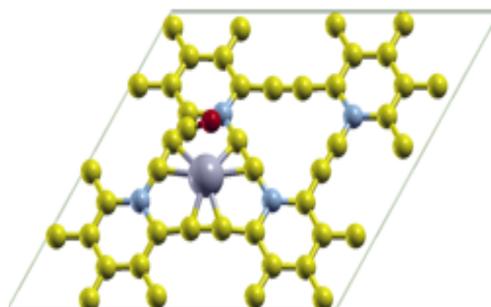
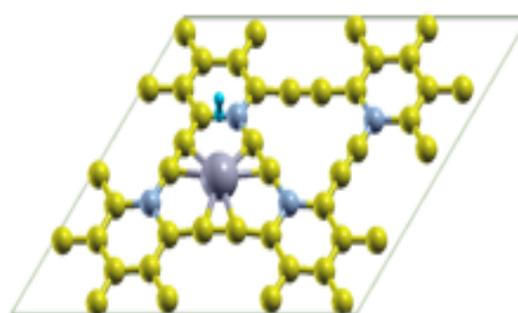
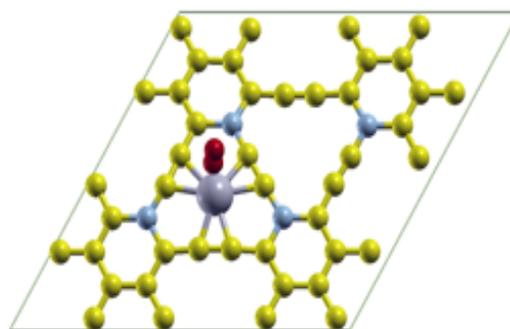


Fig. B.8 Geometrías optimizadas de las interacciones X-Pt@GYN-def (X= H₂, CO y O₂)

Horizontal-X-Pt@GYN- α CO-Pt@GYN- α H₂-Pt@GYN- α O₂-Pt@GYN- α **Vertical-X-Pt@GYN- α** CO-Pt@GYN- α H₂-Pt@GYN- α O₂-Pt@GYN- α Fig. B.9 Geometrías optimizadas de las interacciones X-Pt@GYN- α (X= H₂, CO y O₂)

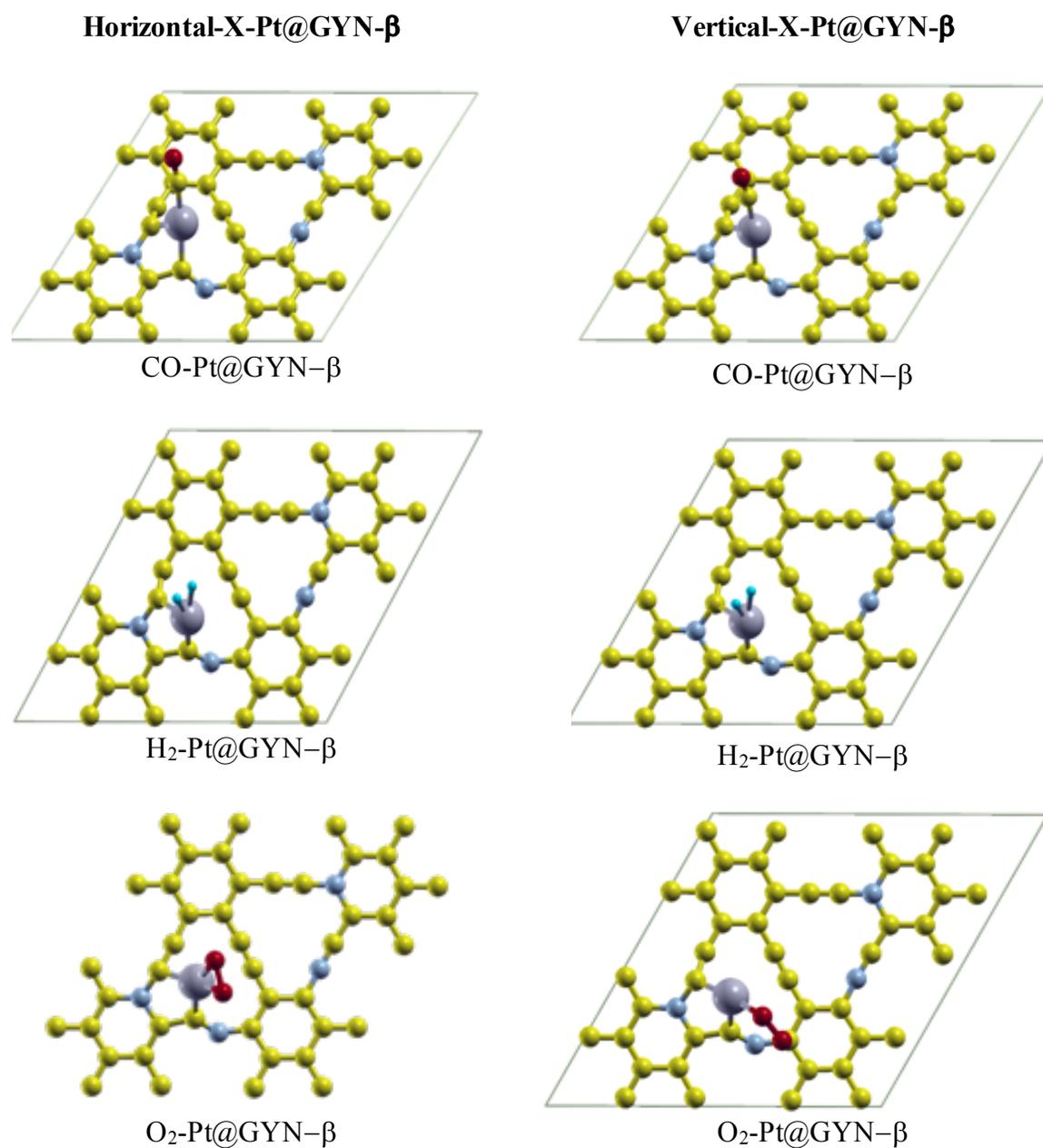
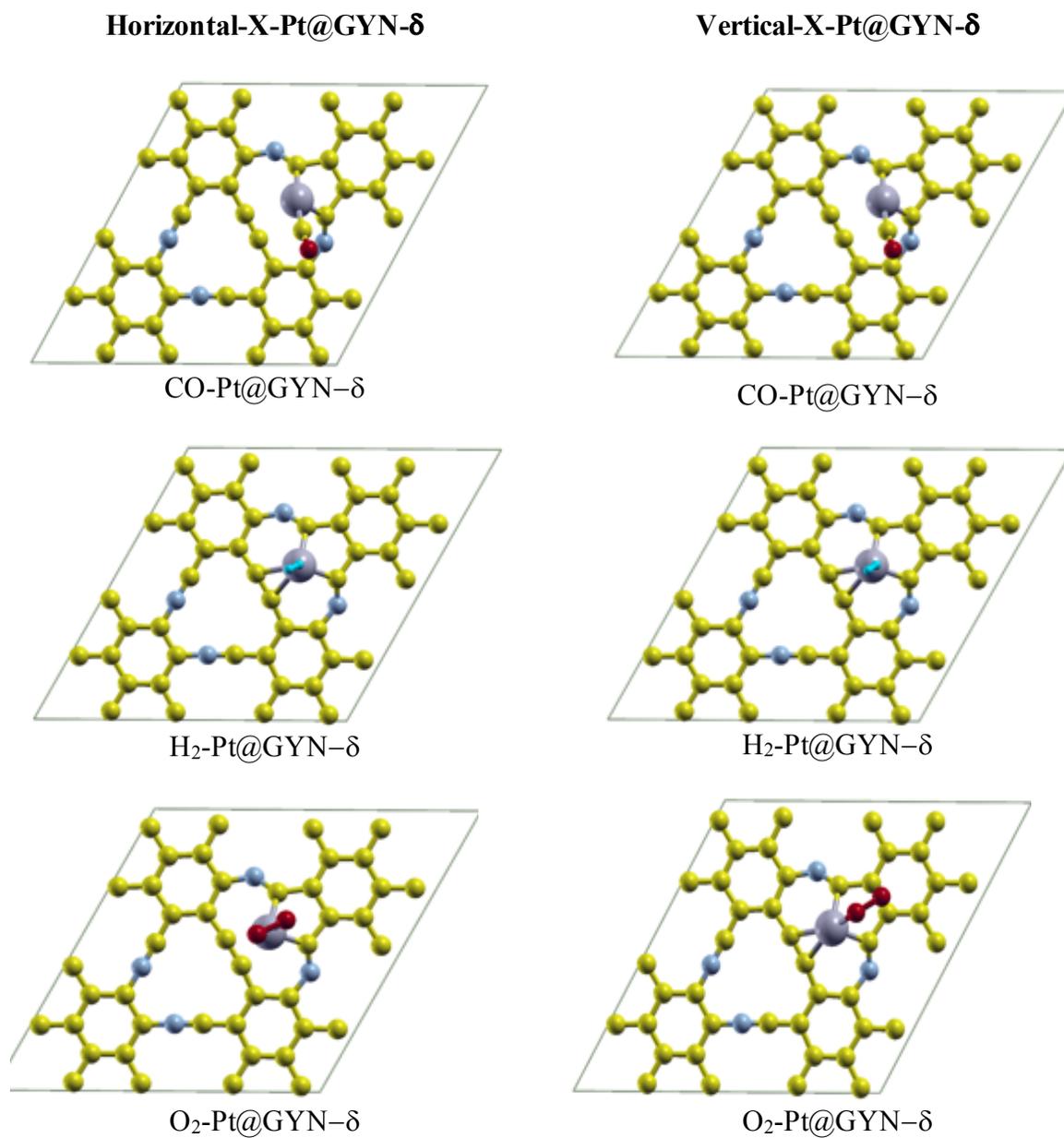


Fig. B.10 Geometrías optimizadas de las interacciones X-Pt@GY- β (X= H₂, CO y O₂)

Fig. B.11 Geometrías optimizadas de las interacciones X-Pt@GY- δ (X= H₂, CO y O₂)



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Fuel

journal homepage: www.elsevier.com/locate/fuel

Full Length Article

Theoretical study of graphyne- γ doped with N atoms: The quest for novel catalytic materials

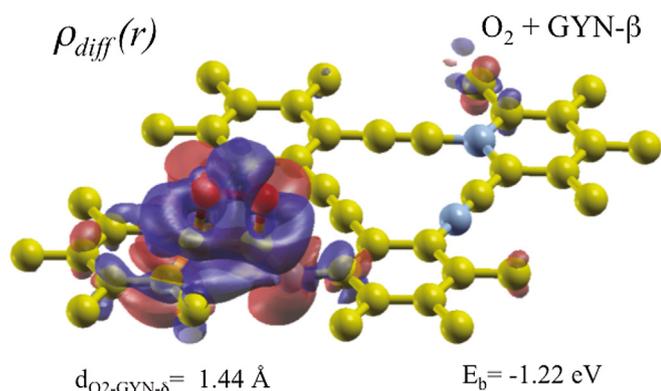
Christian A. Celaya^{a,*}, Jesús Muñiz^{b,c,*}, Luis Enrique Sansores^a

^a Departamento de Materiales de Baja Dimensionalidad, Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, Ciudad Universitaria, Apartado Postal 70-360, Coyoacán, C.P. 04510 Ciudad de México, Mexico

^b Instituto de Energías Renovables, Universidad Nacional Autónoma de México, Priv. Xochicalco s/n, Col. Centro, Temixco, Morelos CP 62580, Mexico

^c CONACYT-Universidad Nacional Autónoma de México, Priv. Xochicalco s/n, Col. Centro, Temixco, Morelos CP 62580, Mexico

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Keywords:

Density Functional Theory
Molecular dynamics
Graphyne
GYN
Fuel cells
Energy storage

ABSTRACT

In this theoretical work, we present the results from Density Functional Theory (DFT) calculations on novel systems formed by graphyne- γ (GY- γ) with defects, and Nitrogen-doped graphyne (GYN) systems. Systems with vacancy defects present a widening on the band gap. We found that the electronic properties of the GYN family may be tuned, from a semiconducting to a metallic character. This may be due to the presence of Nitrogen atoms (N) in acetylenic linkages. The N-doping was shown to generate thermodynamically stable systems with different electronic properties, which can be further confirmed by *ab initio* Molecular Dynamics simulations. In this work, we also analyzed the chemical stability and reactivity with the following criteria: hardness, chemical potential, and electronic density. The GYN system with defects (GYN-def) presents the lowest-energy of formation and cohesion, indicating that it may correspond to the most energetically stable system. The catalytic character of the series of graphyne systems under study was tested by assessing the capability to adsorb the O_2 molecule on the graphyne substrate. It was discovered that the GYN- β and - δ systems represent models able to achieve O_2 molecular chemisorption onto the surface, due to the modified electronic structure after N-doping. We found activation barriers below 0.70 eV. This addresses that the process might occur spontaneously at room temperature. Such graphyne systems represent potential candidates to be implemented as catalysis in devices such as fuel cell cathode materials.

* Corresponding authors.

E-mail addresses: acelaya@iim.unam.mx (C.A. Celaya), jms@ier.unam.mx (J. Muñiz).

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.07.096>

Received 15 March 2018; Received in revised form 14 July 2018; Accepted 20 July 2018

0016-2361/© 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Nowadays, the unique ability of carbon to form different structures is well known [1,2]. In recent years, carbon allotropes have attracted much attention. They have been synthesized and characterized in forms such as the fullerenes [3], carbon nanotubes (CNTs) [4] and graphene (G) [5]. Since it was possible to exfoliate a carbon sheet of graphite [5], G has been the most extensively studied material because of its high versatility on several applications such as energy storage [6], conversion [7–10], and solid-state devices [11]. However, one of the disadvantages of G is the absence of a band gap, this character is a drawback in some applications, such as organic photovoltaic devices (OPVs) [12]. A strategy that has been widely studied to introduce a band gap is through the interaction of metallic atoms, metal clusters, and metallic oxides [6,13–15] and by doping with N-atoms [16]. As an alternative material of two-dimensional (2D) hierarchy, the GY was predicted by Baughman et al. [17] as one of the new carbon allotropes, which has a native band gap. The structure was obtained when acetylenic linkages ($-C\equiv C-$) were introduced between all carbon atoms, between pairs of sp^2 hybridization and among the vertices of the aromatic rings. The presence of acetylene groups indicates that GY can be formed in architectures other than the hexagonal G lattice. Within the three high symmetry geometries reported on GY- (α , β and γ); the GY- α and GY- β are semimetallic, while GY- γ is semiconducting [18]. Due to its electronic structure properties, GY has opened a new field of research in the study of new carbon-based 2D materials for electronic devices [2,19–24]. Li et al. [25] successfully synthesized a graphdiyne (graphyne- γ with diacetylene groups) on a copper substrate. In this context, based on the different methods of synthesis that have been proposed on the design of this material, it is very likely that the synthesis on laboratories may be produced in the coming years [26–30], with extended surfaces, as it has been done with current carbon allotropes. In this context, GY- γ may be used in practical applications, such as those of carbon materials of the same hierarchy.

In this regard, with the aid of *ab initio* calculations, it has been possible to predict some of their electronic structure properties. First-principle calculations have indicated that GY- γ has a natural band gap, in contrast to the null band gap of graphene. Baughman et al. [17] estimated the band gap to be 0.79 eV using the extended Hückel level of theory. Narita et al. [18] obtained a band gap of 0.52 eV using the local spin density approximation (LSDA). Enyashin and Ivanovskii [31] modeled several types of GY systems and reported a band gap of 1.42 eV using density-functional-based tight binding method (DF-TB). Using DFT calculations, different models of GY monolayer systems have been obtained, such as $C_{24}H_{12}$ [32], $C_{66}H_{18}$ [33], $C_{86}H_{22}$ [34] and $C_{162}H_{30}$ [35] with band gaps of 2.20, 4.97, 1.7 and 2.25 eV, respectively. Thus, it is understandable to have different band gap values for the GY- γ , which depend to a large extent on the system size and level of theory used in the calculations.

Theoretical studies have corroborated the structural stability of GY- γ , when it is subjected to a high pressure and temperature [36–38]. Therefore, the study of electronic properties of GY- γ by the substitution with doping-atom impurities has attracted enormous attention in the scientific community since it is a subject of research that has not yet been deeply explored. Omidvar and Mohajeri [39] studied a GY- γ ($C_{66}H_{18}$) substrate, decorated with B and N atoms in the six-membered rings. They reported favorable adsorption energy with the CO molecule. Yun et al. [40] based on first-principle calculations, studied the effect of doping with B and Al atoms on the GY- γ surface with interesting magnetic properties. Liu et al. [41] performed DFT calculations, and they discovered stable structures of GY- γ doped with a Ge atom, reporting a band gap of 0.965 eV. Liang et al. [42] investigated BN-substituted graphyne nanoribbons (NRs) using DFT. They found structural stability using Molecular Dynamics (MD) calculations at temperatures of 600 K. Felegari and Hamedani [34] explored the influence of adatoms such as B, N, and Si on the activity of graphyne towards phosgene

adsorption by DFT calculations. Asadpour et al. [43] studied the mechanical properties of GY- γ -BN sheet, where carbon atoms were substituted with N and B atoms in order to form the network. Its corresponding bulk modulus value is 107.451 N/m. Ruiz-Puigdollers and Gamallo [44] carried out a DFT study on the role of N- and B-doping on the structure of doped GY- γ . It was found that the addition of a dopant of 1–3 atoms per unit cell, changes the character from a semiconductor to a metal system. Bhattacharya et al. [45] performed first principle calculations, where it was studied the possibility of tuning the optical properties of GY- γ by systematic BN doping at different sites. The results showed that the doped-systems exhibited a strong absorption peak in wide UV region. Bhattacharya and Sarkar [46] explored the effect of B and N doping in different concentrations for the formation of –six and –twelve membered rings. They reported that the B- or N-doped GY- γ showed a strong absorption in the UV region. The latter may be due to a direct band gap. Kang and Lee [47] studied the oxygen reduction reaction by the interaction of O_2 and H_2 molecules on the surface of GY- γ . Cortés-Arriaga [48] performed a DFT study on the GY- γ ($C_{86}H_{22}$) system and its interaction with polycyclic aromatic hydrocarbons, the results showed a strong electrostatic character in the interaction of these systems. Chen et al. [49] performed first-principle calculations based on DFT/GGA. They studied a GY- γ ($C_{66}H_{18}$) substrate, which was single-doped with B and N, exhibiting a possible catalytic activity in the process of oxygen reduction reaction as a cathode material. Ma et al. [50] performed first-principles calculations to systematically study the stable configuration and its corresponding electronic structures of hydrogenated GY- γ , the results indicated that the most stable configuration is the one with sp^3 hybridization on the carbon atoms. Ahmadi et al. [51] analyzed the mechanical properties of Na and Pt decorated arrays of 2D structures (GY- γ -BN sheet). Peyghan et al. [52] studied the electronic sensitivity of pristine, Ni- and Si-doped GY- γ ($C_{86}H_{22}$) to ammonia (NH_3) molecule. They reported charge transfer from the NH_3 to the $C_{86}H_{22}$ system. Therefore, the diversity of theoretical works have predicted stability and high reactivity of GY- γ substrates. However, the application to catalysis is only limited to systems formed by the addition of metal atoms [53,54].

The porosity of the GY- γ is a potential feature to effectively yield gas adsorption. Due to the intrinsic electronic properties, this material exhibits other potential applications such as membranes to separate molecules, substrates as single-atom catalysts [53,54], hydrogen storage [55] media nanocapacitors [56], nanostructures for application in optoelectronics [57–60] and anode materials in lithium-ion batteries [61], as well as a cathode material for fuel cells (oxygen reduction reaction) [47].

Recently, theoretical and experimental works have been performed with three different N-doped graphene systems: (i) pyridinic (ii) pyrrolic and (3) graphitic [16,20]. Based on the previous ideas, some important questions emerge: (1) what is the influence of a defect point of the N-doped GY- γ systems after considering the correct valence in the unit cell? (2) Is it possible to obtain a vacancy defect in the structure of the GY- γ ? (3) Is it possible to form a surface of GY- γ with a pyridine-type defect? (4) The effect of defect points can favor the interaction with O_2 molecules, as a catalyst on the substrate?

The objectives of this work are: (1) To modify the intrinsic properties of the GY- γ through doping with N-atoms (GYN) forming new surfaces with defect points. (2) To evaluate the stability of the substrate by incorporating a vacancy defect in the unit cell of GY- γ , and also by adding two N-atoms into the unit cell (forming a pyridine-like-doped defect) (3) To study the interaction of O_2 molecules with the novel systems, as a support material in a possible catalytic process within the framework of fuel cells applications.

2. Computational details

DFT was used within the general gradient approximation (GGA) [62] and the Quantum ESPRESSO code [63]. For the exchange-

correlation energies, the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) functional was used [64]. In order to describe the dispersion effects, DFT-D2 correction with the semiempirical Grimme [65] parameter was taken into account. It is important to denote that the PBE-D2 method has been extensively used to study 2D carbon materials [32,47]. We used ultrasoft pseudo-potentials generated by using the Vanderbilt code [63]. The valence electronic states considered were: $2s^2 2p^2$ for carbon, $2s^2 2p^3$ for nitrogen, and $2s^2 2p^4$ for oxygen.

Nonrelativistic, spin-polarized calculations were performed for all systems under study. The cut-off energy was set to 544 eV. With regard to the Monkhorst-Pack [66] grid, a $12 \times 12 \times 1$ k-points were introduced to study the electronic structure properties (Density of States) of GY substrates (GY- γ -def and GYN-def, α , β , δ). An hexagonal supercell of 2×2 was introduced to sample the Brillouin zone (containing 48 atoms). That is, all novel substrates were performed with an initial unit cell of $13.77 \times 13.77 \times 15 \text{ \AA}$, which may vary after the relaxation calculation. The threshold energy convergence was 10^{-4} eV. In all computations performed, a convergence threshold of 0.025 eV/Å was imposed in the convergence criteria for the final forces at all geometrical optimizations. For the band structure calculations, the energy bands were obtained with 100 k-points along the path Γ -M-K- Γ

of the first Brillouin zone, and an exhaustive $24 \times 24 \times 1$ k-points mesh was employed.

The cohesion energies per atom (E_{cohesion}) of all systems under study were obtained using the following equations:

$$E_{\text{cohesion}} = \frac{[E_{\text{GY-substrate}} - (n_C \times E_C)]}{n_C} \quad (1)$$

$$E_{\text{cohesion}} = \frac{[E_{\text{GYN-substrate}} - ((m_N \times E_N) + (n_C \times E_C))]}{n_{\text{cell}}} \quad (2)$$

in terms of the total energies of a single carbon atom on its ground state E_C , and that of the energy of the relaxed substrates ($E_{\text{GY-substrate}}$), with n_C being the number of carbon atoms in the unit cell. In the case of doped systems (GYN), the E_{cohesion} is calculated taking into account the total energies of a single N-atom on its ground state (E_N), the number of N-atoms in the unit cell m_N , and n_{cell} corresponds to the total number of atoms in the cell. The formation energies (E_f) [44,67] of all systems under study were calculated using the following Equation:

$$E_f = [E_{\text{GYN}} + n_y \mu_C - E_{\text{GY-r}} - m_x \mu_N] \quad (3)$$

where E_{GYN} and $E_{\text{GY-}\gamma}$ are the total energy of doped-GYN and undoped

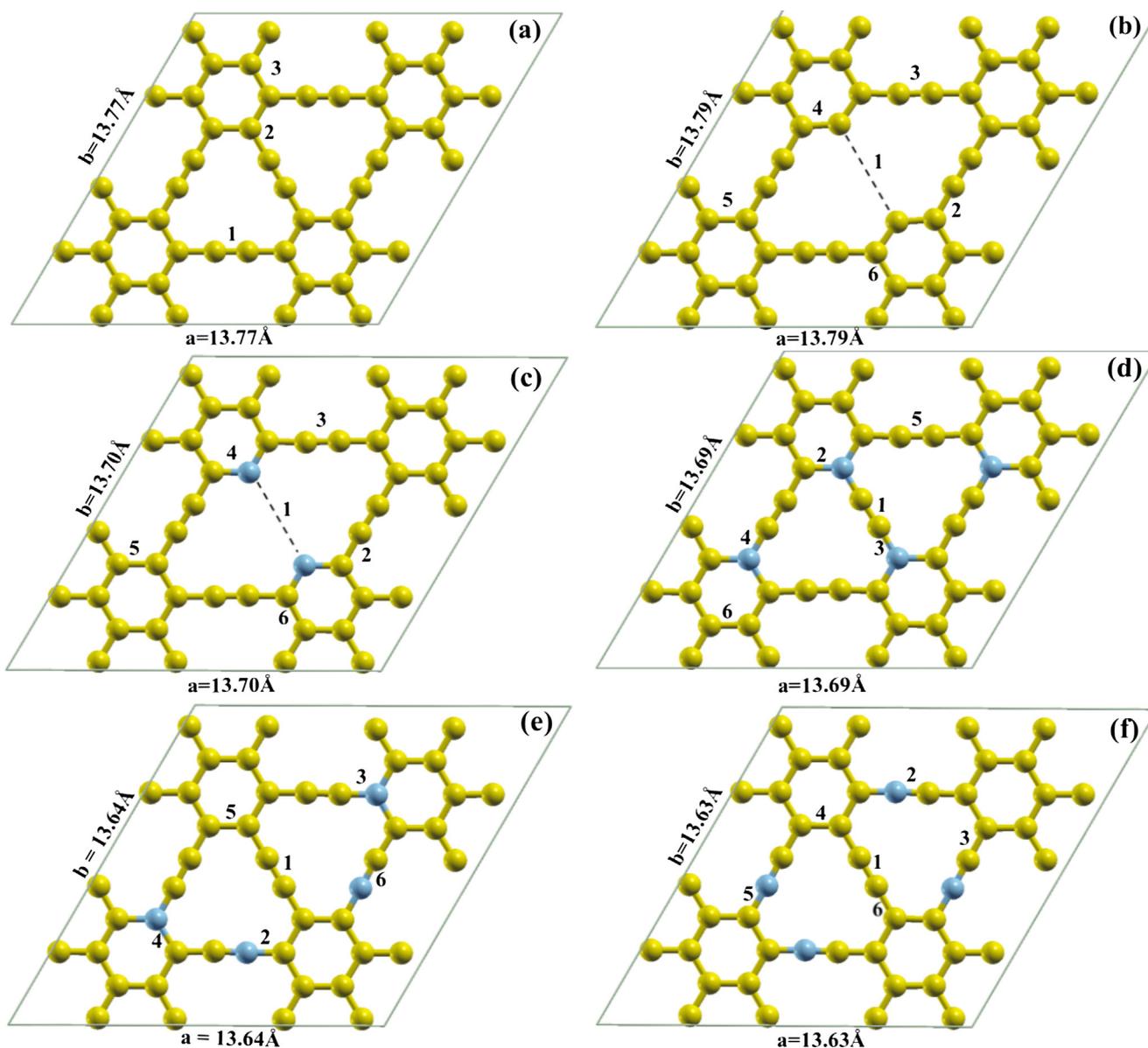


Fig. 1. Optimized structures of GY- γ (a), GY- γ -def (b), GYN-def (c), GYN- α (d), GYN- β (e) and GYN- δ (f).

Table 1

Distance values of the different selected bond lengths of the graphynes systems under study (Å).

Systems	1	2	3	4	5	6
GY- γ	1.22	1.20	1.43	–	–	–
GY- γ -def	4.23	1.40	1.22	1.38	1.38	1.44
GN- γ -def	4.06	1.40	1.22	1.35	1.43	1.42
GYN- α	1.22	1.33	1.42	1.33	1.23	1.43
GYN- β	1.22	1.35	1.33	1.42	1.43	1.19
GYN- δ	1.23	1.18	1.37	1.45	1.34	1.38

GY- γ , respectively. The parameters n_y and m_x denote the number of C atoms that are substituted, and the impurity produced by the N-atoms, respectively. The values of the chemical potential for μ_N and μ_C are taken from the total electronic energy of N_2 and a GY- γ sheet, which is given by $E_{GY-\gamma}/n_c$.

The adsorption energy E_b of the O_2 molecule on the systems GYN substrate was calculated with the following Equation:

$$E_b = [E_{(GY-substrate+O_2)}] - [E_{GY-substrate} + E_{O_2}] \quad (4)$$

where $E_{(GY-substrate+O_2)}$ is the total energy of the relaxed system and $E_{GY-substrate}$ is total energy of the initial system considering GY- γ , GY- γ -def, GYN-def, GYN- α , GYN- β and GYN- δ . Finally, E_{O_2} is the total energy of the O_2 molecule.

Charge transfer analysis among the doping with nitrogen atoms and vacancy on substrate GY- γ was performed using Löwdin population analysis [68]. We mapped the isosurfaces of the charge density difference $\rho_{diff}(r)$, which is defined by the Equation:

$$\rho_{diff}(r) = \rho_{GY-substrate}(r) - \rho_{GY-r}(r) \quad (5)$$

In the Equ. (5) $\rho_{GY-substrate}(r)$ is the total charge density of the substrate under study (GY- γ -def, GYN-def, α , β , δ) and $\rho_{GY-r}(r)$ represents the charge density of the bare GY- γ , both in the same unit cell.

To study the interaction of the O_2 molecule on the GYN substrates, we considered a relaxed hexagonal unit cell whose parameters are reported Fig. 1(a–f). The magnitude of c parameter was large enough to avoid spurious interactions between adjacent layers along this direction. With regard to the Monkhorst and Pack [66] grid, a $3 \times 3 \times 1$ k -point was introduced to the primitive cell to sample the Brillouin zone.

Additionally, we explored the chemical stability, by using the chemical potential μ [69] and the chemical hardness η [70] to evaluate stability. Such criteria were employed in terms of the principle of chemical hardness. In this regard, we used the following relations [71] coming from DFT, which are given in orbital grounds as:

$$\mu = -\left[\frac{(EI + AE)}{2}\right] \quad (6)$$

$$\eta = \left[\frac{(EI - AE)}{2}\right] \quad (7)$$

where EI is the ionization energy and AE is the electron affinity verticality. These two quantities can also be defined as $EI = E(+) - E_0$ and $AE = E_0 - E(-)$, where $E(+)$ is the system energy in cationic state and $E(-)$ corresponds to the system energy in anion state.

We carried out the study of minimum energy path (MEP) method in the process of adsorption of O_2 molecule using nudged elastic band (NEB) method [72], and Davidson iterative technique [63], to find local minima. This methodology is intended to localize a transition state on the potential energy surface of a given system, through a series of image states on a reaction path. The reaction path connects a given reactant and a product. Since the O_2 molecule is a small system with respect to the graphyne extended substrate under study, all carbon planes on the transition state searches were considered to remain fixed through the computations.

Ab initio Molecular dynamics (MD) simulations were employed in

Table 2

Cohesion energy ($E_{cohesion}$) and energy of formation (E_f) for all system under study.

Systems	$E_{cohesion}$ (eV)	E_f (eV)
GY- γ	–7.02	–
GYN- α	–6.73	5.37
GYN- β	–6.77	3.46
GYN- δ	–6.81	1.24
GY- γ -def	–6.93	4.05
GYN-def	–6.90	–2.88

Table 3

Ionization energy (EI), electron affinity (AE), chemical potential (μ), chemical hardness (η) and band gap energies (E_{gap}).

Systems	EI (eV)	AE (eV)	μ (eV)	η (eV)	E_{gap} (eV)
GY- γ	4.01	2.28	–3.14	–0.86	0.70
GYN- α	3.22	1.98	–2.60	–0.61	–
GYN- β	3.26	1.97	–2.61	–0.64	–
GYN- δ	3.88	1.95	–2.91	–0.96	–
GY- γ -def	4.12	2.32	–3.22	–0.90	0.74
GYN-def	4.22	2.39	–3.30	–0.91	0.69

order to understand the effect of temperature that GYN substrate are subjected to. The data with the smallest values in the potential energy surface (PES) were studied to find the structural stability of the novel substrate at a temperature of 1000 K, with a simulation time of 165 fs.

3. Results and discussion

3.1. Structural description

The optimized structure of GY- γ layer is presented on Fig. 1(a). Two carbon atoms of $-C\equiv C-$ were removed at the substrate, generating a vacancy defect (GY- γ -def) in the unit cell (see Fig. 1(b)). Furthermore, two N-atoms within the unit cell (see Fig. 1(b)) were added, forming a pyridine-like-doped defect (GYN-def) as shown in Fig. 1(c). Finally, 4 N-atoms were added in the possible reactive sites of the unit cell (see Fig. 1(a)), generating three novel isomers (GYN- α, β, δ) that obey the valence rule in the unit cell ($C_{44}N_4$), as it is depicted on Fig. 1(d–f). All geometries were optimized with the level of theory described in the Computational Details section. The supercell parameters are reported on Fig. 1(a–f) for each case. The bonding distance of different pairs of atoms that are formed for each system are reported on Table 1.

In the GY- γ system, there are three types of carbon bonding; whose bond lengths are 1.20 Å, 1.43 Å and 1.40 Å, for $sp + sp$, $sp^2 + sp^2$ and $sp + sp^2$ hybridizations on the carbon atoms, respectively. These bond lengths parameters are similar to those reported in previous works [44,55,73–74]. The GY- γ -def system presents the following values on the bond lengths: 1.22 Å, 1.38 Å and 1.40 Å for $sp + sp$, $sp^2 + sp^2$ and $sp + sp^2$ hybridizations on the carbon atoms, respectively. However, the presence of a vacancy generated a hollow space with a size of 4.23 Å (between the nearest atoms). For the GYN-def system, the addition of two N-atoms forming pyridine-like-doped defect keeps the planar structure of the new substrate. All the structural parameters of the GYN-def are reported on Fig. 1(c). Thus, in the study of a unit cell with 48 carbon atoms, the valence is complete by substitution of an even number of N-atoms. In the case for GYN- α , 4 N-atoms were added in the six membered-rings of the unit cell. In this configuration, the bond length values between CN are 1.33 Å and 1.42 Å for $sp^2 + sp^2$ and $sp + sp^2$ hybridizations on the CN atoms, respectively. The addition of 4 N-atoms was proposed on the GYN- β geometry: 2 N-atoms on six membered-rings and 2 N-atoms on acetylenic linkages. The bond length values between CN are 1.41 Å, 1.42 Å and 1.19 Å for $sp^2 + sp^2$, $sp + sp^2$ and $sp + sp^2$ hybridizations on the CN atoms, respectively. Finally, at

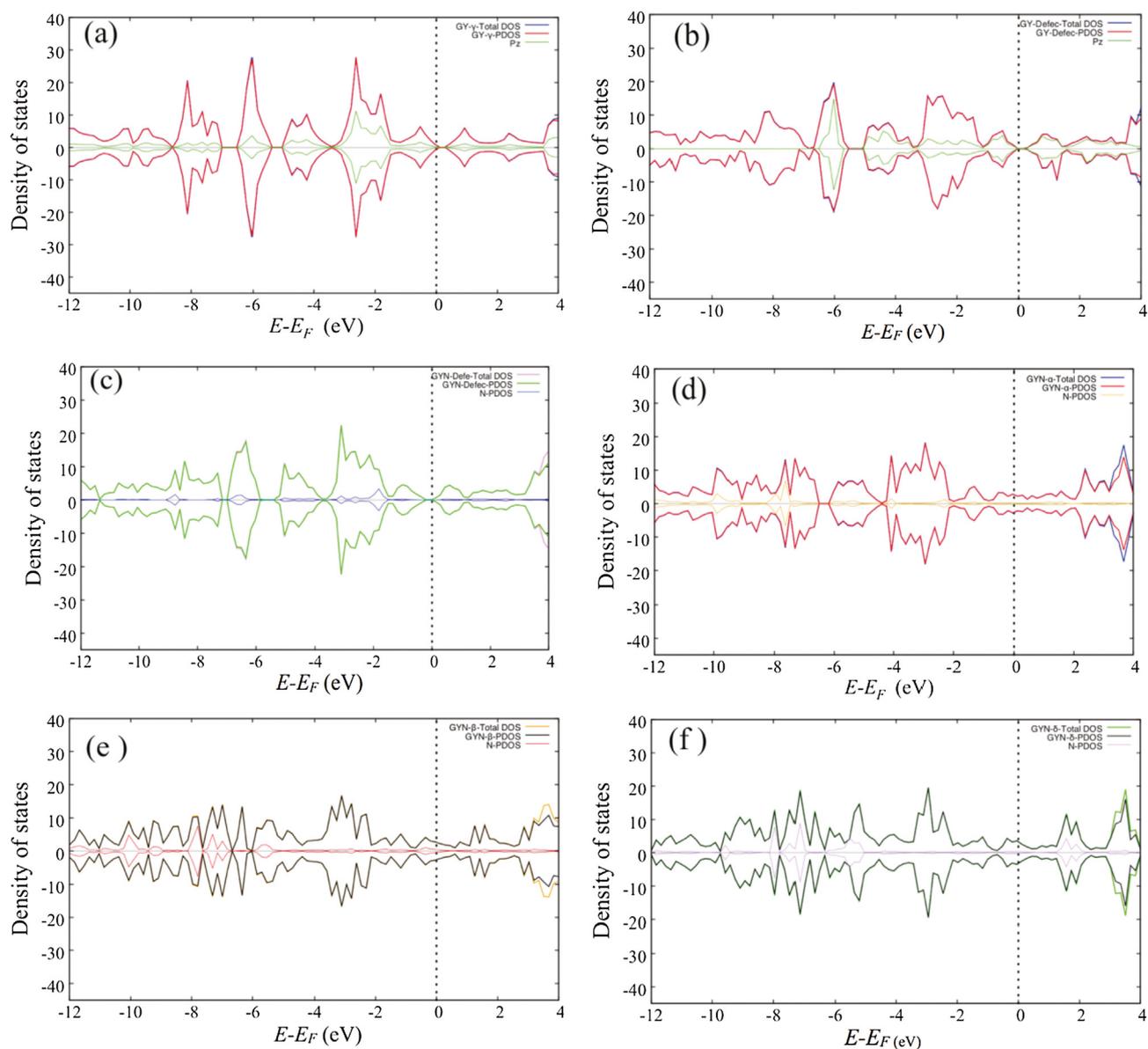


Fig. 2. Density of states (DOS) plots of GY- γ (a), GY- γ -def (b), GYN-def (c), GYN- α (d), GYN- β (e) and GYN- δ (f).

the GYN- δ geometry, 4 N-atoms were added on acetylenic linkages. The bond length values between CN are 1.34 Å and 1.18 Å for $sp^2 + sp^2$ and $sp + sp^2$ hybridizations on the CN atoms, respectively. All geometries of GYN- α, β, δ maintain the planar structure of the novel substrate.

3.2. Energetic stability

The structural stability of the GYNs are analyzed based on the E_{cohesion} and E_f values, as given in the Computational Details section. Table 2 reports that the GY- γ has the largest negative E_{cohesion} (-7.02 eV) and therefore, it is the most stable structure. On the contrary, the GYN- α presents the largest E_{cohesion} value (-6.73 eV), interpreted as the structure with lowest stability. Table 2 shows that the E_{cohesion} values of the N-doped systems decrease in the following order: GYN- $\alpha > \text{GYN-}\beta > \text{GYN-}\delta > \text{GYN-def}$.

The E_f is the energy required to produce a defect or vacancy into the initial structure. On Table 2, it can be seen that the GYN-def has the largest negative E_f (-2.88 eV) value and therefore, it is the most favorable structure to produce a vacancy, forming a pyridine-like-doped defect. On the other hand, GYN- α is the system that requires a higher value of E_f (5.37 eV) to produce the defect to dope with 4 N-atoms.

Table 2 shows the tendency on the E_f values, which decrease in the following order: GYN- $\alpha > \text{GY-}\gamma\text{-def} > \text{GYN-}\beta > \text{GYN-}\delta$.

3.3. Chemical stability

The chemical stability was analyzed from DFT grounds as described in the Computational Details section. Table 3 reports the chemical potential (μ) and chemical hardness (η) for all novel substrates under study. It can be seen that the GYN-def system presents a high hardness value (0.91 eV) and therefore, it is the most chemically stable system. In the opposite case, GYN- α is the system with the lowest hardness value (0.61 eV). Furthermore, the same trend is observed for all μ values. The tendency on the μ values is presented on Table 3, and it can be seen that such values decrease in the following order: GYN- $\alpha > \text{GYN-}\beta > \text{GYN-}\delta > \text{GY-}\gamma > \text{GY-}\gamma\text{-def} > \text{GYN-def}$. Consequently, the systems with vacancy defects increase their chemical stability compared to the pristine GY- γ substrate (without defect). This is also corroborated by the E_{cohesion} and E_f values, which indicate that the GYN-def is the most stable substrate.

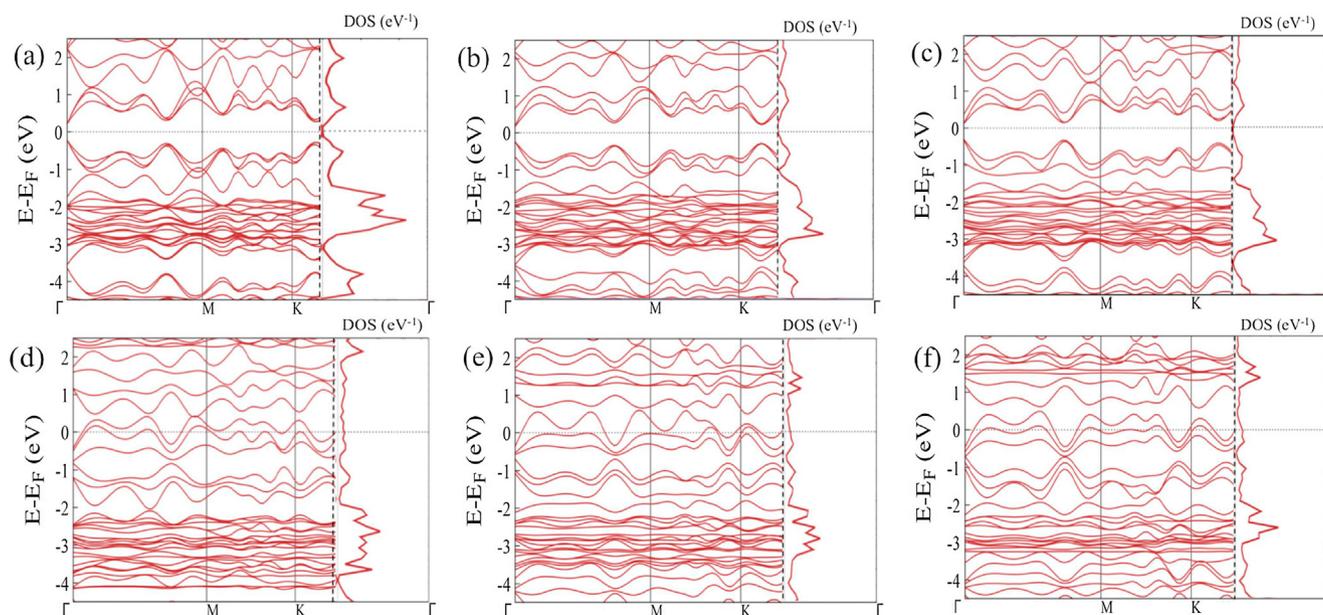


Fig. 3. Band Structure of GY- γ (a), GY- γ -def (b), GYN-def (c), GYN- α (d), GYN- β (e) and GYN- δ (f).

3.4. Electronic structure analysis

The electronic structure character of GY- γ is semiconducting, with a small band gap of about 0.70 eV, as it may be inferred from the Density of states (DOS) reported on Fig. 2(a) and also at Table 3. It appears to be closely related to the electronic structure of graphyne, which is defined with a non-semiconducting nature and null band gap. The inherent symmetry of graphyne opens a gap around the Fermi level, giving this semiconducting nature. This may readily be verified with the aid of the band structure depicted on Fig. 3(a), where the highest energy value of the valence band is located at the Γ -point, where the lowest-energy value of the conduction band resides. This may be addressed to a direct band gap of 0.70 eV. An analogous behavior is observed on the GY- γ -def system where a defect was introduced. Nevertheless, the breaking of the graphyne symmetry does not significantly alter the band structure, even with N-doping as reported on Fig. 3(c). That is, direct band gaps of 0.74 eV and 0.69 eV (see also Table 3) for GY- γ -def and GYN-def are also found, respectively.

On the other hand, the electronic structure of doped graphyne systems (GYN- α,β,δ) without defects undergo an electronic structure phase transition from the characteristic semiconducting nature to a metallic character. Further, the band gap at GYN- α is virtually lost and the electronic states at the Fermi level are fully populated. The latter is directly certified at the band structure (see Fig. 3(d)), where the formation of bands around the Fermi level are observed and no direct gap is detected. This is also observed with systems GYN- β , GY- δ , where a mixture of the conduction band with the valence band is reported. This electronic phase transition may be attributed to the rising of charge density at the N-atoms peripheral, as it is shown on the HOMO isosurface depicted on Fig. 4(b). That is, the π -MOs are not symmetrically distributed around the GY- γ substrate. On the contrary, the HOMO of doped-graphyne GYN- α,β,δ systems fulfills the empty region observed on pristine graphyne.

The increasing on electronic density with N-doping may also be verified from the enhancement of contour lines around N-atoms, as depicted on Fig. 5(c). By comparison, no increasing on electronic density is reported neither for the pristine graphyne, nor for those cases where a symmetry with defects is studied.

Such behaviors make the doped systems, potential candidates to allow electronic transport at solid state. This may also explain the electronic phase transition found on the band structures reported

before. Furthermore, this characteristic signature may also be verified for GYN- α,β,δ systems, where the electronic density distributions are enhanced at the HOMO (see Fig. 4(d–f)).

As it is known, the LUMO is the Lowest Unoccupied MO, corresponding to a virtual MO where no electronic charge resides. Its isosurface reveals those likely locations where charge may be transferred from the occupied MOs at the valence band. Since the isosurface is uniformly distributed around the systems GYN- α,β,δ as presented on Fig. 5(b–d), an electronic charge transfer would be highly expected. The latter is in close agreement with the metallic character discovered for these systems based on the band structure. This discussion is in agreement with the electronic density difference isosurfaces depicted on Fig. 6, which were mapped in accordance to Eq. (5), as presented in the Computational details section. On Fig. 6, the blue zones correspond to those regions where the electronic charge was transferred to, and the red regions correspond to locations where the electronic charge was depleted. In this respect, GY- γ and GY- γ -def present a small electronic charge transfer at a symmetrical distribution on the carbon atoms located at the central ring. A small amount of electronic charge also resides around the defect in the GY- γ -def system. On the contrary, GYN- α,β,δ systems report a large electronic charge transfer, which is evidenced on the carbon atoms due to the presence of the N-doping. That is, the N atoms re-distribute the electron density at the graphyne architecture and allow an enhanced electron transfer that may be the responsible of the electronic phase transition observed on the doped GYN- α,β,δ systems.

3.5. Molecular dynamics simulations

As it has been previously discussed, an important feature of catalytic materials is their structural stability, and also the stability when the systems are subjected to high temperatures [9]. In this regard, we carry out MD simulations in order to understand the potential energy surface (PES) of the novel substrate, starting from the ground state geometries previously calculated. We established a constant temperature of 1000 K. Fig. 7 depicts the MD profile of the PES, which was calculated with 165 steps of 1 fs. We found that the potential energy profile presents an average variation on the potential energy of 8 eV, for all cases. Further, some minimum and maximum values are shown, where the bond length is elongated. In the GY- γ , the average minima bond length is 1.18 Å and the maximum is at 1.48 Å. On the GY- γ -def and GYN-def systems, the

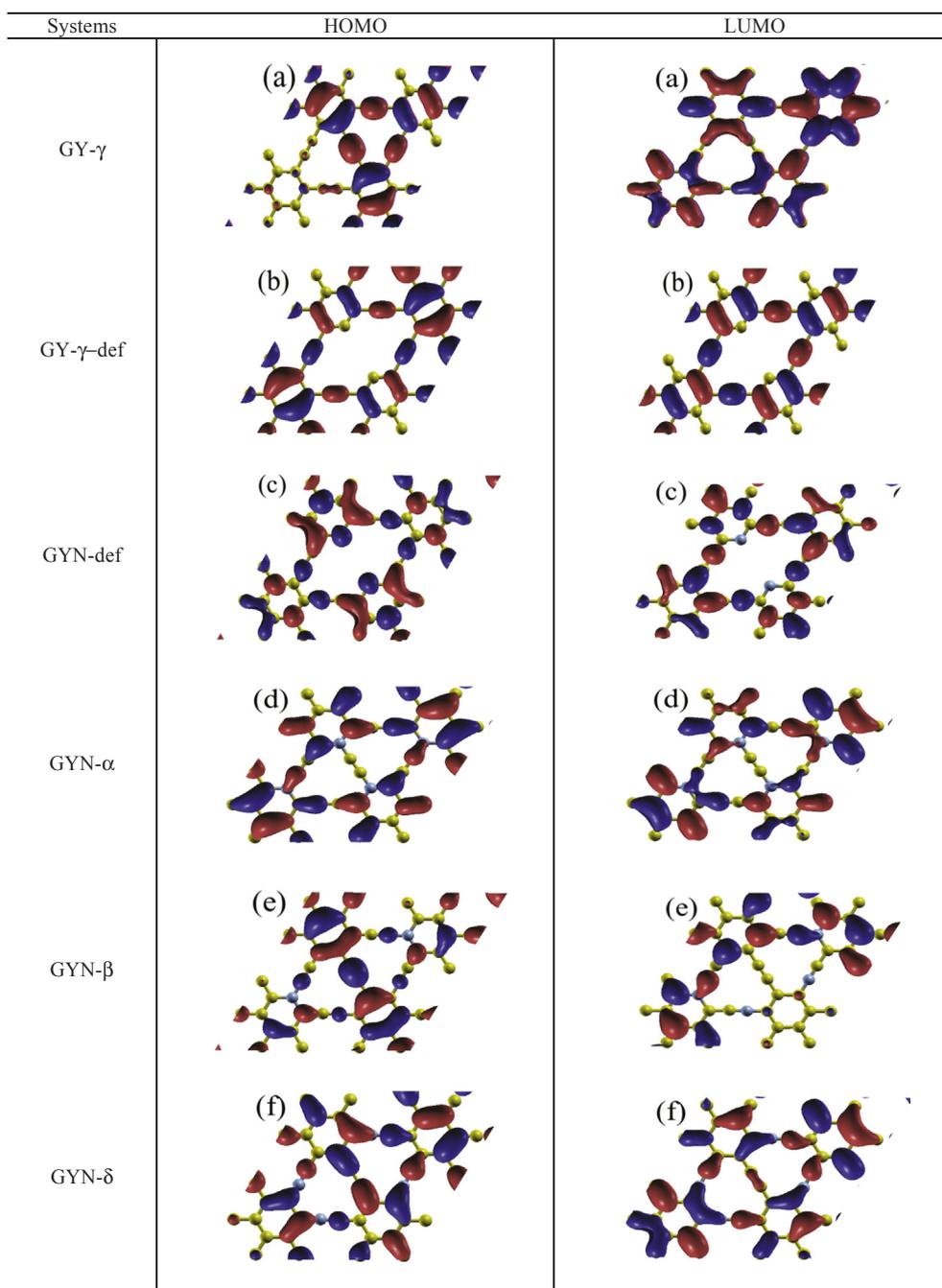


Fig. 4. frontier Molecular Orbitals of GY- γ (a), GY- γ -def (b), GYN-def (c), GYN- α (d), GYN- β (e) and GYN- δ (f). All isosurfaces are presented with 0.01 e/(a.u.)³ isovalue.

average bond lengths are slightly similar with 1.20 Å for the smallest, and 1.49 Å for the largest bond length. Finally, the GYN- α, β, δ systems exhibit a larger variation on their bond lengths during the simulation. It is possible to appreciate an average minima bond length of 1.34 Å and a maximum of 1.56 Å. After the 165 fs of simulation, it is possible to appreciate that substrate maintain their 2D hierarchy.

3.6. Potential applications as catalyst systems

As it was previously discussed at the Introduction section, the family of graphyne materials may readily be used on catalysis applications [39,53]. Moreover, it has recently been raised the idea of performing chemical reactions on 2D carbon materials through the introduction of defects and doping with single-atom transition metals [75,76]. Since

the predicted materials in this work are considered to be thermodynamically stable from the Molecular Dynamics simulations, it would be interesting to assess their possible catalytic potential to be used as novel materials capable to capture other materials of interest such as those implemented on fuel cells. Particularly, the O₂ capture is related to a fundamental issue to be solved in the fuel cells and it is directly associated to the efficiency of the device [47]. Consequently, we performed a systematic study on the O₂ capture at the different carbon substrates that are under study in the present work. We considered two initial guess configurations of the O₂ molecule; that is, (a) a vertical attack and (b) a horizontal attack, which are both depicted on Fig. 8(a). Furthermore, we considered the interaction at two sites, which we labeled as S1-V and S2-V, where S stands for site and V for vertical (see Fig. 8(a)). The O₂ molecule was made to interact with the different

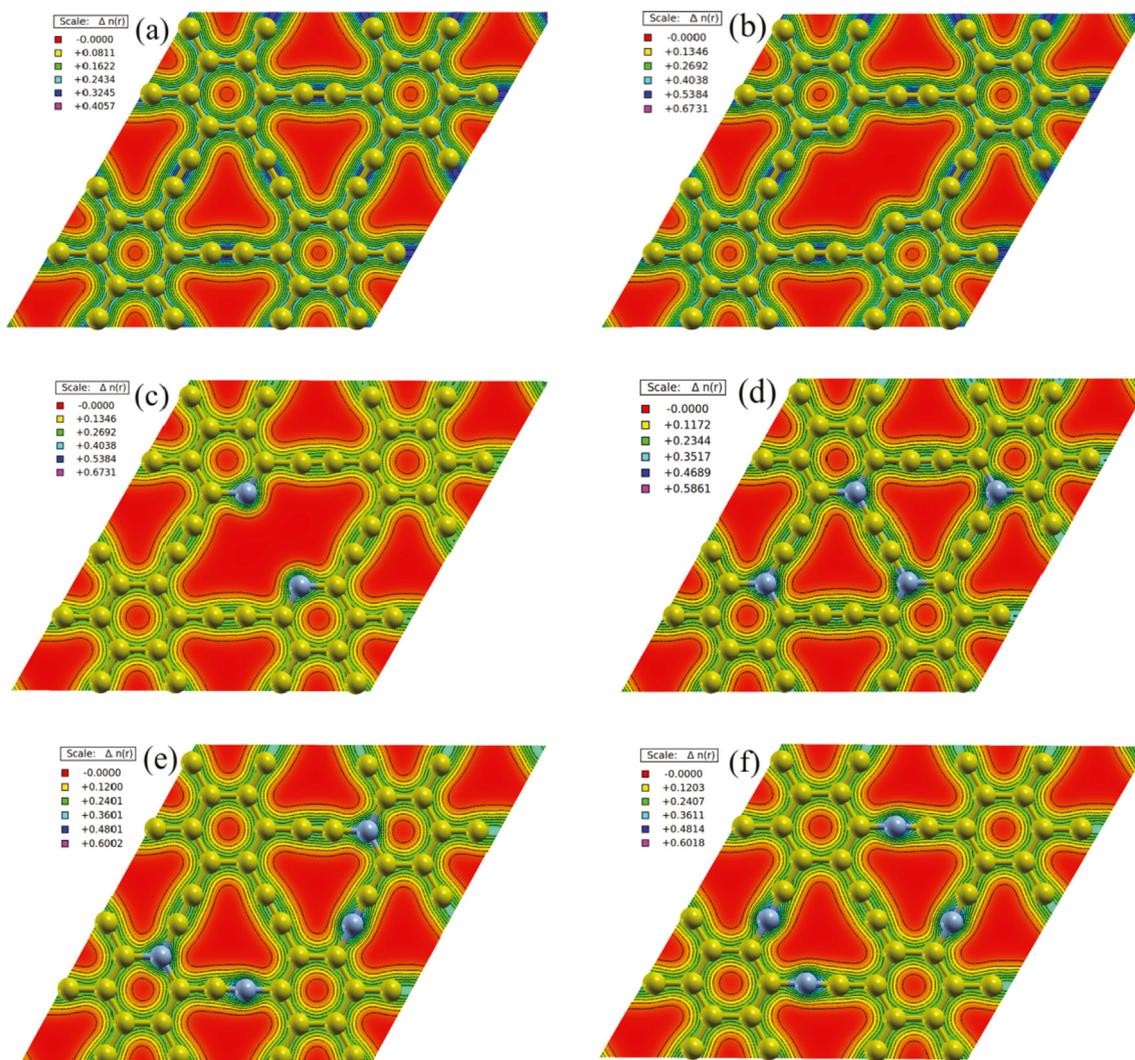


Fig. 5. Electronic density of GY- γ (a), GY- γ -def (b), GYN-def (c), GYN- α (d), GYN- β (e) and GYN- δ (f).

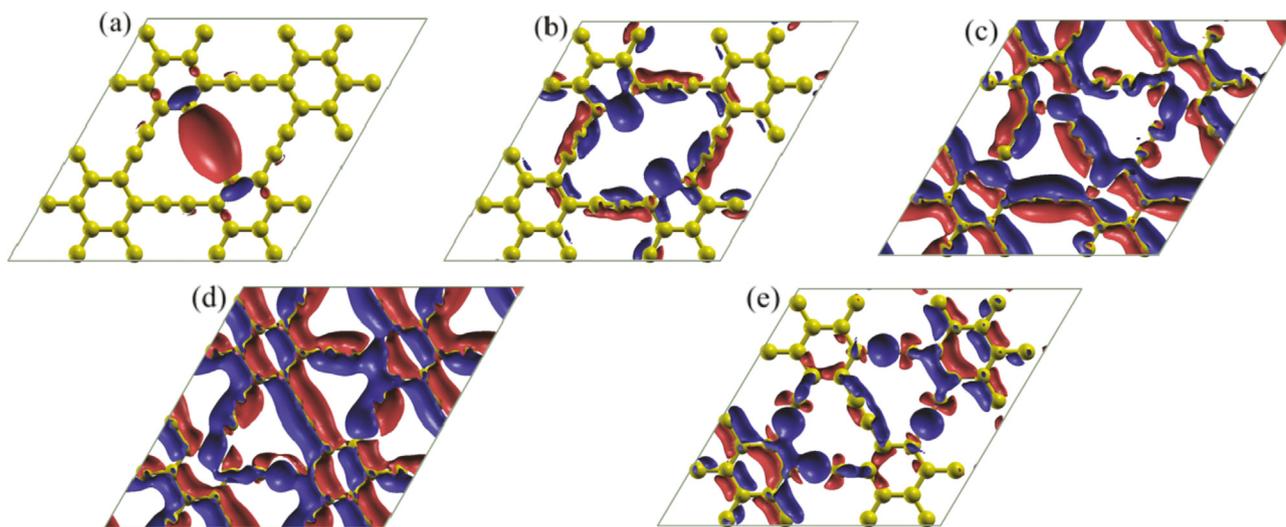


Fig. 6. Charge density difference isosurface [$\rho_{diff}(r)$] for all novel substrates (a) GY- γ -def, (b) GYN-def (c) GYN- α , (d) GYN- β , (e) GYN- δ . All isovalues are presented with $0.01 e/(\text{a.u.})^3$.

carbon substrate in a horizontal arrangement as depicted on Fig. 8(a). Such locations are labeled as S1-H and S2-H (where H stands for horizontal). Starting from these geometries, we fully relaxed all structural

parameters in order to find the lowest-energy configuration in each of the cases, as it is reported on Table 4. In this regard, Table 4 presents the adsorption energies as given from Eq. (4) (see Computational

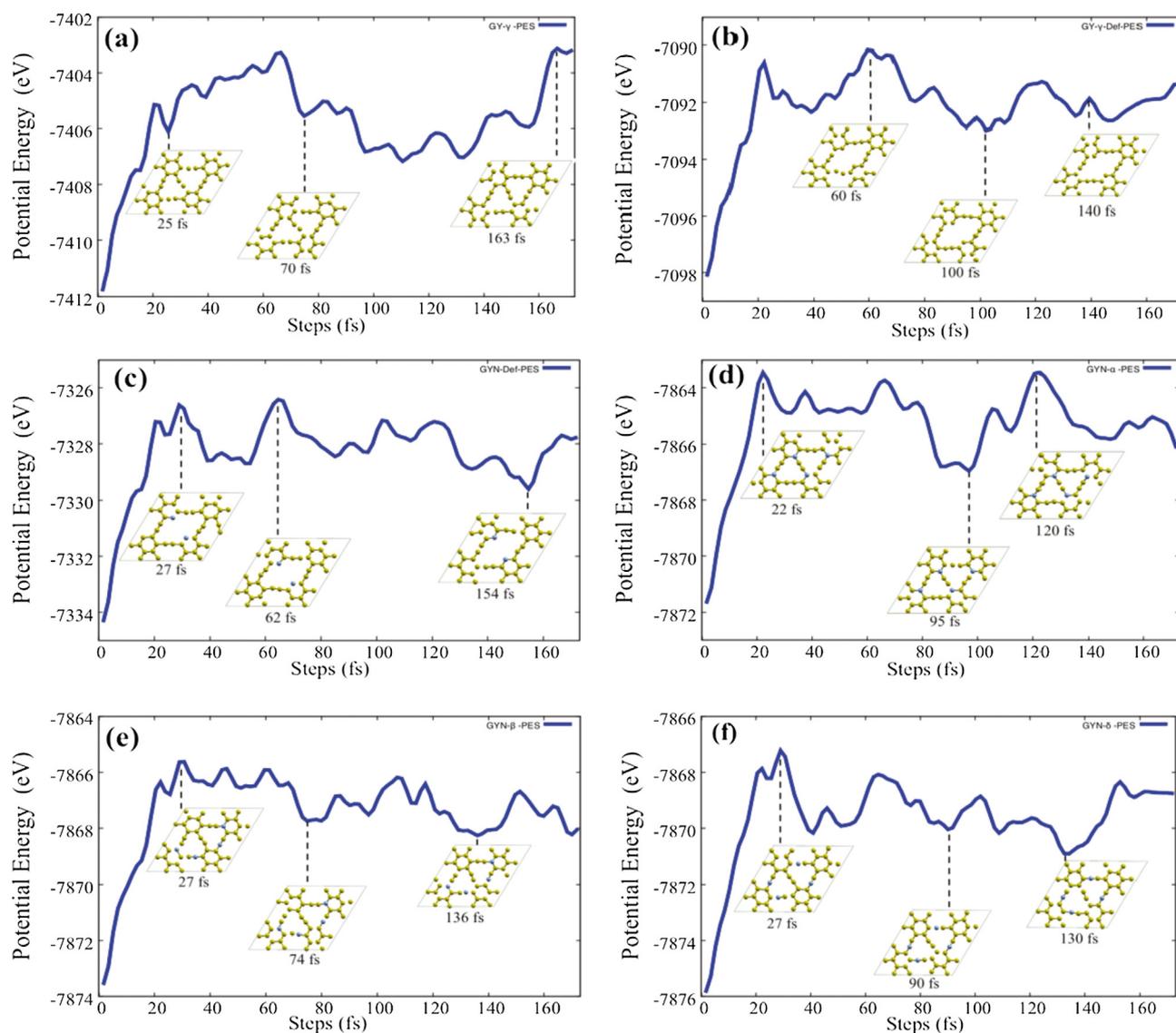


Fig. 7. Potential energy surface (PES) at 1000 K obtained with *ab initio* Molecular Dynamics, for the GY- γ . (a) GY- γ -def, (b) GYN-def (c) GYN- α , (d) GYN- β and (e) GYN- δ .

Details section). It may readily be verified that all the adsorption energies mainly range from about -0.06 eV to -0.14 eV, indicating an unfavorable adsorption that may be addressed to a weak physisorption on the novel substrates under study, in the interaction process of O_2 . The geometrical dispositions of the O_2 molecule on the different substrate under study are all shown on Fig. 1A of Supplementary Information (SI). Nevertheless, the adsorption energies for the S1-V O_2 arrangement onto the GYN- β substrate reports an enhanced adsorption energy of -1.226 eV, and an averaged bond length from the O_2 molecule to the substrate of 1.44 Å, whose optimized geometry is depicted on Fig. 8(b). It is important to highlight that the isolated O_2 molecules present a bond length of 1.16 Å, which is elongated by 0.34 Å due to the attractive interaction with the carbon substrate. As it may be seen, despite the initial configuration corresponds to a vertical interaction with respect to the substrate, a horizontal arrangement was predicted with our methodology. This gives as a final geometry, an O_2 attraction with the carbon dimer located at one of the corners of the central ring. Furthermore, an enhanced attraction is also reported on the GYN- δ substrate through the S1-H arrangement with an adsorption energy of about -1.3 eV, and with an averaged bonding distance of 1.45 Å. Such bond length is virtually the same than that found on the GYN- β substrate, but the adsorption energy is larger due to the strong anchoring of

the O_2 molecule on the substrate, where a N-atom is released and lies out of the unit cell by 0.81 Å to allow the stability of the system. The adsorption energies found for these configurations correspond to a non-covalent attraction of the electrostatic-type.

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.07.096>.

As it may be verified on Fig. 8(b and c), the interaction is achieved on the carbon dimer located at the corner of the central ring. This behavior may be directly addressed to the electronic density re-distribution due to the presence of N-atoms; i.e., the carbon dimers at the ring corners of GYN- β and δ systems undergo an electronic depletion at the locations where the adsorption is achieved (see Figs. 5(e–f) and 8(b–c)). Consequently, the C-centers acquire an electropositive character that allows a facile adsorption of the O_2 molecule. Contrary to the electronic charge distribution in the rest of the systems (see Fig. 5(a–d)), a uniform charge density distribution is evidenced, which makes those systems unavailable to anchor the O_2 molecule.

In this regard, systems GYN- β and δ are both potential candidates to be implemented as catalysts intended to capture O_2 . The latter analysis may be considered as a tool to tune the electronic structure properties on doped graphyne systems to allow a catalytic behavior that may be implemented on a wide range of applications such as catalysts on fuel cell devices.

3.7. Reaction paths of O₂ adsorbed on GYN-β and -δ

In order to elucidate the capability of the graphyne substrate to adsorb the O₂ molecule, we computed the reaction trajectory of O₂ adsorption for the most promising systems; namely, GYN-β and GYN-δ. That is, since their estimated adsorption energies are the largest for the series of systems, a catalytic behavior may also be expected. The computations were performed starting from a reactant configuration, followed by five-image geometries through the calculation. The last geometry in the trajectory corresponds to the product configuration. The reactant geometry on the GYN-β substrate was studied by considering the O₂ molecule with a perpendicular configuration with respect to the graphyne substrate, as it is depicted on Fig. 9(a). The O₂ molecule was located at 5 Å from the GYN-β substrate, and the evolution through the potential energy surface is shown on Fig. 9(a). It may readily be verified that the O₂ geometry at the transition state is rotated about 90° to a parallel configuration with respect to the carbon substrate. This interaction is preserved through the trajectory, and it is consequently stabilized, as depicted on Fig. 9(a). The final product configuration shows that the O₂ molecule is adsorbed on the GYN-β substrate at 1.37 Å from the graphyne plane.

An activation energy of 16.14 kcal/mol was assessed, which is in close agreement with the range of experimental activation energies reported for carbon black [77] that amounts from 3.11 to 12.4 kcal/mol. These activation energies were evaluated on low temperature regimes ranging from 195 to 433 K, as reported by Teng and Hsieh [77] for the oxygen chemisorption on a carbon black substrate. This indicates that the reaction under study is feasible, and it may be implemented with its corresponding experimental conditions on the laboratory. Note that the comparison of graphyne with carbon black is given due to the large graphitization ruling the nanoporous structures [78], such as that presented on carbon black.

The reaction trajectory of the O₂ molecule on the GYN-δ substrate was also computed with a starting geometry as that depicted on Fig. 9(b). That is, the parallel configuration S1-H was considered due to the large adsorption energy reported for this symmetry. It may be inferred from the reaction path profile that the system O₂ molecule/GYN-δ substrate reaches a transition state configuration where the oxygen molecule preserves the parallel arrangement with respect to the GYN-δ substrate. The O₂ reaction evolution reveals an energy stabilization

Table 4

Binding energy (E_b, eV) for all sites under studied.

Interaction	S1_V	S2_V	S1_H	S2_H
O ₂ -GY-γ	-0.057	-0.066	-0.076	-0.067
O ₂ -GYN-α	-0.100	-0.104	-0.126	-0.118
O ₂ -GYN-β	-1.226	-0.103	-0.137	-0.116
O ₂ -GYN-δ	-0.144	-0.145	-1.312	-0.112
O ₂ -GY-γ-def	-0.063	-0.061	-0.075	-0.075
O ₂ -GYN-def	-0.062	-0.058	-0.080	-0.074

through the path and finalizes with a configuration where the O₂ molecule is adsorbed onto the GYN-δ plane, with a bonding distance of at 1.54 Å. It is important to highlight that at the GYN-δ substrate, a nitrogen atom was considered to remain out of the plane of the graphyne substrate, since that geometry corresponds to the lowest-energy configuration, as it was previously reported on Table 4. The final product configuration in this reaction trajectory shows that the O₂ molecule is adsorbed on the GYN-δ plane at the location of the detached nitrogen atom (see Fig. 9(b)). The activation energy for this reaction path corresponds to 14.98 kcal/mol, which is also in fine agreement with the experimental results reported by Teng and Hsieh [77]. Our results revealed that the O₂ reaction evolution on a GYN-δ substrate is highly likely to be reached experimentally.

4. Conclusions

A systematic study was carried out for the first time on a series of modified graphyne substrates with vacancies and doped with N-atoms. It was found that the group of novel carbon substrate is highly stable, since they were evaluated using chemical potential and chemical hardness criteria. The most stable system was addressed to that with a vacancy and followed by those doped with N-atoms. An unexpected phase transition in the electronic structure character was reported; i.e., the semiconducting behavior seen on pristine graphyne was changed to a metallic character after the doping of N-atoms for all different configurations under study. This was assigned to the rising of new bands around the Fermi level, and also to a large charge re-distribution taking place due to the presence of the N-atoms. This behavior is virtually absent in the pristine graphyne and also in the graphyne with

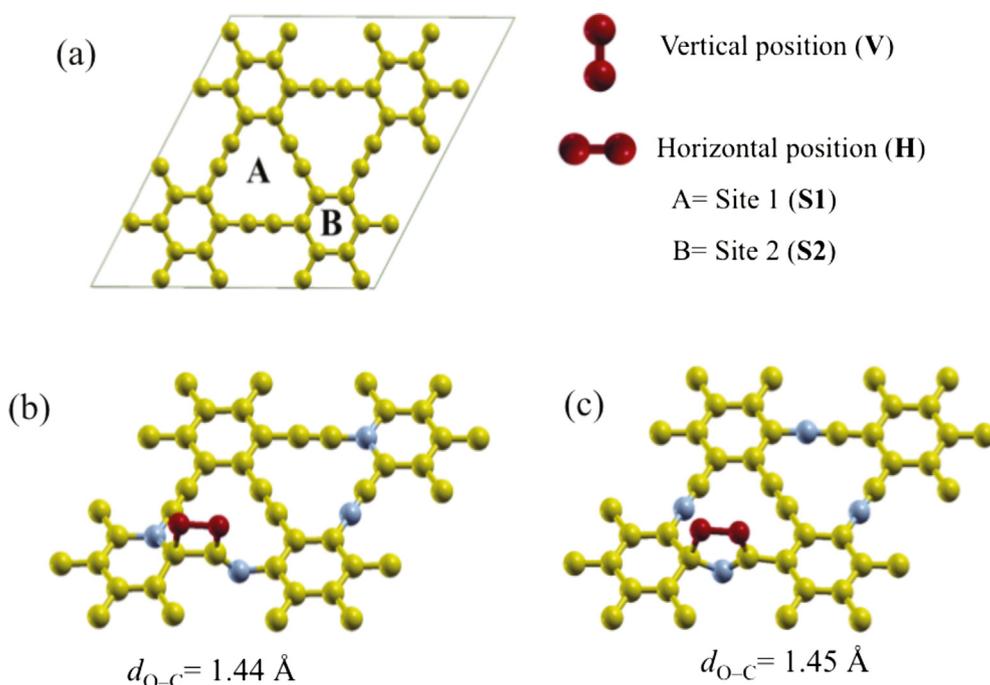


Fig. 8. Adsorption sites for the O₂ molecule on all GYN substrates under study (a), adsorption of O₂ molecule on GYN-β (b), adsorption of O₂ molecule on GYN-δ (c). The colors of atoms are yellow, gray and red, representing carbon, nitrogen and oxygen atoms, respectively. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

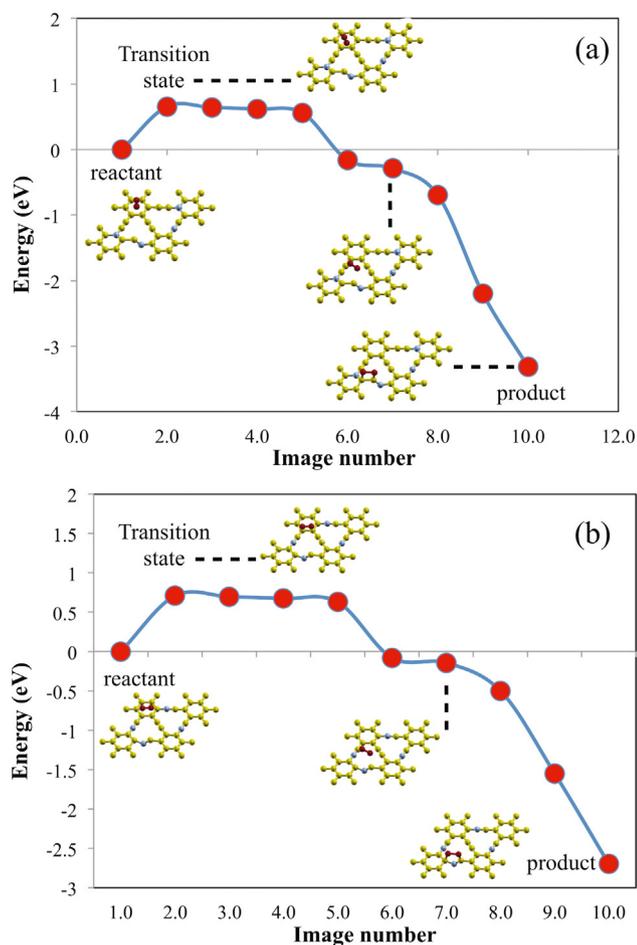


Fig. 9. (a) and (b) Activated states of O_2 molecule adsorbed on GYN- β and GYN- δ respectively.

vacancies. The stability of the carbon substrate was also evaluated with Molecular Dynamics simulations for sufficiently large periods of time. Finally, it was discovered that the GYN- β and δ doped-graphyne systems might act as potential nanostructure catalyst candidates due to the size of the activation energies involved in the capture of the O_2 molecule, which is in close agreement with previous experimental results performed in analogous systems. The novel materials under study present a great potential to be implemented in several solid-state devices, such as in fuel cell catalyst materials.

Acknowledgements

This study was funded by DGAPA-PAPIIT project IN102616 and Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT). Christian A. Celaya thank CONACYT for the PhD scholarship (539402). The authors would like to acknowledge Alberto López Vivas and Alejandro Pompa for their technical support.

J.M. wants to acknowledge the support given by Cátedras-CONACYT under Project No. 1191; the computational infrastructure provided by Laboratorio Nacional de Conversión y Almacenamiento de Energía (CONACYT) under project No. 270810, and the Supercomputing Department of Universidad Nacional Autónoma de México for the computing resources under Project No. LANCAD-UNAM-DGTIC-310 and Delta Metropolitana de Supercómputo under Project No. LANCAD-2018.

References

[1] Dai L, Chang DW, Beak JB, Lu W. Carbon nanomaterials for advanced energy

conversion and storage. *Small* 2012;8:1130–66.

[2] Ivanovskii AL. Graphynes and graphynes. *Prog Solid State Chem* 2013;41:1–19.

[3] Kroto HW, Heath JR, O'Brien SC, Curl RF, Smalley RE. C_{60} : buckminsterfullerene. *Nature* 1985;318:162–3.

[4] Iijima S. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature* 1991;354:56–8.

[5] Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* 2006;306:666–9.

[6] Muñiz J, Celaya C, Mejia-Ozuna A, Cuentas-Gallegos AK, Mejia-Mendoza LM, Robles M, Valdez Maximiliano. First principles study on the electronic structures properties of Keggin polyoxometalates in Carbon substrates for solid-state devices. *Theor Chem Acc* 2017;136(26).

[7] Rangel E, Sansores E. Theoretical study of hydrogen adsorption on nitrogen doped graphene decorated with palladium clusters. *Int J Hydrogen Energy* 2014;39:6558–66.

[8] Rangel E, Magaña LF, Sansores LE. A theoretical study of the interaction of hydrogen and oxygen with palladium or gold adsorbed on pyridine-like nitrogen-doped graphene. *ChemPhysChem* 2014;15:4042–8.

[9] Rangel E, Sansores E, Vallejo E, Hernandez-Hernandez A, López-Pérez PA. Study of the interplay between N-graphene defects and small Pd clusters for enhanced hydrogen storage via a spill-over mechanism. *PCCP* 2016;18:33158–70.

[10] Ramos-Castillo CM, Reveles JU, Zope RR, de Coss E. Palladium clusters supported on graphene monovacancies for hydrogen storage. *J Phys Chem C* 2015;119:8402–9.

[11] Mitzayé Del Castillo R, Sansores LE. Study of the electronic structure of Ag, Au, Pt and Pd Clusters adsorption on graphene and their effect on conductivity. *Eur Phys J B* 2015;88:248.

[12] Wan X, Long G, Huang L, Chen Y. Graphene—a promising material for organic photovoltaic cells. *Adv Mater* 2011;23:5342–58.

[13] Tang Q, Zhou Z, Chen Z. Graphene-related nanomaterials: tuning properties by functionalization. *Nanoscale* 2013;5:4541–83.

[14] Deng X, Wu Y, Dai J, Kang D, Zhang D. Electronic structures tuning and band gap opening graphene by hole/electron codoping. *Phys Lett A* 2011;375:3890–4.

[15] Ganji MD, Aghab R, Ganji HD, Ashrafi S. First principle computational investigation on the possibility of Pt-decorated SiC hexagonal sheet as a suitable material for oxygen reduction reaction. *J Phys Chem Solids* 2016;88:47–53.

[16] Wei D, Liu Y, Wang Y, Zhang H, Huang L, Yu G. Synthesis of N-doped graphene by chemical vapor deposition and its electronic properties. *Nano Lett* 2009;9:1752–8.

[17] Baughman RH, Kertesz HE. Structure-property predictions for new planar forms of carbon: layered phases containing sp^2 and sp atoms. *J Chem Phys* 1987;87:6688–99.

[18] Narita N, Nagai S, Suzuki S, Nakao K. Optimized geometries and electronic structures of graphyne and its family. *Phys Rev B* 1998;58:11009–14.

[19] Li Y, Xu L, Liu H, Li Y. Graphdiyne and grephyne: from theoretical predictions to practical construction. *Chem Soc Rev* 2014;43:2572–86.

[20] Peng Q, Dearden AK, Crean J, Han L, Liu S, Wen X, et al. New materials graphyne, graphdiyne, graphone and graphene: review of properties, synthesis, and application in nanotechnology, Nanotechnology. *Sci Appl* 2014;7:1–29.

[21] Xu Z, Lv X, Li J, Chen J, Liu Q. A promising anode material for sodium-ion battery with high capacity and high diffusion ability: graphyne and graphdiyne. *RSC Adv* 2016;6:25594–600.

[22] Li Z, Smeu M, Rives A, Maraval V, Chauvin R, Ratner MA, et al. Towards graphyne molecular electronics. *Nat Comun* 2015;6:6321.

[23] Bhattacharay B, Sarkar U, Seriani N. Electronic properties of Hmo- and heterobilayer graphyne: the idea of a nanocapacitor. *J Phys Chem C* 2016;120:26579–87.

[24] Bartolomei M, Giorgi G. A novel nanoporous graphite base don graphynes: first-principles structure and carbon dioxide preferential physisorption. *ACS Appl Mater Interfaces* 2016;8:27996–8003.

[25] Li G, Li Y, Liu H, Guo Y, Li Y, Zhu D. Architecture of graphdiyne nanoscale films. *Chem Commun* 2010;46:3256–8.

[26] Klappenberger F, Zhang YQ, Björk J, Klyatskaya S, Rube M, Barth JV. On-surface synthesis of carbon-based scaffolds and nanomaterials using terminal alkynes. *Acc Chem Res* 2015;48:2140–50.

[27] Haley MM, Brand SC, Pak JJ. Carbon networks base don dehydrobenzoannulenes: synthesis of graphdiyne substructures. *Angew Chem Int Ed Engl* 1997;36:835–8.

[28] Diederich F. Carbon scaffolding: building acetylenic all- carbon and carbon-rich compounds. *Nature* 1994;369:199–206.

[29] Haley MM. Synthesis and properties of annulenic subunits of graphyne and graphdiyne nanoarchitectures. *Pure Appl Chem* 2008;80:519–32.

[30] Eickmeimer C, Junga H, Matzger AJ, Scherhag F, Shim M, Peter K, Volhardt C. 5,6,11,12,17,18-Hexadehydro-1,4,7,10,13,16-hexaethynyltribenzo[a, e, i]cyclo-dodecane: synthesis and CpCo-Catalyzed Cycloisomerization to the first superdelocalized oligophenylenes. *Angew Chem Int Ed Engl* 1997;36:2103–7.

[31] Enyashin AN, Ivanovskii AL. Graphene allotropes. *Phys Status Solid B* 2011;248:1879–83.

[32] Azizi E, Tehrani ZA, Jamshidi Z. Interactions of small gold Clusters, Au_n ($n=1-3$), with graphyne: theoretical investigation. *J Mol Graph Model* 2014;54:80–9.

[33] Lalitha M, Lakshmpathi S. Interface energetics of $[Emim]^+[X]^-$ and $[Bmim]^+[X]^-$ ($X=BF_4, Cl, PF_6, TFO, T_2N$) based ionic liquids on graphene, defective graphene, and graphyne surfaces. *J Mol Liq* 2017;236:124–34.

[34] Felegari Z, Hamedani S. Adsorption properties of the phosgene molecule on pristine graphyne, BN- and Si- doped graphynes: DFT study. *Results Phys* 2017;7:22626–31.

[35] Hosseil J, Bodaghi A, Soleymanabadi H. A DFT study on graphyne fluorination. *Russ J Phys Chem A* 2017;91:116–23.

[36] Ma SY, Zhang M, Sun LZ, Zhang KW. High-temperature behavior of monolayer graphyne and graphdiyne. *Carbon* 2016;99:547–55.

[37] Zhang YY, Pei QX, Wang CM. Mechanical properties of graphynes under tension: a

- molecular dynamics study. *Appl Phys Lett* 2012;101:081909–81911.
- [38] Ozmaian M, Fathizadeh A, Jalalvand M, Eftehadi MR, Mehdi S, Allaei Vaez. Diffusion and self-assembly of C₆₀ molecules on monolayer graphyne sheets. *Sci Rep* 2016;6:1–10.
- [39] Omidvar A, Mohajery A. Decorated graphyne and its boron nitride analogue as versatile nanomaterials for CO detection. *Mol Phys* 2015;113:3900–8.
- [40] Yun J, Zhang Z, Yan J, Zhao W, Xu M. First-principle study of B or Al-doping effect on the structural, electronic structure and magnetic properties of γ -graphyne. *Comput Mater Sci* 2015;108:147–52.
- [41] Liu J, Xin Z, Yan X, Li H, Structural MYu. phononic and electronic properties of g-doped γ -graphynes: a first-principle study. *Solid State Commun* 2017;258:38–44.
- [42] Liang B, Bai H, Huang Y. Theoretical investigation on electronic properties and carrier mobilities of BN substituted graphyne nanoribbons. *Comput Theor Chem* 2017;1115:261–9.
- [43] Asadpour M, Malakpour S, Faghihnasiri M, Taghipour B. Mechanical properties of two-dimensional graphyne sheet, analogous system of BN sheet and graphyne-like BN sheet. *Solid State Commun* 2015;212:46–52.
- [44] Ruiz-Puigdollers A, Gamallo P. DFT study of the role of N- and B- doping on structural, elastic and electronic properties of α -, β - and γ -graphyne. *Carbon* 2017;114:301–10.
- [45] Bhattacharya B, Singh NB, Sarkar U. Pristine and BN doped graphyne derivatives for UV light protection. *Int J Quantum Chem* 2015;115:820–9.
- [46] Bhattacharya B, Sarkar U. The effect of boron and nitrogen doping in electronic, magnetic, and optical properties of graphyne. *J Phys Chem C* 2016;120:26793–806.
- [47] Kang B, Lee JY. Graphynes as promising cathode material of fuel cell: improvement of oxygen reduction efficiency. *J Phys Chem C* 2014;118:12035–40.
- [48] Cortés-Arriagada D. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons onto graphyne: comparisons with grapheme. *Int J Quantum Chem* 2017;117:1–7.
- [49] Chen X, Qiao Q, An L, Xia D. Why do boron and nitrogen doped α - and γ -graphyne exhibit different oxygen reduction mechanism? A first-principles study. *J Phys Chem C* 2015;119:11493–8.
- [50] Ma SY, Zhang CX, He J, Zhou P, Zhang KW, He C, et al. Stable configurations and electronic structures of hydrogenated graphyne. *Comput Mater Sci* 2014;91:274–8.
- [51] Ahmadi A, Faghihnasiri M, Ghorbani Shiraz H, Sabeti M. Mechanical properties of graphyne and its analogous decorated with Na and Pt. *Superlattices Microstruct* 2017;101:602–8.
- [52] Peyghan AA, Rastegar Somayeh F, Hadipour NL. DFT study of NH₃ adsorption on pristine, Ni- and Si-doped graphynes. *Physics Lett A* 2014;378:2184–90.
- [53] Ma DW, Li T, Wang Q, Yang G, He C, Ma B, et al. Graphyne as a promising substrate for the noble-metal single-atom catalysts. *Carbon* 2015;95:756–65.
- [54] Kim S, Puigdollers AR, Gamallo P, Viñes F, Lee JY. Functionalization of γ -graphyne by transition metal adatoms. *Carbon* 2017;120:63–70.
- [55] Yadav S, Tam J, Singh CV. A first principle study of hydrogen storage on lithium decorated two dimensional carbon allotropes. *Int J Hydrogen Energy* 2015;40:6128–36.
- [56] Bhattacharya B, Sarkar U, Seriani N. Electronic properties of Homo- and Heterobilayer graphyne: the idea of a nanocapacitor. *J Phys Chem C* 2016;120:26579–87.
- [57] Jafari M, Asadpour M, Majelan NA, Faghihnasiri M. Effect of boron and nitrogen doping on electro-optical properties of armchair and zigzag graphyne nanoribbons. *Comput Mater Sci* 2014;82:391–1298.
- [58] Majidi R, Karami AR. Electronic properties of B- and N- doped graphyne nanotubes. *Comput Mater Sci* 2015;97:227–30.
- [59] Mohajeri A, Shahsavari A. Tailoring the optoelectronic properties of graphyne and graphdiyne: nitrogen/sulfur dual doping versus oxygen containing functional groups. *J Mater Sci* 2017;52:5366–79.
- [60] Hou X, Xie Z, Li C, Li G, Chen Z. Study of electronic structure, thermal conductivity, elastic and optical properties of α , β , γ -graphyne. *Materials* 2018;11:188.
- [61] Lu R, Rao D, Meng Z, Zhang X, Xu G, Liu Y, et al. Boron-substituted graphyne as a versatile material with high storage capacities of Li and H₂: a multiscale theoretical study. *PCCP* 2013;15:16120–6.
- [62] Parr RG, Yang W. *Density-functional theory of atoms and molecules*. Oxford: Oxford University Press; 1989. p. 127–36.
- [63] Giannozzi P, Baroni S, Bonini N, Calandra M, Car R, Cavazzoni C, et al. Quantum ESPRESSO: a modular and opensource software project for quantum simulations of materials. More details at *J Phys: Condens Matter* 2009;21:395502–19 <http://www.quantum-espresso.org/quote>.
- [64] Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple.
- [65] Grimme S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *J. Comp. Chem.* 2006;27:1787–99.
- [66] Methfessel M, Paxton AT. High-Precision Sampling for Brillouin-Zone Integration in Metals. *Phys. Rev. B* 1989;40:3616–21.
- [67] Garcia AG, Baltazar SE, Romero Castro AH, Robles JFP, Rubio A. Influence of S and P doping in a graphene sheet. *J Comput Theor Nanosci* 2008;5:2221–9.
- [68] Löwdin Per-Olov. On the Non-orthogonality problem connected with the use of atomic wave functions in the theory of molecules and crystals. *J Chem Phys* 1950;18:365.
- [69] Ghosh SK, Berkowitz M. A classical fluid-like approach to the densityfunctional formalism of many-electron systems. *J Chem Phys* 1985;83:2976–83.
- [70] Berkowitz Ghosh SK, Parr RG. On the concept of local hardness in chemistry. *J Am Chem Soc* 1985;107:6811–4.
- [71] Levine Iran N. *Quantum chemistry*. 6th ed. Prentice-Hall Of Indiana Pvt Limited; 2009.
- [72] Henkelman G, Jónsson H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. *J Chem Phys* 2000;113:9901–4.
- [73] Zhang L, Wu H. Metal decorated graphyne and its boron nitride analog as verdatile materials for energy storage: Providing reference for lithium-ion battery of wireless sensor nodes. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41:17471–83.
- [74] Ruiz Puigdollers A, Alonso G, Gamallo A. First-principles study of structural, elastic and electronic properties of α -, β - and γ -graphyne. *Carbon* 2016;96:879–87.
- [75] Chen Z, Vorobyeva E, Mitchell S, Fako E, Ortuño MA, López N-, et al. A heterogeneous single-atom palladium catalyst surpassing homogeneous system for Suzuki coupling. *Nat Nanotechnol* 2018.
- [76] Cui X, Li H, Wang Y, Hu Y, Hua L, Li H, et al. Room-temperature methane conversion by graphene-confined single iron atoms. *Chem* 2018;4:1–9.
- [77] Teng H, Hsieh C. Activation energy for oxygen chemisorption on carbon at low temperatures. *Ind Eng Chem Res* 1999;38:292–7.
- [78] Mejía-Mendoza LM, Valdez-Gonzalez M, Jesús Muñoz U, Santiago AK, Cuentas-Gallegos M Robles. A theoretical approach to the nanoporous phase diagram of carbón. *Carbon* 2017;120:233–43.