



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

FUNCIONALIZACIÓN DE MONOCAPA
DE GRAFENO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICO

PRESENTA:

OMAR EVERARDO ARROYO MIRANDA

TUTORA:

DRA. ANA CECILIA NOGUEZ GARRIDO

CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX, MÉXICO, 2021





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

*Prefiero que esté todo por hacer a tener que
aceptarlo todo como una herencia inmutable*

Curzio Malaparte

Agradecimientos

Agradezco a mis padres y hermana por su cariño infinito, el apoyo incondicional y confianza para llegar hasta aquí.

A la familia que está y a los que ya no se encuentran entre nosotros.

A los amigos de prepa 5, de CU, de Sr. Novel y de la vida por aliviarnos los días.

A la Doctora Cecilia Noguez por abrirme las puertas de la física y por el apoyo recibido en este trabajo.

Al Doctor Francisco Sánchez por las sugerencias y enseñanzas de ciencia y de la vida.

Al pequeño testarudo que creyó que no podía, pero un día salió a correr para darse cuenta que estaba vivo.

Y a mi perros Lino y Candy, que seguro no leerán este escrito, pero si lo encuentran se lo llevan de cena.

Resumen

En este trabajo se realiza un estudio de la adsorción de moléculas en una monocapa de grafeno mediante cálculos de teoría del funcional de la densidad, DFT por sus siglas en inglés, con el código de SIESTA. En la primera parte se realiza la descripción de las principales propiedades físicas del grafeno y de las moléculas usadas, además de las interacciones dipolo-dipolo presentes en los fenómenos de adsorción.

En la segunda parte, se muestra la metodología implementada que describe computacionalmente el grafeno en su estado aislado; se estudian sus propiedades estructurales tales como su constante de red y sus propiedades electrónicas (estructura de bandas y densidad de estados). En el caso de las moléculas, se construyen bases atómicas mediante el uso de un algoritmo *simplex*. Estas bases describen de mejor forma sus momentos dipolares y estructuras geométricas.

Finalmente, en la tercera parte del trabajo se presentan los cálculos de adsorción de moléculas en grafeno donde se obtiene que todas las energías de adsorción se encuentran en el rango de fisisorción (~ 0.5 eV) al comparar con datos experimentales y otros cálculos de DFT. En esta parte se presentan los desdoblamientos de bandas electrónicas de los sistemas grafeno-molécula, de los cuales se concluye que las moléculas con mayor momento dipolar distorsionan la estructura de bandas del grafeno. Por último, se obtiene una relación lineal entre la energía de adsorción y el nivel HOMO de las moléculas; concluyendo que conforme el orbital HOMO está más alejado (por debajo) del nivel de Fermi, la molécula tiene una energía menor de adsorción. Con lo anterior se establece una forma de caracterizar a las moléculas que son más reactivas en el grafeno.

Índice general

Agradecimientos	II
Resumen	III
1 Introducción	1
2 Marco teórico	6
§2.1 Grafeno puro	6
§2.1.1 Estructura cristalina	7
§2.1.2 Estructura electrónica	8
§2.2 Moléculas orgánicas y sus propiedades	13
§2.2.1 Grupos funcionales de la química orgánica	14
§2.2.2 Propiedades físico químicas de moléculas	16
§2.3 Adsorción de moléculas en Grafeno	22
3 Modelos computacionales de Grafeno y moléculas orgánicas	26
§3.1 Grafeno	26
§3.1.1 Celda primitiva	26
§3.1.2 Supercelda	30
§3.2 Moléculas	32
§3.2.1 Modificación de bases atómicas para obtención de momento dipolar eléctrico.	33
§3.2.2 Algoritmo <i>simplex</i> para optimización de bases	38
4 Adsorción de moléculas en Grafeno	41

§4.1 Energías de adsorción de moléculas en grafeno	43
§4.2 Corrección de superposición de bases (BSSE)	46
§4.3 Deformaciones del grafeno y moléculas	51
§4.4 Desdoblamiento de estructura de bandas y densidad de estados	56
§4.5 Relación entre nivel HOMO molecular y energía de adsorción	71
5 Conclusiones	72
Appendices	76
A Estructura electrónica de la Materia	76
§A.1 Hamiltoniano de muchos cuerpos	76
§A.1.1 Aproximación adiabática	77
§A.1.2 Aproximación de Hartree-Fock	80
§A.1.3 Aproximación de campo medio	80
§A.1.4 Potencial de intercambio	81
§A.2 Teoría del funcional de la densidad	83
§A.2.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn	83
§A.2.2 Ecuaciones de Kohn-Shan	84
§A.2.3 Funcionales de correlación e intercambio	88
§A.2.4 Bases atómicas	91
§A.2.5 Pseudopotenciales	94
B Desdoblamiento de bandas electrónicas	96
C DFT a través de SIESTA	98
D Distancias interatómicas y ángulos característicos de moléculas	100
Bibliografía	102

Capítulo 1

Introducción

El carbono es uno de los elementos más abundantes del universo, es materia prima en la formación de moléculas orgánicas que conforman a los seres vivos y representa un amplio espectro de compuestos químicos, cuya extensión es superior a los demás elementos de la tabla periódica.

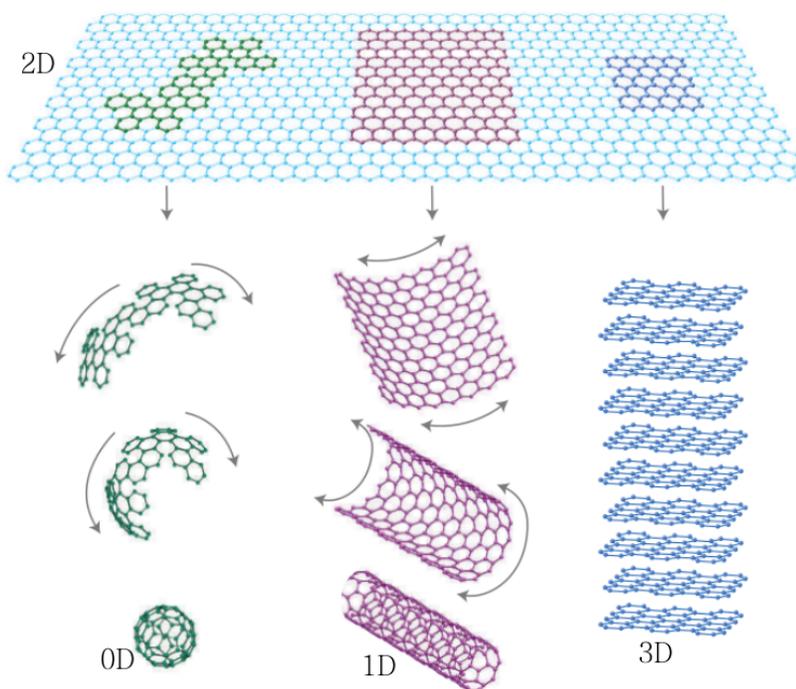


Figura 1.1: Materiales gráfiticos de carbono, en orden de dimensionalidad. El grafito que corresponde 3D, Grafeno 2D, Nanotubos 1D y Fullerenos 0D. Imagen tomada de la referencia [1].

En la naturaleza existen sistemas conformados en su totalidad por átomos de carbono; por ejemplo, respecto a estructuras cristalinas es común encontrarlas en forma de grafito y diamante. De ellas, sus propiedades físicas y químicas dependen de su arreglo atómico. En el caso de los alótropos de carbono de tipo grafito, como se observa en la figura 1.1, son encontrados desde 0D en el caso de los fullerenos, 1D con los nanotubos, 2D en el grafeno y 3D como el grafito convencional. Este último, es el alótropo de carbono más común en la naturaleza y desde la antigüedad ha tenido diversos usos para el ser humano, desde lápices hasta materiales como lubricantes. Las estructuras de grafito consisten en planos equidistantes de átomos de carbono que forman estructuras hexagonales con enlaces covalentes y los planos son mantenidos juntos mediante fuerzas de van der Waals. Respecto al grafeno, es una red atómica bidimensional en forma de panal con un grosor atómico. Su nombre se debe a que el apilamiento de sus capas forma grafito y es considerado uno de los materiales más prominentes del siglo XXI desde su descubrimiento en 2004 por Geim y Novoselov [2], quienes en la universidad de Manchester lo obtuvieron mediante exfoliación mecánica. En la figura 1.2. se muestra una imagen tomada con la técnica de microscopía de efecto túnel [3], STM por sus siglas en inglés, donde se visualiza su estructura tipo panal.

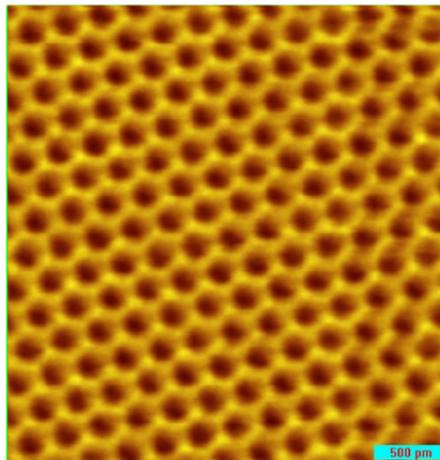


Figura 1.2: Técnica STM en grafeno con una resolución de $500 \mu\text{m}$. Imagen extraída de la referencia [3].

El grafeno posee propiedades electrónicas inigualables debido a que presenta una hi-

bridización orbital del tipo sp^2 [4]. Tal hibridización lo hace un material con alta dureza y prácticamente impermeable a cualquier molécula debido al empaquetamiento de la red cristalina [1].

En relación a los fenómenos de transporte; presenta una alta conductividad electrónica, la cual se debe a que los portadores de carga se comportan como fermiones sin masa de acuerdo a su estructura de bandas [5]. Esta se caracteriza por su comportamiento lineal en un punto de alta simetría, además de que no presenta una brecha prohibida entre la banda de valencia y conducción lo que define al grafeno como un semimetal.

La manipulación de los portadores de carga en cualquier semiconductor se basa en la excitación de la brecha prohibida de su estructura de bandas mediante un potencial externo, siendo la técnica utilizada en la electrónica moderna. Sin embargo, esta tecnología se encuentra limitada al uso del silicio o germanio debido principalmente a las dimensiones de los transistores ($12nm$) que presentan problemas como la disipación de calor que genera rompimiento en los enlaces [6] y por otro lado, el dopaje de los transistores depende del número de impurezas y su localización, dificultando su producción en masa.

Se especula que el grafeno ayudará a resolver las problemáticas anteriores debido a su alta conductividad térmica [7]. Sin embargo dado que es un semimetal, hace imposible en primera instancia su uso en la electrónica. Desde los primeros estudios sobre el grafeno se logró funcionalizarlo y modificar sus propiedades electrónicas con el fin de usarlo en la fabricación de transistores [8], ver figura 1.3.

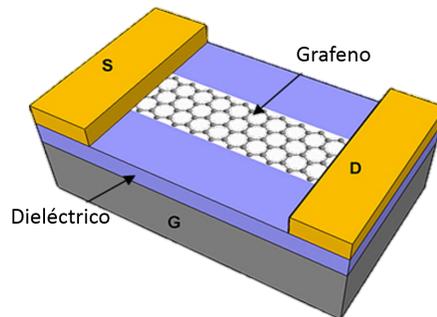


Figura 1.3: Esquema de un transistor de placas paralelas basado en grafeno. Imagen extraída de referencia [3].

Se ha logrado funcionalizar al grafeno mediante métodos como el dopaje electrostático, que consiste en incrementar su densidad de carga sometiendo al grafeno a un potencial externo [9] y el dopaje químico debido a la adsorción de moléculas en grafeno [10], lo cual permite la modificación de la estructura electrónica del material. La funcionalización del grafeno, además de tener potenciales aplicaciones en la creación de dispositivos electrónicos, se ha propuesto como biosensor para detectar enfermedades [11], como suministro de medicamentos a escala nanométrica dada su alta biocompatibilidad [12] como se muestra en la figura 1.4. Por otro lado, la interacción de sus electrones de Dirac con radiación electromagnética hace posible diversas aplicaciones en dispositivos ópticos como fotodetectores y celdas fotovoltaicas [13].

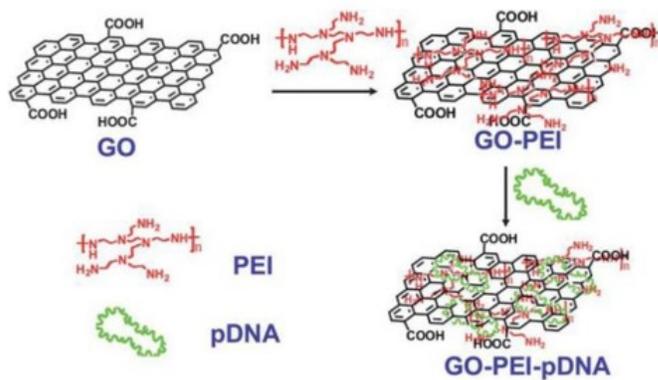


Figura 1.4: Administración de genes (pDNA) mediante óxido de grafeno (GO) funcionalizado con polietilenimina ramificada (PEI) . Imagen extraída de [14]

Este trabajo tiene como propósito estudiar mediante cálculos de teoría del funcional de la densidad, DFT por sus siglas en inglés, la adsorción de moléculas sencillas de diversos grupos funcionales de la química orgánica en una monocapa de grafeno y con ello observar las posibles modificaciones de las propiedades electrónicas del material. Este tipo de cálculos han sido implementados previamente en moléculas como la piridina [15] o los grupos fenol y metil [16]. Sin embargo, esta tesis tiene la finalidad de extender el conjunto de grupos funcionales usados en la adsorción y observar la dependencia de propiedades físicas de las moléculas en el proceso de adsorción como lo es momento dipolar.

En el capítulo II, de marco teórico, se presentan las propiedades estructurales del gra-

feno con un enfoque en su forma geométrica y sus propiedades electrónicas tales como su estructura de bandas y densidad de estados. Además, se presentan las moléculas usadas para este estudio describiendo algunas propiedades estructurales y electrónicas como su momento dipolar. Finalmente, se muestran los fenómenos físicos presentes en la adsorción de moléculas en grafeno como lo es la interacción de van der Waals en sistemas grafeno-molécula. En el capítulo III, se presenta la metodología implementada con la paquetería SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) para reproducir una monocapa de grafeno. El procedimiento de optimización de bases atómicas mediante la modificación de radios de corte y tamaño de las bases con el fin de reproducir el momento dipolar de las moléculas, además de una extensión de SIESTA para optimización de bases mediante el uso de un algoritmo *simplex*.

Posteriormente, en el capítulo IV, se presentan los resultados obtenidos de las simulaciones computacionales realizadas de la adsorción de moléculas en grafeno. Se presenta la corrección de superposición de bases, BSSE por sus siglas en inglés, para obtener energías de adsorción dentro del rango de adsorción física. Además, se muestran los desdoblamientos de estructuras de bandas electrónicas donde se exploran las proyecciones de las bandas de la supercelda del grafeno en la celda primitiva, los cuales son implementados por primera vez en un estudio de adsorción molecular en grafeno. Finalmente se muestra la relación lineal entre la diferencia del nivel HOMO de las moléculas y el nivel de Fermi con la energía de adsorción.

Por último, se incluye un anexo donde se describe la teoría de estructura electrónica de la materia haciendo uso de la descripción con DFT. Y tres apartados que explican como realizar el desdoblamiento de bandas, la forma en la que SIESTA usa DFT para hacer cálculos de estructura electrónica y las geometrías de las moléculas relajadas con SIESTA en su estado aislado.

Capítulo 2

Marco teórico

2.1. Grafeno puro

La composición química del grafeno puro, al ser obtenida del grafito, está formada por átomos de carbono. Cada átomo tiene seis electrones y de estos cuatro son valencia. El carbono tiene la configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^2$ donde los estados $2s$ y $2p$ forman la hibridación sp^2 . Este nuevo estado está alineado en el plano del grafeno y es responsable del enlace atómico entre carbonos vecinos. Por otro lado, los orbitales p_z restantes se encuentran perpendiculares al plano, como se muestra en la figura 2.1, e intervienen en las interacciones de van der Waals.

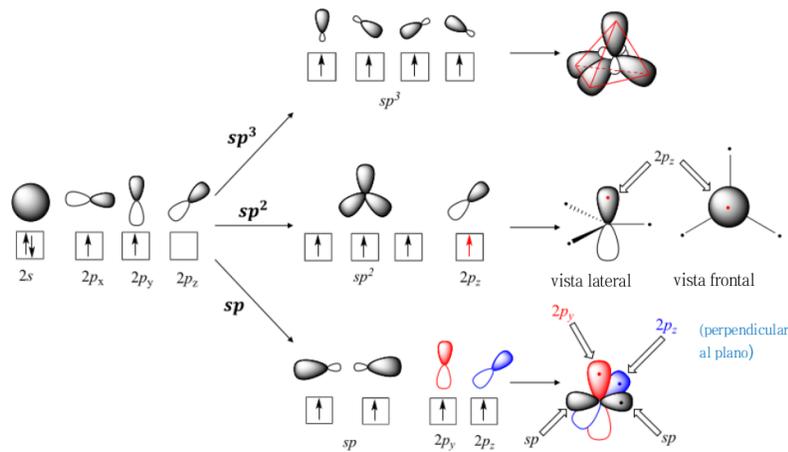


Figura 2.1: Estructura geométrica de los orbitales que forman las distintas hibridaciones presentes en materiales de carbono. Imagen extraída de referencia [17].

2.1.1. Estructura cristalina

El grafeno está formado por átomos de carbono en un arreglo hexagonal. Es descrito por la composición de dos subredes triangulares A y B , como se muestra en la figura 2.2(a). Los vectores de traslación primitivos son:

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2} (3, \sqrt{3}), \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2} (3, -\sqrt{3}). \quad (2.1)$$

Siendo $a = 2.46 \text{ \AA}$ el parámetro de red. La base atómica corresponde a $\mathbf{R}_1 = (0, 0)$ y $\mathbf{R}_2 = \frac{a}{2}(1, \sqrt{3})$ que forman la celda unitaria, obteniendo así la red cristalina. Cualquier posición atómica se define como $\mathbf{r}^i = \mathbf{R}_i + n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2$, siendo n_1 y n_2 números enteros e $i = 1, 2$, de donde se obtienen las posiciones de los primeros vecinos $\delta_{1,2,3}$ de los átomos de la base, figura 2.2(a).

Por otro lado, de acuerdo a las reglas para obtener el espacio recíproco [18], los vectores de la red recíproca son:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{3}, \frac{1}{\sqrt{3}} \right), \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{3}, -\frac{1}{\sqrt{3}} \right). \quad (2.2)$$

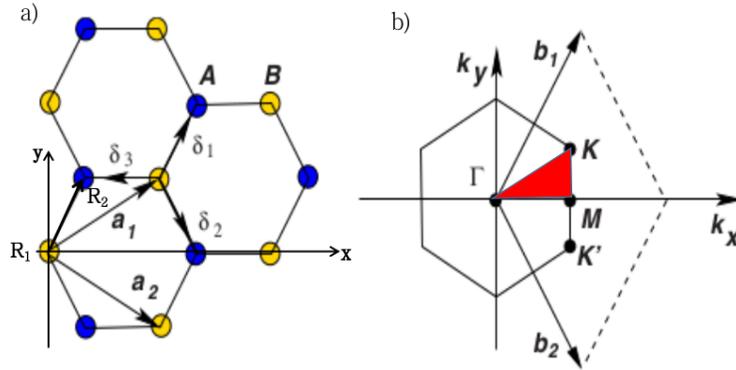


Figura 2.2: (a) Espacio real del grafeno formado por dos subredes triangulares A y B , vectores de traslación $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2)$, la base atómica $(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)$, $(\delta_1, \delta_2, \delta_3)$ son las posiciones de primeros vecinos a los átomos de la base. (b) Red recíproca del Grafeno, vectores de traslación $(\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2)$, Los puntos de Dirac en posiciones no equivalentes $(\mathbf{K}, \mathbf{K}')$ y los puntos de alta simetría $(\mathbf{\Gamma}, \mathbf{M})$ en la zona irreducible de Brillouin descrita en color rojo. Imagen basada de la referencia [19].

En el hexágono de la figura 2.2(b) se muestra la primer zona de Brillouin que corresponde a la celda primitiva del espacio recíproco y en color rojo se muestra la zona irreducible de Brillouin, la cual debido a las propiedades periódicas y de simetría del material es suficiente para hacer una descripción de las propiedades físicas.

Esta zona es caracterizada por el punto de alta simetría \mathbf{K} (y su equivalente \mathbf{K}') llamado punto de Dirac, que es el lugar donde la banda de valencia y conducción confluyen. Sus posiciones en el espacio recíproco se definen:

$$\mathbf{K} = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right), \quad \mathbf{K}' = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right), \quad (2.3)$$

y los puntos de alta simetría \mathbf{M} y $\mathbf{\Gamma}$

$$\mathbf{M} = \left(\frac{2\pi}{3a}, 0 \right), \quad \mathbf{\Gamma} = (0, 0). \quad (2.4)$$

2.1.2. Estructura electrónica

El grafeno está compuesto de electrones y núcleos, entonces la forma más general del Hamiltoniano que lo describe es mediante la interacción electrostática de sus componentes:

$$\begin{aligned} H = & - \sum_{I=1}^P \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{I=1}^P \sum_{J \neq I}^P \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - e^2 \sum_{I=1}^P \sum_{i=1}^N \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|}. \end{aligned} \quad (2.5)$$

Los dos primeros términos corresponden a la energía cinética de P núcleos de masa M_I y N electrones con masa m los cuales tienen carga eléctrica eZ y e respectivamente, mientras que los términos de potencial Coulombiano corresponderán a las interacciones núcleo-núcleo, electrón-electrón y electrón-núcleo. Existen diversas formas de abordar el problema tan complejo de resolver la ecuación de Schrödinger para el Hamiltoniano anterior ya que representa un problema de muchos cuerpos.

Una de las estrategias corresponde en aplicar el modelo de *Tight Binding* [20], el cual considera una aproximación de funciones de onda basada en combinaciones lineales de

orbitales atómicos, de donde mediante una ecuación secular se obtiene la dispersión de energía. La funcionalidad del método depende de la cantidad de orbitales que se usen, además de las interacciones que se tomen en cuenta considerando primeros, segundos o vecinos de orden superior aunque esto implica un costo computacional alto.

Otra forma de resolver el problema es hacer uso del formalismo de la teoría del funcional de la densidad, DFT por sus siglas en inglés [21], el cual es un método variacional donde el funcional de la energía es minimizado respecto a la densidad electrónica, obteniendo el sistema de ecuaciones de Khon y Sham (apéndice A) que contiene una ecuación de tipo Schrödinger:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right] [n]\phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\phi_i(\mathbf{r}). \quad (2.6)$$

Este Hamiltoniano es un funcional de la densidad electrónica que contiene el término de energía cinética electrónica, un potencial electrostático nuclear (V_n), el potencial de Hartree (V_H) y el potencial de intercambio y correlación (V_{xc}). Este último corresponde al término que se necesita agregar al potencial externo para que el sistema de electrones que no interactúan tenga la misma densidad electrónica que bajo la interacción electrónica. La dificultad de resolver las ecuaciones de Khon y Sham radica en la forma de V_{xc} pues existen diversas aproximaciones que dependerán del sistema que se estudie. En este trabajo se implementará DFT para todos los cálculos de estructura electrónica.

En la figura 2.3 se muestra la estructura de bandas electrónicas a lo largo de los puntos de alta simetría de la zona irreducible de Brillouin (Γ -K-M- Γ), usando DFT dentro de la aproximación de potencial de intercambio y correlación de van der Waals (VDW) con la aproximación de KBM [22], y una base extendida del carbono con orbitales difusos.

La estructura de bandas muestra la dispersión lineal cerca del punto \mathbf{K} , donde la energía del punto de Dirac coincide con el nivel de Fermi. La banda de conducción, por arriba del nivel de Fermi, se conoce como (π^* -antienlace) mientras que la banda de valencia se llama (π -enlace).

La forma lineal que presenta la estructura de bandas cerca del nivel de Fermi tiene como

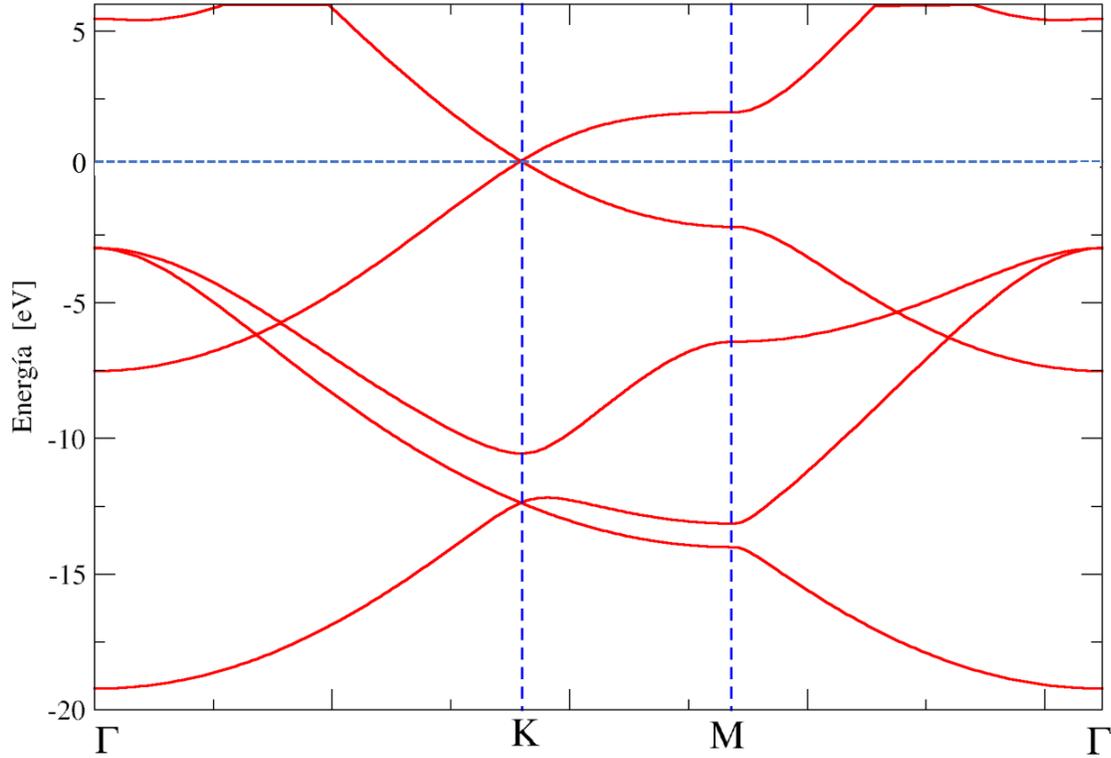


Figura 2.3: Estructura de bandas del Grafeno con el nivel de Fermi recorrido al cero. Obtenida con DFT mediante el código de SIESTA usando la aproximación del potencial de intercambio y correlación de VDW con la parametrización de KBM.

consecuencia que los electrones de valencia se comporten como partículas relativistas pues tienen una masa efectiva, $m^* = 0$, al relacionarse con la primer derivada de la energía respecto a los vectores de onda de la red recíproca mediante la expresión [23]:

$$m^* = \hbar k \left(\frac{dE}{dk} \right)^{-1}. \quad (2.7)$$

\hbar es la constante de Planck, E la energía y k el vector en el espacio recíproco. Estas nuevas partículas se llaman Fermiones de Dirac, los cuales tienen una velocidad de Fermi ($v_F = k_F/m^*$) característica de $10^6 m/s$ [19]. Dicho lo anterior, el grafeno es considerado

un excelente conductor eléctrico debido a su alta movilidad electrónica como se muestra a continuación.

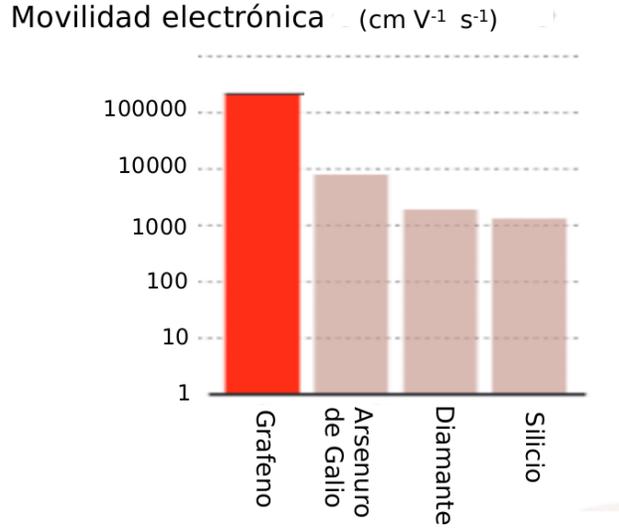


Figura 2.4: Movilidad electrónica del grafeno en unidades de (cm V⁻¹s⁻¹), un orden de magnitud por encima del arsenuro de galio y dos por encima del diamante y silicio. Imagen basada de la referencia [24].

La densidad de estados electrónica (DOS) como función de la energía E , es calculada a partir de la estructura de bandas usando los vectores de onda k de la primer zona de Brillouin mediante la expresión [25].

$$DOS(E) = \frac{1}{N_k} \sum_k \frac{e^{-\frac{(E-E_k^\lambda)^2}{2\sigma^2}}}{\sqrt{2\pi\sigma^2}}. \quad (2.8)$$

N_k es el número total de vectores en la primera zona de Brillouin y se realiza la suma bajo una distribución gaussiana. E_k^λ corresponde a la energía de la banda λ en el estado k y el factor σ que corresponde al ancho de la distribución.

El grafeno es un semimetal pues no tiene una brecha de energía en la estructura de bandas, además se diferencia de un metal ya que este tiene estados en el nivel de Fermi pues en este caso sus bandas están parcialmente ocupadas.

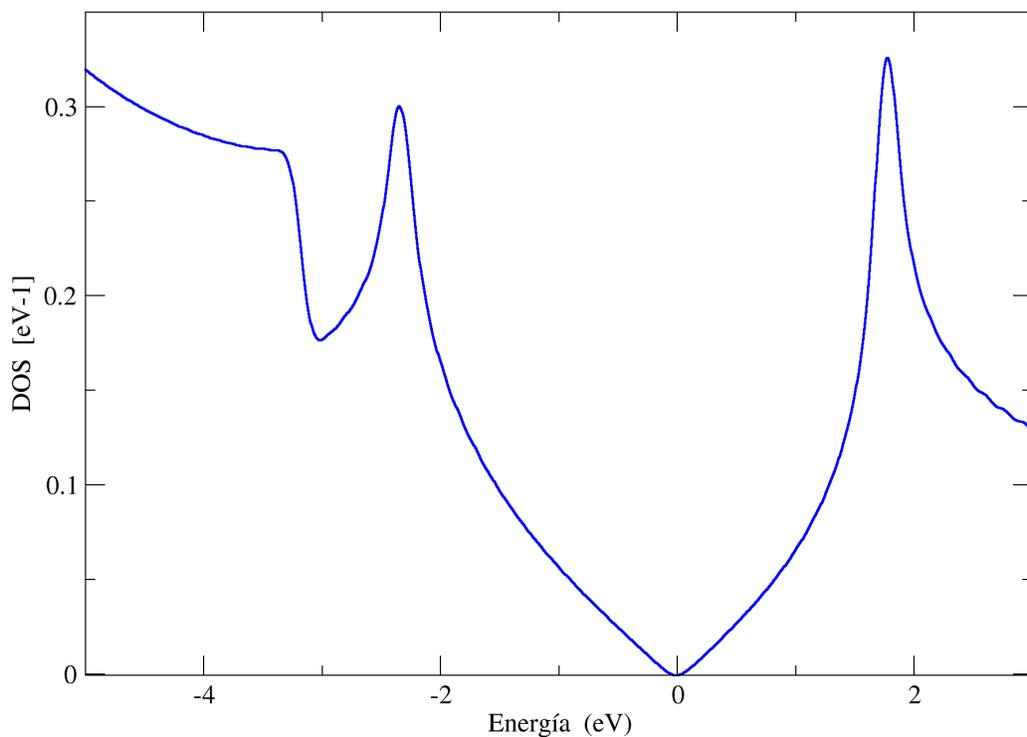


Figura 2.5: Densidad de Estados total recorrida al nivel de Fermi del Grafeno obtenida con DFT mediante la paquetería SIESTA, usando un mallado de puntos k del espacio recíproco de $31 \times 31 \times 1$ para realizar una descripción de la PZB y un ancho de banda de la gaussiana de 0.001.

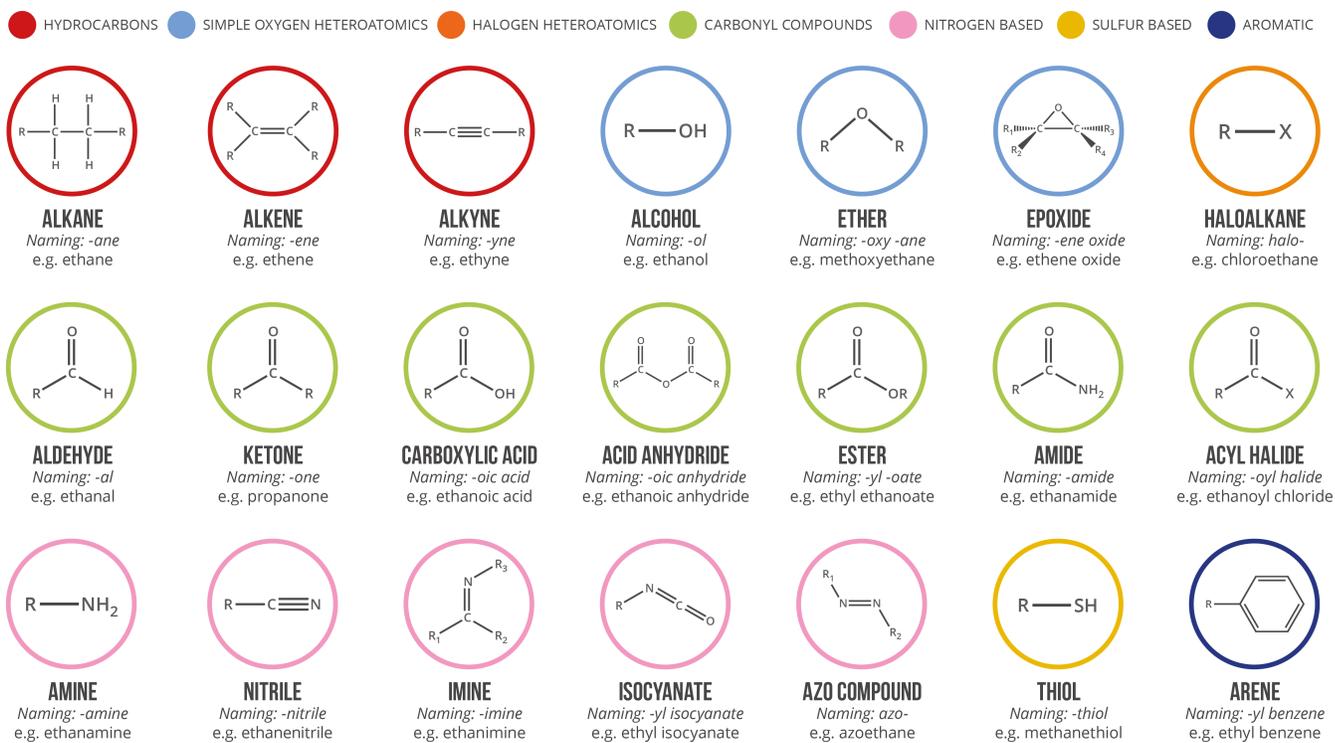
Estas propiedades del grafeno en su estado aislado son las que se pueden modificar mediante la adsorción de moléculas orgánicas. En la siguiente sección se mencionan propiedades físicas y químicas de moléculas de distintos grupos funcionales de la química orgánica como lo son su electronegatividad y su momento dipolar eléctrico, pues se espera que estas propiedades sean fundamentales en el entendimiento de la adsorción molecular en grafeno.

2.2. Moléculas orgánicas y sus propiedades

Si dos o más átomos de carbono están unidos por enlaces covalentes forman una cadena carbonada que puede estar unida a un conjunto de átomos de otra especie química y se forman los grupos funcionales. Estos son responsables de la reactividad de moléculas y se dividen de acuerdo a sus propiedades físicas y químicas como se muestra en la figura 2.6.

FUNCTIONAL GROUPS IN ORGANIC CHEMISTRY

FUNCTIONAL GROUPS ARE GROUPS OF ATOMS IN ORGANIC MOLECULES THAT ARE RESPONSIBLE FOR THE CHARACTERISTIC CHEMICAL REACTIONS OF THOSE MOLECULES. IN THE GENERAL FORMULAE BELOW, 'R' REPRESENTS A HYDROCARBON GROUP OR HYDROGEN, AND 'X' REPRESENTS ANY HALOGEN ATOM.



© COMPOUND INTEREST 2014 - WWW.COMPOUNDCHEM.COM
Shared under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives licence.



Figura 2.6: Grupos funcionales de la química orgánica. Imagen extraída de la referencia [26].

2.2.1. Grupos funcionales de la química orgánica

En el primer grupo funcional encerrado en color rojo de la figura 2.6. se tienen los **hidrocarburos**. Sus moléculas están plenamente compuestas por átomos de carbono e hidrógeno unidos por enlaces covalentes, este tipo de enlace se refiere a dos átomos que comparten electrones del último nivel de ocupación [17]. Estos compuestos son de importancia pues se utilizan en combustibles, producción de plásticos y fibras de diferentes clases [27]. Se clasifican por el tipo de enlace que presentan en su cadena que son: *alcanos*, *alquenos* y *alquinos*.

Los *alcanos* son compuestos saturados, es decir, que la cadena hidrocarbonada presenta enlaces covalentes sencillos. Ejemplos de este tipo de cadenas son el metano, etano, propano, butano, etc. Por otro lado, los *alquenos* y *alquinos* son hidrocarburos que contienen enlaces dobles y triples en sus cadenas respectivamente, siendo llamados hidrocarburos insaturados como son el etino, eteno, etc.

En color azul, se muestran los compuestos heteroaromáticos, de donde se deriva el grupo de los **alcoholes**. Este corresponde a compuestos derivados del agua (H-OH), donde un hidrógeno es sustituido por un carbono o puede provenir de un alcano (C-H), pues H es reemplazado por el grupo *OH*. Razón por la cual los alcoholes presentan propiedades del agua, ya que es posible formar enlaces de hidrógeno. Por otro lado se tienen los grupos **éter** y **epóxido**. El primero corresponde a una sustitución de un carbono en el *H* del grupo (OH) de un alcohol, siendo sus propiedades completamente distintas a las de los alcoholes pues no forman puentes de hidrógeno. Mientras que el grupo de los epóxidos es un éter cíclico formado por un átomo de oxígeno unido a dos átomos de carbono mediante un enlace covalente.

El tercer grupo, de los **halogenuros**, recibe el nombre por la familia de elementos que los compone (halógenos) que corresponde al flúor (*F*), cloro (*Cl*), bromo (*Br*) y yodo (*I*). Forman el grupo al unirse con otro elemento o grupo funcional que es menos electronegativo que el halógeno. Se ejemplifica con el yodometano, al unir el grupo funcional

alcano (metano) con yodo. Estos componentes usualmente son empleados como solventes, plaguicidas o agentes fumigantes.

Los compuestos carbonilos, en color verde, se caracterizan por tener el grupo (CHO). Primero, el grupo **aldehído** se distingue por poseer una doble unión del carbonilo en parte covalente y otra iónica pues el grupo está polarizado, además el grupo está unido por lo menos a un átomo de hidrógeno. El grupo **cetona** se caracteriza por tener dos carbonos unidos al grupo carbonilo como se muestra en la figura 2.6. Siendo estos dos grupos funcionales los básicos de los compuestos basados en los carbonilos como se observa de los grupos *ácidos carboxílicos*, *ácido anhídridos*, *éster*, *amida* y los *haluros de ácido*.

Por otro lado, en color rosa se tienen los compuestos de base nitrogenada siendo el grupo **amina** el más sencillo de ellos. Es un derivado del amoníaco pues se sustituyen uno o más hidrógenos de esta molécula por otro grupo funcional o radical. Estos compuestos son importantes pues presentan una polaridad química alta.

Finalmente, el grupo **tiol** representa a compuestos que tienen azufre e hidrógeno (SH). Este grupo es análogo al del alcohol (OH) por lo cual comparten ciertas propiedades de enlaces químicos similares, debido a que el oxígeno y el azufre pertenecen al mismo grupo en la tabla periódica pues tienen seis electrones de valencia.

Estos grupos funcionales son descritos mediante sus propiedades de reactividad química como su dureza y blandura química, las cuales se entienden por la facilidad de donar o recibir electrones. Estas propiedades se definen en términos del orbital ocupado de máxima energía (HOMO por sus siglas en inglés) y el orbital desocupado de más baja energía (LUMO por sus siglas en inglés) [17]. Sin embargo, bajo la aproximación de DFT que solo considera el estado base de los sistemas, estas propiedades presentan variaciones entre los valores obtenidos experimentalmente y de simulaciones computacionales [28].

En la siguiente sección se realiza la descripción de las propiedades físicas, como el

momento dipolar, de algunas moléculas de los grupos funcionales descritos anteriormente. Pues en procesos de adsorción molecular en grafeno se ha observado que es de especial de interés las interacciones dipolo-dipolo entre la molécula y la superficie.

2.2.2. Propiedades físico químicas de moléculas

Una molécula es un conjunto de átomos que se encuentran usualmente unidos mediante enlaces del tipo covalente o iónico. Cuando se habla de este tipo de enlaces, se tienen átomos con distinta *electronegatividad* la cual se define como la capacidad de un átomo para atraer electrones [29].

El resultado de la interacción de dos o más átomos con distinta electronegatividad es conocido como enlace dipolar. Dependiendo de la localización de los enlaces y de su geometría, las moléculas tendrán una polaridad química neta, es decir, que las cargas eléctricas positiva y negativa en la molécula se encuentran localizadas en una región específica y separadas una distancia. Esto es conocido como dipolo eléctrico que a continuación se describe.

Momento dipolar eléctrico

Dos cargas eléctricas de signo opuesto $q_1 = +q$ y $q_2 = -q$, forman un dipolo eléctrico (figura 2.7a)

$$\mu = q(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) = q\mathbf{r}, \quad (2.9)$$

donde \mathbf{r}_1 y \mathbf{r}_2 son las posiciones de las cargas. Para una distribución continua de cargas (figura 2.7b) el dipolo se define como $\mu = e \int \rho(\mathbf{r})\mathbf{r}d\mathbf{r}$ donde ρ es la densidad de la distribución de carga que se integra en todas sus contribuciones $d\mathbf{r}$ y e es la carga del electrón.

El momento dipolar de una molécula es la suma de las contribuciones de carga positiva del núcleo y la carga de la distribución electrónica, esto es su polaridad. Como convención, el momento dipolar apunta del centro de la distribución de carga negativa a la carga positiva y si estos dos centros no coinciden se dice que la molécula tiene un dipolo eléctrico permanente. Así que las moléculas que presentan un momento dipolar eléctrico permanente son llamadas *polares* y las que tienen un momento dipolar nulo se conocen como *no polares*.

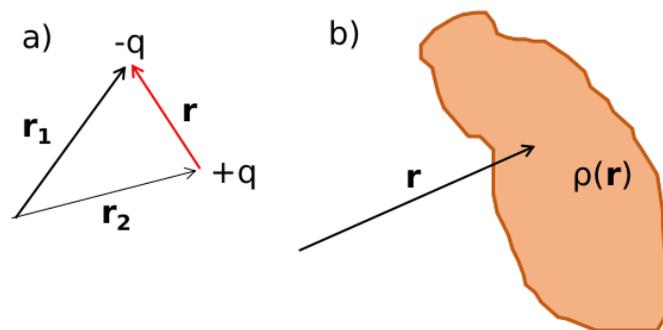


Figura 2.7: Definición de momento dipolar eléctrico. (a) Dos cargas puntuales. (b) Distribución continua de cargas.

En el sistema internacional de medidas, la unidad de momento dipolar es (Coulomb \cdot metro). Las unidades resultan pequeñas entonces la unidad de Debye (D) es usualmente usada ($1D = 3.3356 \times 10^{-30} C \cdot m$). Dadas las propiedades eléctricas de las moléculas (momento dipolar), se llevan a cabo interacciones entre ellas como se comenta a continuación.

Interacciones intermoleculares

Las moléculas pueden interactuar con otras o con sistemas físicos mediante diversos tipos de fuerzas electrostáticas.

Estas fuerzas son las encargadas que las especies químicas se atraigan o se repelan y son las que definen las propiedades físicas de estos sistemas como son su estado de agregación, solubilidad, punto de fusión y ebullición, densidad, etc [29].

Primeramente, se tienen las interacciones del tipo *ión-ión* que corresponden a fuerzas electrostáticas entre las cargas de los iones descritas por la ley de Coulomb.

La interacción *ión-dipolo*, como su nombre lo dice, es la que ocurre entre una molécula polar y otra carga eléctrica. Mientras que la fuerza *ión-dipolo inducido* se refiere a la interacción que tiene un ión con una molécula no polar. El ión modifica la distribución de carga de la molécula produciendo un dipolo que cambia en el tiempo.

Las *Fuerzas Hidrofóbicas* se llevan a cabo entre moléculas que se encuentran dentro de un medio acuoso y se repelen con las moléculas de agua que tienen alta polaridad.

Finalmente, las *Fuerzas de van der Waals* se diferencian dependiendo de la distancia interatómica. A distancias cortas (0.07 nm), cuando la nube electrónica alrededor de una

molécula o átomo se traslapa con la región de densidad de otro, domina una repulsión de tipo Coulombiana (figura 2.8a). Si las distancias entre átomos son muy grandes como se muestra en la figura 2.8b las nubes electrónicas no interactúan, por tanto la fuerza es nula.

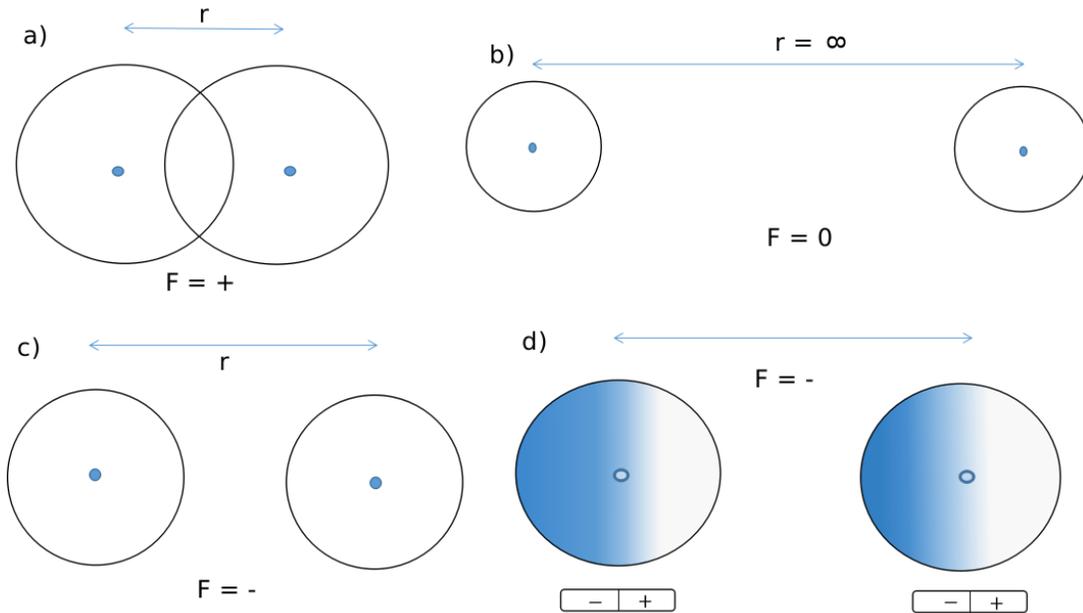


Figura 2.8: Interacción electrónica en orbitales ocupados. (a) A distancias pequeñas cuando las densidad electrónicas se traslapan existe una repulsión electrostática. (b) En distancias grandes, las moléculas o átomos no interactúan, así la fuerza es nula. (c) A distancias moderadas, los átomos no están suficientemente cerca para la repulsión, pero se atraen entre ellos por deformaciones en su densidad electrónica. (d) Polarización de los átomos provocada por su interacción electrostática que modifica la nube electrónica creando un momento dipolar.

El tercer tipo de fuerza de van der Waals corresponde a la atracción eléctrica que resulta de la interacción de los orbitales ocupados de los átomos que interactúan a distancias de unos cuantos nanómetros ($0.17nm$), figura 2.8c.

En 2.8d se muestra que el átomo de la izquierda tiene mayor acumulación de densidad electrónica del lado izquierdo, es decir, tiene un dipolo eléctrico. El lado positivo del dipolo atraerá carga negativa de otro átomo, induciendo en él un dipolo con la misma orientación. La energía que resulta de este tipo de interacción es conocida como de **London** por inducir dipolos instantáneos.

El potencial de van der Waals (PE) es la suma de las contribuciones de repulsión y atracción

respectivamente

$$PE = be^{ar} - \frac{d}{r^6}, \quad (2.10)$$

siendo r la distancia interatómica. Mientras a , b , y d son parámetros que se obtienen experimentalmente o con cálculos de *ab initio* [30] y dependen de la geometría del sistema que se estudie.

Las interacciones de van der Waals según diversos estudios previos [31], son participes en la adsorción molecular en grafeno debido a la presencia de orbitales p_z perpendiculares a la superficie del material que interactúan débilmente con los momentos dipolares de las moléculas.

La existencia de momentos dipolares está ampliamente relacionada con las propiedades estructurales de las moléculas. Sistemas con simetría de inversión como el benceno o el acetileno no son polares. Sin embargo, moléculas con poca simetría como el metanol presentan un momento dipolar permanente. Por otro lado, de acuerdo a su electronegatividad, grupos funcionales que se componen por oxígeno (O) como los carbonilos (aldehídos y cetonas), y los compuestos heteroaromáticos, tienen un momento dipolar mayor cuando las moléculas no presentan alta simetría. En el caso del grupo de los halogenuros, conforme va cambiando la familia, disminuye el valor de la electronegatividad, teniendo un valor para el yodo parecido al del carbono.

Moléculas cuya base es nitrogenada (aminas), son polares de acuerdo con la diferencia de electronegatividad que tienen, además que el grupo tiol que tiene átomos de azufre será de especial interés dado que también hay moléculas con momento dipolar permanente.

La dependencia del momento dipolar de una molécula respecto a su simetría y la diferencia entre las electronegatividades de los átomos que la componen se ejemplifica en la figura 2.9. Tomando como ejemplo a la acetona que es una molécula altamente polar debido a la diferencia de electronegatividad entre los átomos de H , C y O y su simetría.

Existe un amplio conjunto de moléculas, clasificadas por grupo funcional, que pueden

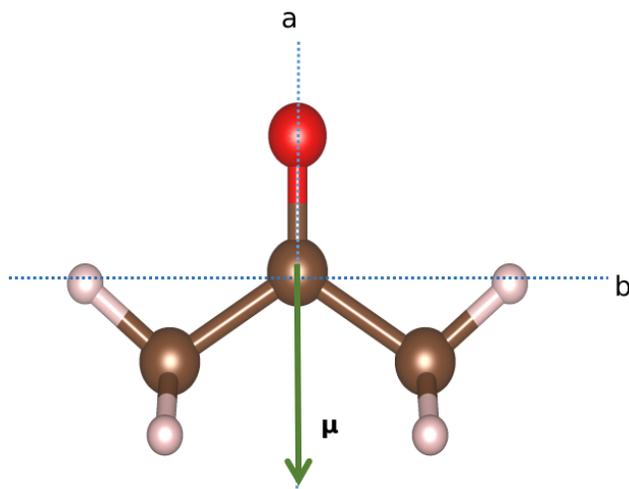


Figura 2.9: Modelo del momento dipolar de la acetona respecto a sus ejes de simetría a y b . En color rojo el átomo de oxígeno, en café el carbono y rosa el hidrógeno.

ser usadas con el fin de funcionalizar al grafeno. Se opta por incluir en el estudio moléculas de distintos grupos y con un momento dipolar diferente, con el fin entender la interacción entre ellas y el grafeno. Además de encontrar una posible dependencia de la composición química o del momento dipolar de las moléculas con el grafeno.

En la tabla 2.1 se muestran las moléculas empleadas en el estudio clasificadas por grupo funcional y su momento dipolar.

Tabla 2.1: Moléculas Orgánicas implementadas en el trabajo

<i>Grupo Funcional</i>	Molécula	Fórmula	Momento Dipolar ¹		Estructura ²
			Exp.	[D] [32]	
<i>alqueno</i>	eteno	C_2H_4	0.00		
<i>alquino</i>	etino	C_2H_2	0.00		
<i>cetona</i>	acetona	C_3H_6O	2.91		

<i>Grupo Funcional</i>	Molécula	Fórmula	Momento Dipolar ¹		Estructura ²
			Exp. [D]	[32]	
<i>aldehído</i>	etanal	CH_3CHO	2.70		
<i>epóxido</i>	óx de etileno	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	1.89		
<i>alcohol</i>	metanol	CH_3OH	1.70		
<i>amina + fenol</i>	anilina	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	1.59		
<i>halogenuros</i>	yodometano	CH_3I	1.62		
	clorometano	CH_3Cl	1.87		
	tiofeno	$\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$	0.55		

¹ La dirección del momento dipolar se muestra en la sección 4.3 del cuarto capítulo.

² Las distancias interatómicas y ángulos característicos de las moléculas relajadas se muestran en las tablas del anexo D. En color café se muestran los átomos de carbono, en rosa el hidrógeno, en rojo el oxígeno, en morado el yodo, en color verde el cloro, en amarillo el azufre y en azul el nitrógeno.

Las coordenadas (xyz) de las moléculas de la tabla anterior fueron extraídas de la referencia [32].

En el trabajo, se considera la anilina ya que tiene una estructura de benceno además de que contiene los grupos funcionales de amina y fenol. Por otro lado, se incluye al tiofeno por ser un compuesto que corresponde a un anillo aromático de cinco átomos de carbono [29], y debido a esta propiedad presenta una alta reactividad a pesar de tener un momento dipolar pequeño, por lo que se presume que puede ser reactivo con el grafeno.

Ahora que se han descrito las principales propiedades del grafeno y de las moléculas que participarán en el estudio, se estudiará el fenómeno de adsorción física y química en superficies, así como el tipo de interacciones que se llevan a cabo en estos procesos.

2.3. Adsorción de moléculas en Grafeno

El grafeno es similar a la superficie del grafito y puede ser funcionalizado con la adsorción de moléculas con un momento dipolar eléctrico permanente [33].

El dopaje químico es parecido al de tipo heteroatómico de cristales, pues una molécula que se adsorbe en la superficie de grafeno puede formar un enlace químico, modificando de esa forma su densidad de carga. Esto puede crear pequeñas brechas prohibidas de energía en la estructura electrónica del grafeno tal como se ha observado con adsorción de H^+ y OH^- , los cuales resultan en óxido de grafeno que puede ser funcionalizado [34].

Debido a la hibridización presente en el grafeno, sp^2 , éste no está químicamente saturado [10], lo que hace posible enlaces de tipo covalente con moléculas. La existencia de grupos funcionales como carboxilos, epóxidos, hidróxilos, etc. facilita la creación de enlaces covalentes en estructuras como el óxido de grafeno. Las propiedades químicas y físicas del grafeno pueden ser modificadas por el tipo de **funcionalización covalente**, la cual está relacionada con un decremento en la movilidad de los portadores de carga al cambiar de hibridización [35].

Por otro lado, existe la **funcionalización no covalente** que corresponde a una modificación de la banda π , de la estructura electrónica debido a la interacción débil de van der Waals entre el grafeno y la molécula [35].

El grafeno, de acuerdo a Pauling, puede ser pensado como una molécula gigante plana que interactúa con moléculas que tengan una alta afinidad electrónica, AE por sus siglas en inglés, o un pequeño potencial de ionización, PI , logrando así funcionalizar al grafeno. Además, la molécula no remplazará algún átomo de carbono dejando inalteradas las propiedades químicas intrínsecas en la superficie.

Se han tomado de referencia la AE y el PI para determinar la eficiencia del dopaje en el grafeno con respecto a la función de trabajo del material, pues la afinidad electrónica se define como la diferencia de energía entre el nivel del vacío E_{VL} y el nivel E_{LUMO} de la molécula mediante la expresión [36]

$$AE = E_{VL} - E_{LUMO}, \quad (2.11)$$

y el potencial de ionización como la diferencia entre E_{VL} y el nivel E_{HOMO} de la molécula [36]

$$PI = E_{VL} - E_{HOMO}. \quad (2.12)$$

Si el nivel LUMO de la molécula está por debajo del nivel de Fermi del grafeno, se ha observado transferencia de carga del grafeno a la molécula [10], mientras que cuando el nivel HOMO queda por encima el nivel de Fermi se tiene transferencia de carga de la molécula al grafeno como se observa en la figura 2.10.

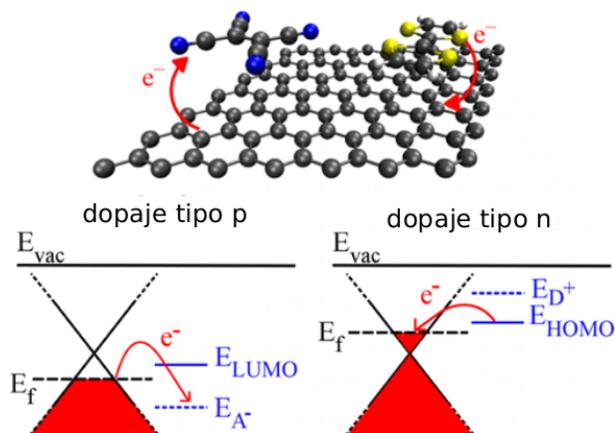


Figura 2.10: Esquema del dopaje químico del grafeno usando una molécula. Dopaje tipo p (lado derecho) o dopaje tipo n (izquierdo) los cuales están basados en las diferencias energéticas entre el nivel de Fermi del grafeno (E_f) y los niveles HOMO y LUMO. Las energías $E_{A-}, D+$ son los estados ionizados de las moléculas después de la adsorción. Imagen obtenida de la referencia [37].

El primer caso descrito anteriormente es llamado dopaje tipo p , mientras que del lado derecho de la imagen se visualiza el dopaje de tipo n . En otras palabras, la molécula puede ionizar al grafeno o viceversa.

Fisorción y Quimisorción en Grafeno

Como se ha comentado, la funcionalización del grafeno puede generar enlaces químicos entre la molécula y la superficie o simplemente reordenar su densidad electrónica, es decir enlaces de tipo covalente o no covalente respectivamente. Esto está relacionado con el tipo de adsorción que se puede llevar a cabo en el grafeno.

La adsorción se define como un proceso que ocurre cuando un gas o líquido (adsorbato) se

acumula en la superficie de un sólido o líquido (adsorbente) formando una película. Existen dos tipos de adsorción. La **fisisorción** se presenta cuando existe interacción entre adosorbato y adsorbente y el primero conserva su estructura química. Los ordenes de energía se encuentran por debajo de 0.5 eV/molécula [16]. Mientras que la **quimisorción** se observa cuando la especie adsorbida tiene una transformación que da lugar a una nueva especie química con energías superiores al medio electrón volt. Estos fenómenos se muestran en la figura 2.11.

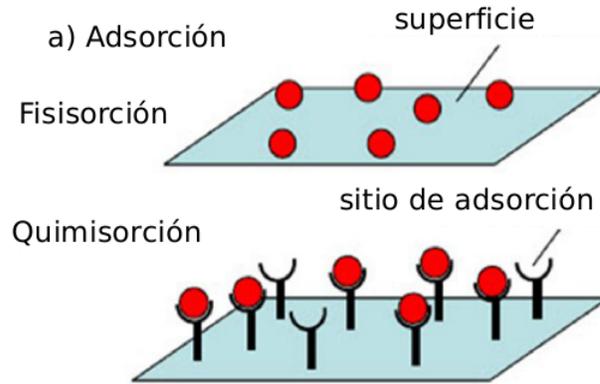


Figura 2.11: Tipos de adsorción: Fisisorción y Quimisorción. Imagen tomada de la referencia [38].

El parámetro a evaluar en este tipo de estudios corresponde a la energía de adsorción E_{ads} , que se define:

$$E_{ads} = |E_{G/mol}| - (|E_G| + |E_{mol}|). \quad (2.13)$$

Donde $E_{G/mol}$ es la energía del sistema compuesto, E_G del grafeno relajado aislado y E_{mol} la energía de la molécula relajada aislada.

En los próximos capítulos se estudiará la fisisorción de moléculas en grafeno que es comúnmente encontrada en sistemas de este tipo pues no se forman enlaces químicos. Sin embargo, moléculas polares e incluso no polares pueden inducir momentos dipolares en la región de la interfaz del sistema por diversas causas ya que los órdenes de energía de adsorción no están por encima de 0.5eV. Dicho momento de la interfaz puede ser producido por atracción electrostática entre la molécula y el grafeno, la cual es llamada **fuerza imagen**.

Por otro lado, mediante la **repulsión de Pauli** que ocurre cuando la interacción electrostática atrae átomos de la molécula a la superficie y sus funciones de onda se traslapan, pero estas funciones deben satisfacer el principio de exclusión de Pauli, por tanto parte de la carga eléctrica acumulada en la región de la interfaz regresa al grafeno, disminuyendo el traslape de las funciones [16, 39].

La funcionalización no covalente del grafeno es de especial interés para este trabajo pues se realiza una descripción de las interacciones de van de Waals que ocurren entre el grafeno y las moléculas seleccionadas en la tabla 2.1 mediante cálculos de DFT usando el programa de SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms).

En la siguiente parte se muestra la metodología implementada para describir computacionalmente las propiedades electrónicas del grafeno y de las moléculas en su estado aislado como lo es el momento dipolar, ya que esta propiedad es participe en las interacciones de van der Waals. Se usa esta propiedad física como referencia comparándola con experimentos y de esta forma describir de manera óptima la interacción dipolo-dipolo en el sistema grafeno-molécula.

Capítulo 3

Modelos computacionales de Grafeno y moléculas orgánicas

Este capítulo muestra la metodología implementada para la descripción de las propiedades del estado base del grafeno y de las moléculas por medio de la implementación del programa SIESTA para cálculos de DFT [25]. En el apéndice C se muestran los parámetros requeridos para realización de la simulación computacional con el programa.

3.1. Grafeno

3.1.1. Celda primitiva

Primeramente se estudiaron las propiedades del grafeno construyendo se celda primitiva. Se definen las constantes de red como se muestra a continuación en la tabla 3.1.

Tabla 3.1: Constantes de red de celda primitiva

a	b	c	α	β	γ
2.46 Å	2.46 Å	24 Å	90°	90°	60°

Las constantes a , b y c corresponden a los parámetros de red en las tres direcciones cristalográficas del espacio. Los ángulos α , β y γ son aquellos entre los tres ejes principales

como se muestra en el siguiente diagrama 3.1.

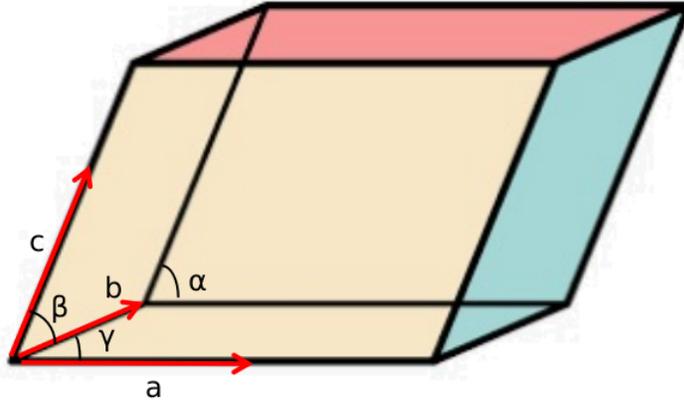


Figura 3.1: Parámetros para definir la red del grafeno usando SIESTA.

El grafeno es un sistema de dos dimensiones, pero SIESTA considera la dirección perpendicular al plano del grafeno pues realiza repeticiones de la celda unitaria para determinar condiciones periódicas de frontera. El parámetro c se refiere a la distancia que existe entre el grafeno y su repetición en el eje perpendicular al plano. Esta distancia es importante, dado que si se considera muy pequeña, del orden de 6.708 \AA podría suponerse como un material tipo Grafito con capas continuas que interactúan, lo cual ya no cumpliría la descripción del Grafeno.

Con la estructura geométrica del grafeno se procede a elegir los parámetros que se usan en el programa para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham, para lo cual se debe elegir el potencial de intercambio y correlación del sistema. Como se menciona en la sección A.3.3. del apéndice de DFT, existen diversas aproximaciones a dicho potencial y en este trabajo se usa la aproximación de van der Waals de los autores Klimeš, Bowler, y Michaelides [22]. Se tomaron los siguientes criterios de convergencia para todos los cálculos. Primeramente, en el caso de la convergencia de la densidad electrónica se consideró un máximo de iteraciones del método de auto consistencia (SCF) de 100 pasos y una tolerancia de 10^{-4} en la matriz de densidad electrónica de cada paso. Para la primera zona de Brillouin se consideró un mallado de 121 puntos k de acuerdo al método de Monkhorst-Pack [40]. Finalmente, se usó una tolerancia de 0.02 eV/\AA de las fuerzas interatómicas en la relajación

de cada sistema. Los parámetros descritos en la tabla 3.1 son aquellos que describen al grafeno. Sin embargo, de acuerdo a la aproximación de DFT y con todas las consideraciones computacionales comentadas se tiene que implementar una optimización del sistema bajo este esquema, de tal forma que la simulación de SIESTA describa al grafeno de forma equivalente a la teoría.

Se realizaron una serie de cálculos de relajación estructural dejando fijos los parámetros de la tabla 3.1 y cambiando el número de puntos k en el espacio recíproco con el mallado de Monkhorst Pack. Se obtuvo para cada variación la energía total del sistema, mediante la solución computacional de las ecuaciones de Kohn-Sham haciendo uso del método iterativo descrito en la figura A.1 en el apéndice A.

Obteniendo el efecto de la variación del mallado de puntos k en la energía total del sistema como se muestra en la figura 3.2.

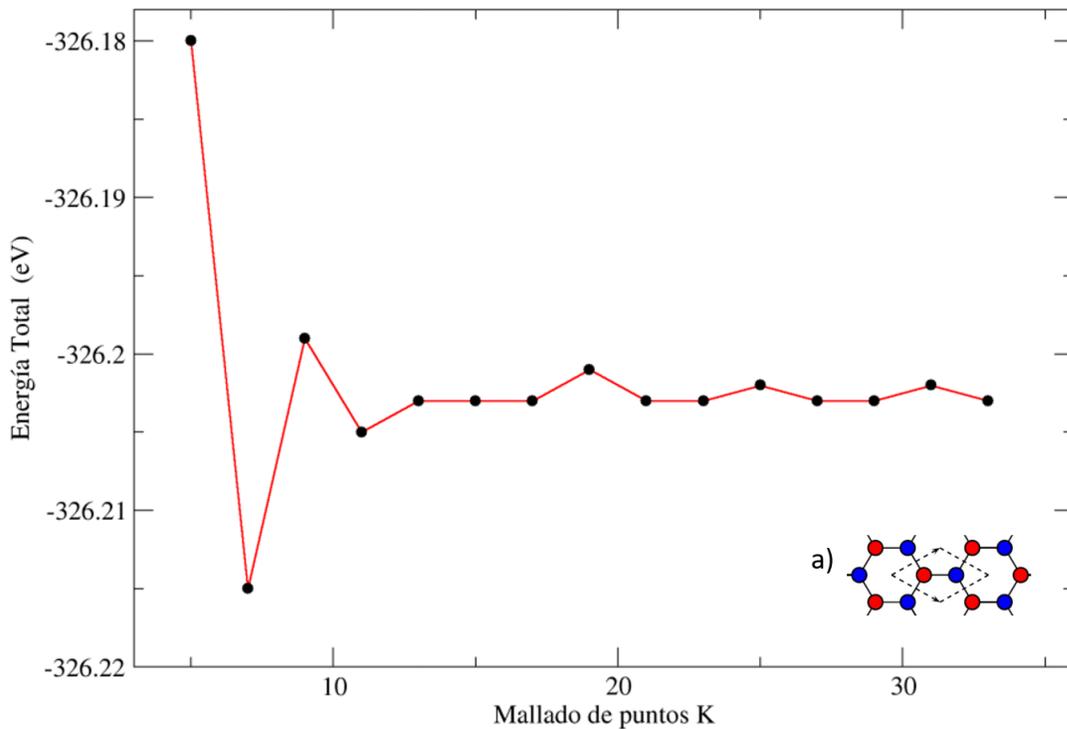


Figura 3.2: Energía total de la celda primitiva vs mallado de puntos k de la primer zona de Brillouin. a) muestra la celda primitiva del grafeno en el paralelogramo.

En la anterior figura se observa que conforme se aumenta el valor de puntos k no hay variaciones en la energía a partir del mallado de $11 \times 11 \times 1$ razón por la cual se consideró

ese valor para los cálculos posteriores.

Con el mallado de puntos obtenido anteriormente se fueron variando los parámetros a y c (el parámetro b es equivalente a a) y los ángulos no pierden su valor debido a que se considera una red hexagonal. Se fue cambiando el parámetro de red del grafeno para cada cálculo de relajación y se obtuvo la relación entre este parámetro y la energía total, figura 3.3.

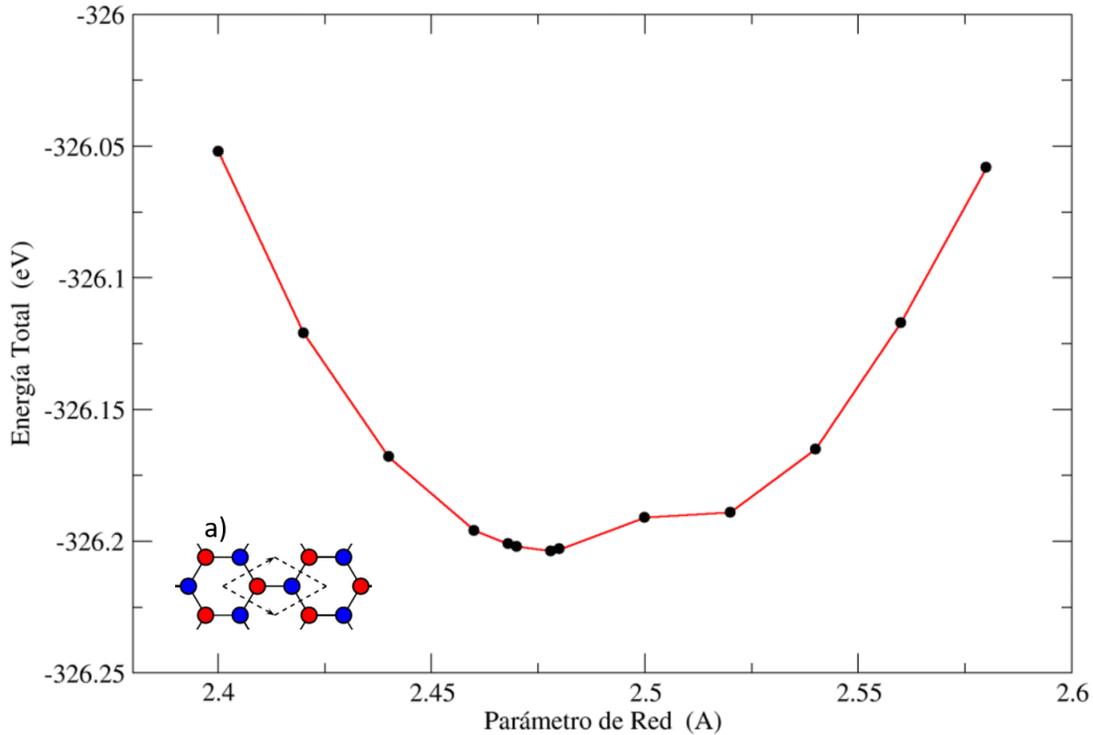


Figura 3.3: Energía total de la celda unitaria de grafeno en función parámetro de red. a) muestra la celda unitaria del grafeno descrita por el paralelogramo.

Se tiene que el mínimo de energía, es decir cuando la geometría es más estable, es donde el parámetro de red toma el valor de $a_{DFT} = 2.478 \text{ \AA}$ mostrando una diferencia respecto al valor experimental del 1% [18].

Análogamente a lo implementado con la constante de red, se realizó la variación de la distancia del vacío c de la celda unitaria para obtener una distancia apropiada en el eje perpendicular al plano del grafeno de forma que no existan interacciones entre las copias del grafeno, obteniendo un valor adecuado de 24 \AA .

La optimización anterior reproduce el valor de distancia interatómica del grafeno ($a_0 = 1.42$ Å [18]) además de que reproduce sus propiedades electrónicas, al obtener la estructura de bandas como se muestra en la figura 2.3 y su densidad de estados total de la figura 2.5, ambas presentadas en el marco teórico.

3.1.2. Supercelda

Con los parámetros obtenidos en la optimización anterior (parámetro de red y distancia del vacío) se construyó una supercelda de grafeno con periodicidad de $6 \times 6 \times 1$. Usando operaciones de simetría de los vectores primitivos se obtuvo una monocapa de 72 átomos. Se construyó con el fin de tener una región suficientemente grande de grafeno en la cual se adsorbieron las moléculas.

En la figura 3.4 se muestra la relación del mallado de puntos k con la energía total de la monocapa, obteniendo la misma división del espacio recíproco para la supercelda de $11 \times 11 \times 1$.

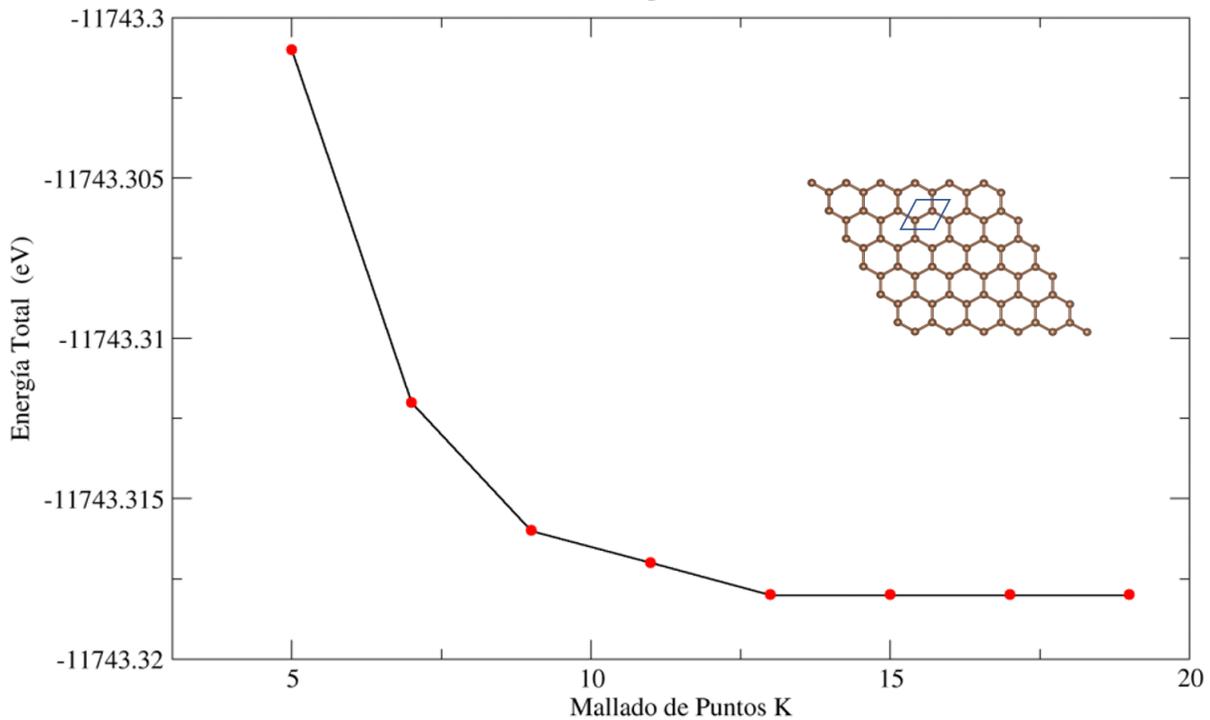


Figura 3.4: Energía total de la supercelda como función del mallado de puntos k y comparación de la celda primitiva con la supercelda

La simulación de la supercelda de grafeno reproduce las propiedades electrónicas del material como se muestra en la figura 3.5. Se tienen la dispersión de energía y la densidad de estados. Sin embargo, la estructura de bandas no es sencilla de analizar puesto que para un material grande en el espacio real, como la supercelda de $6 \times 6 \times 1$. Su espacio recíproco será pequeño debido a que son inversamente proporcionales.

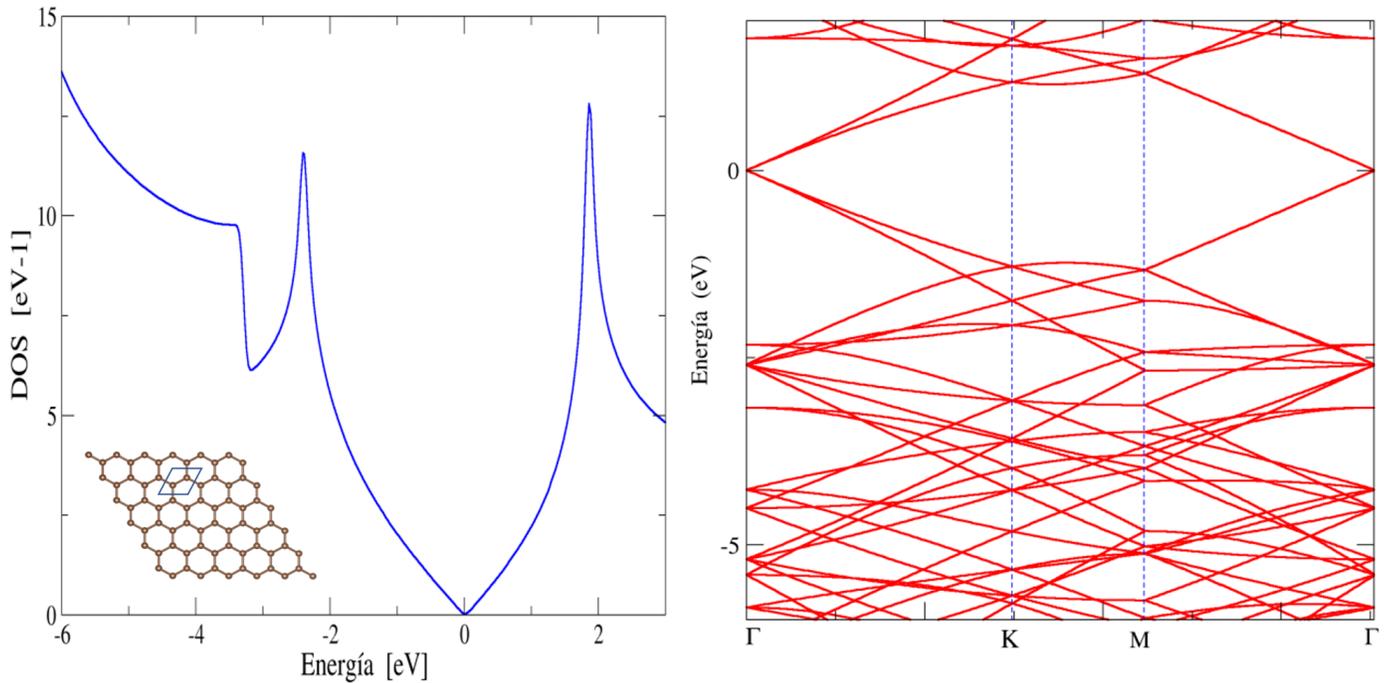


Figura 3.5: Densidad de estados y estructura de bandas electrónica de la simulación de supercelda de grafeno obtenida con DFT usando SIESTA.

Razón por la cual, será de utilidad hacer uso de un desdoblamiento de bandas electrónicas (apéndice B) que corresponde a realizar una proyección de los estados de la supercelda en los de la celda primitiva mediante un factor de peso como se muestra en la sección 4.4 del último capítulo.

3.2. Moléculas

En esta sección se muestra el procedimiento para obtener una descripción computacional de las moléculas orgánicas descritas en la tabla 2.1, realizando cálculos de DFT con el programa SIESTA. Se reprodujeron parámetros estructurales de las moléculas, como distancias interatómicas o ángulos así como el momento dipolar en el caso de tenerlo, ver apéndice D.

Primeramente, se relajaron las moléculas en su estado aislado hasta llegar a su mínimo de energía, usando la misma tolerancia en la matriz de densidad que para el grafeno (10^{-4}), el valor mínimo de fuerzas interatómicas de $0.02 \text{ eV}/\text{Å}$ y tomando un mallado de puntos del espacio recíproco de $1 \times 1 \times 1$, ya que no es un sistema cristalino y no tiene periodicidad. Para completar la descripción de las moléculas con DFT se construyeron bases atómicas de acuerdo al siguiente procedimiento.

Como se describe en la sección A.2.4 del primer apéndice, una de las formas de construir una base atómica en DFT consiste en una combinación lineal de orbitales atómicos partiendo del hecho de que los átomos son del tipo hidrogenoíde, es decir, se describen con funciones de onda del átomo de hidrógeno. Estas combinaciones están compuestas por una parte radial y otra angular, definidas por los números cuánticos n , l y m , por lo cual se pueden tener diversos tamaños de bases dependiendo de la magnitud del número de momento angular l . Sin embargo, el hecho de tener mayor cantidad de orbitales que describan al sistema conlleva mayor tiempo de cálculo computacional. Otra forma de modificar las bases atómicas corresponde a la variación de sus radios de corte (r_c) que definen la región de ubicación de los orbitales. Estas dos formas de cambiar la base atómica de las moléculas se implementaron para obtener las propiedades físicas del momento dipolar y la estructura geométrica que se muestra en el anexo D.

3.2.1. Modificación de bases atómicas para obtención de momento dipolar eléctrico.

En SIESTA, la modificación de los radios de corte de las bases atómicas corresponde a la variación del parámetro **EnergyShift** [25], el cual se refiere a la energía de un pozo de confinamiento de los orbitales. Las unidades de esta energía son Rydbergs (Ry) con un valor estándar de SIESTA de 0.02Ry. Como se muestra a continuación, la relación que existe entre el radio de corte y el parámetro **EnergyShift** es inversamente proporcional, tomando como ejemplo a la acetona.

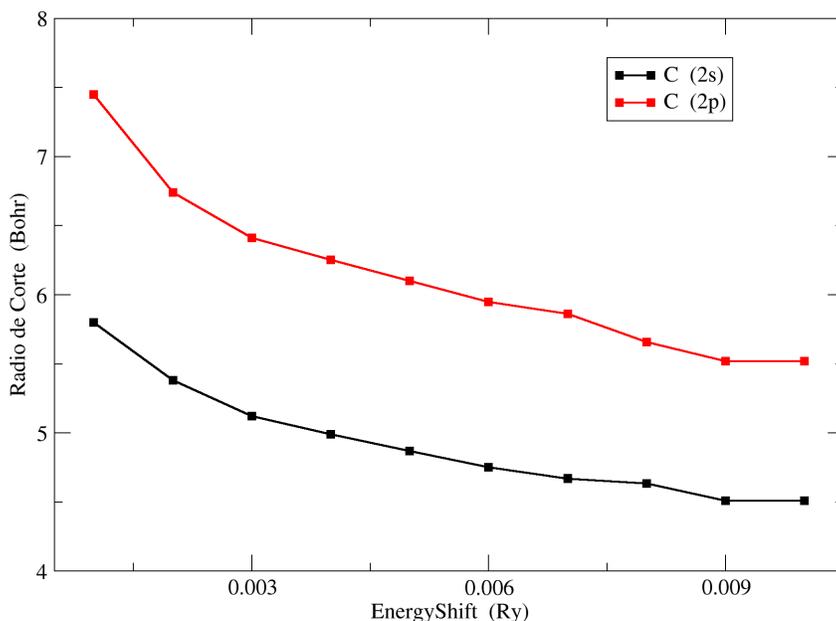


Figura 3.6: Relación entre EnergyShift y radio de corte para los orbitales 2s y 2p de los átomos de carbono de acetona.

Con el fin de encontrar una base atómica para cada especie química de las moléculas y obtener su descripción computacional, se estudió la relación entre los radios de corte (EnergyShift) así como el número de funciones base que representan a cada orbital y se calculó el momento dipolar eléctrico el cual se comparó con su valor experimental. Se

relajaron las moléculas y se observó como cambiaba el momento dipolar dependiendo el tamaño de la base atómica, para lo cual se consideraron cuatro tipos: doble zeta polarizada (*DZP*), triple zeta polarizada (*TZP*), doble zeta doblemente polarizada (*DZDP*) y triple zeta doblemente polarizada (*TZDP*), las cuales se diferencian en el valor de número cuántico de momento angular que tienen y del número de funciones que las describen. Para la variación del tamaño de los radios de corte, se usó el parámetro de *EnergyShift* en el rango de [0.001, 0.010 Ry].

Como se muestra en las gráficas 3.7 – 3.10, para cada molécula, se obtuvieron las relaciones entre tamaño de base y radios de corte con el momento dipolar, comparando el valor computacional con el valor experimental (línea horizontal lila). Se usó para cada molécula la aproximación de potenciales de correlación e intercambio de van der Waals (KBM) [22], donde se obtiene que mientras la base atómica es más grande (*TZDP*) y el radio de corte es más grande (*EnergyShift* más pequeño) el valor del momento dipolar se aproxima al valor del momento dipolar experimental.

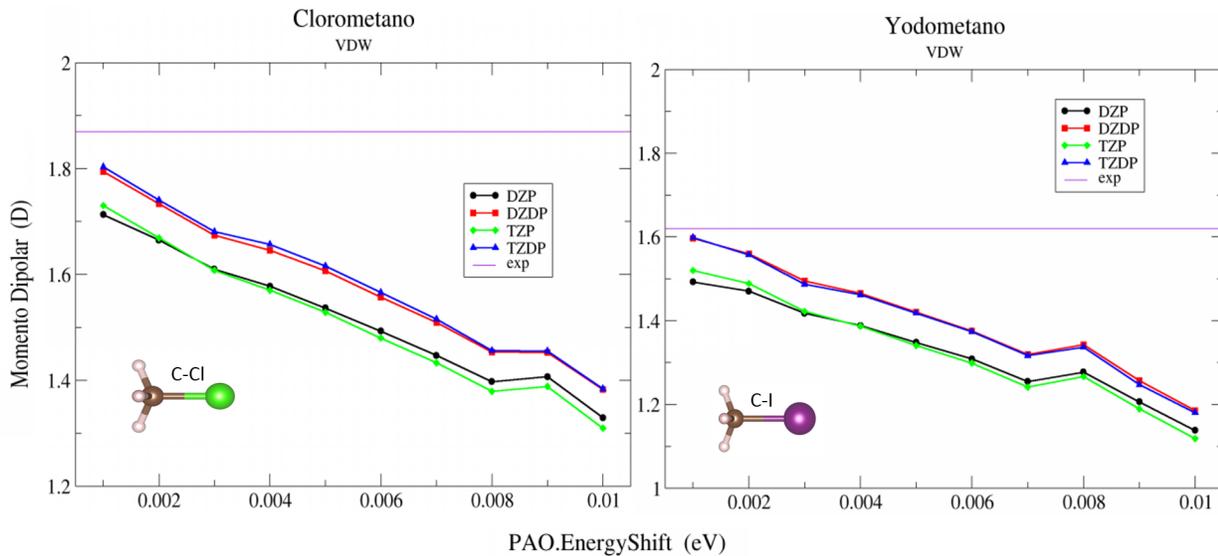


Figura 3.7: Relación entre tamaño de la base (*DZP*, *TZP*, *DZDP*, *TZDP*), radios de corte con momento dipolar. Del lado izquierdo clorometano y del derecho el yodometano.

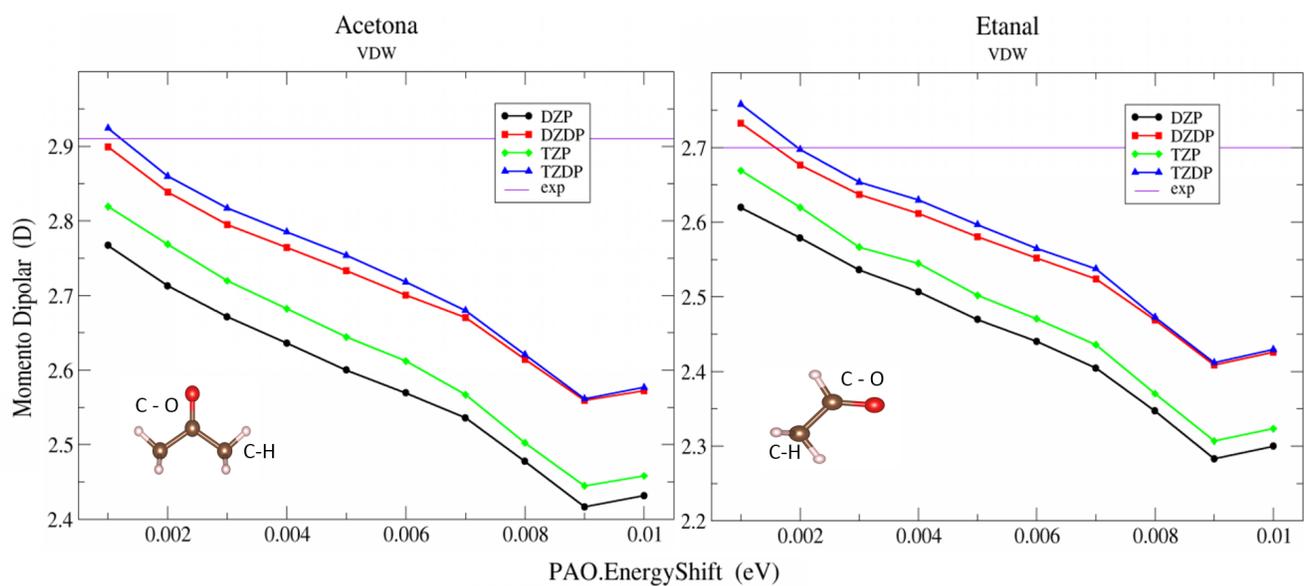


Figura 3.8: Relación entre tamaño de la base (DZP, TZP, DZDP, TZDP), radios de corte con momento dipolar. Del lado izquierdo la acetona y del derecho el etanal.

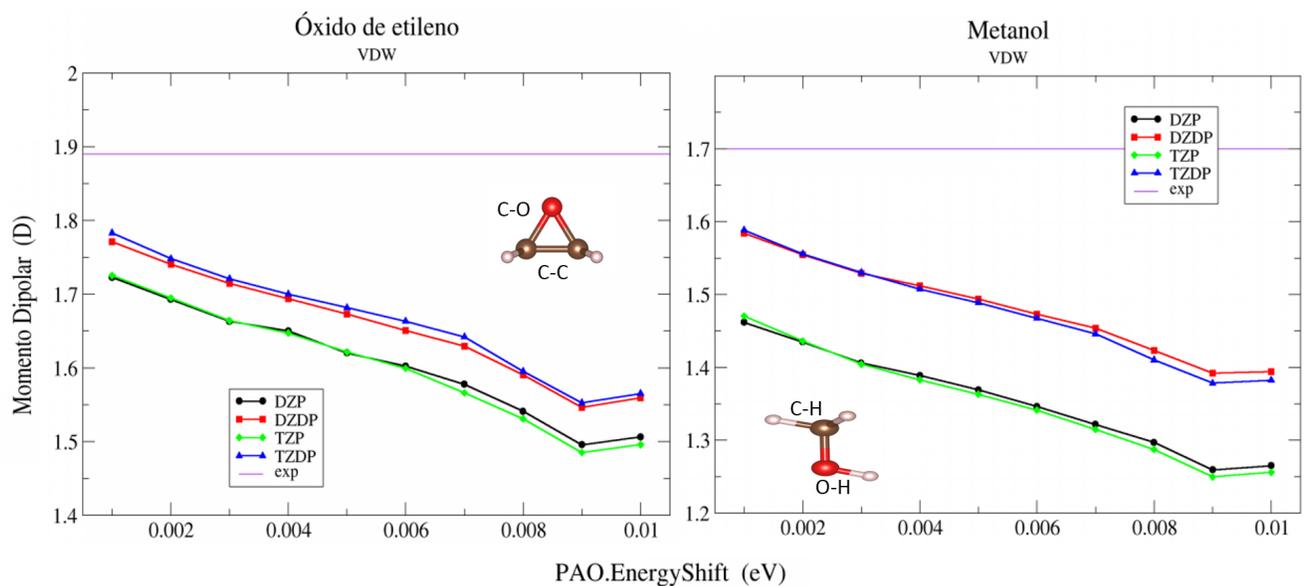


Figura 3.9: Relación entre tamaño de la base (DZP, TZP, DZDP, TZDP), radios de corte con momento dipolar. Del lado izquierdo el óxido de etileno y del derecho metanol.

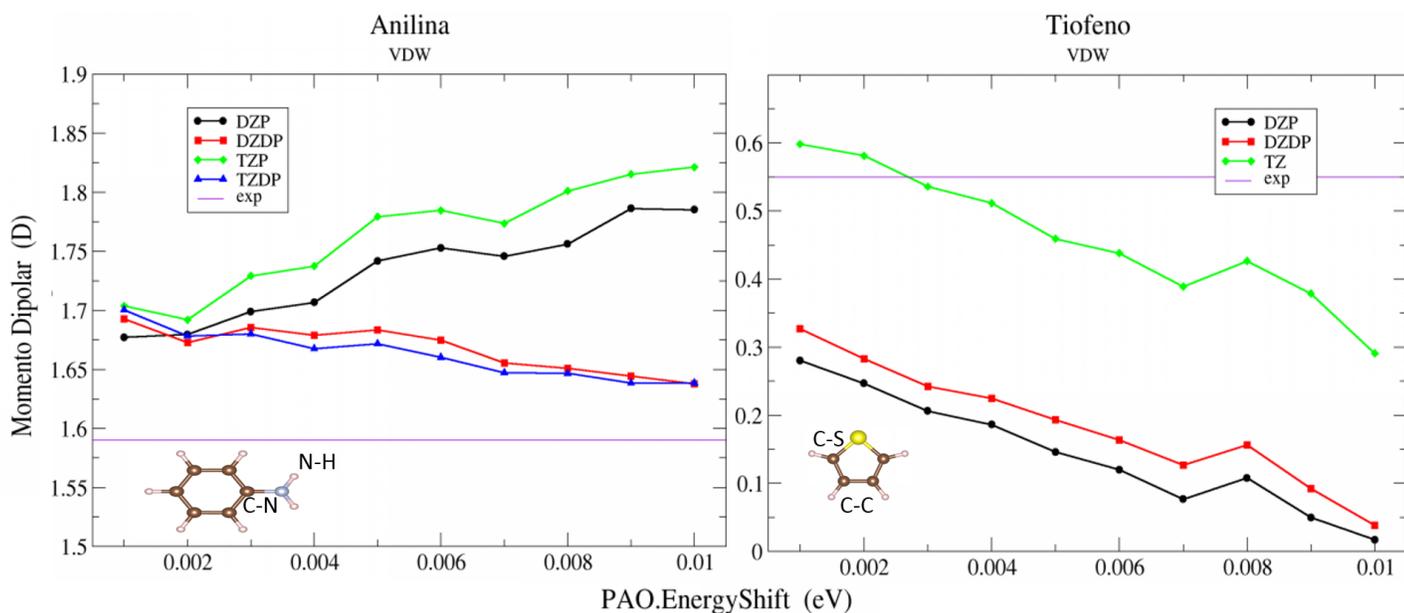


Figura 3.10: Relación entre tamaño de la base (DZP, TZP, DZDP, TZDP), radios de corte con momento dipolar. Del lado izquierdo la anilina y del derecho el tiofeno.

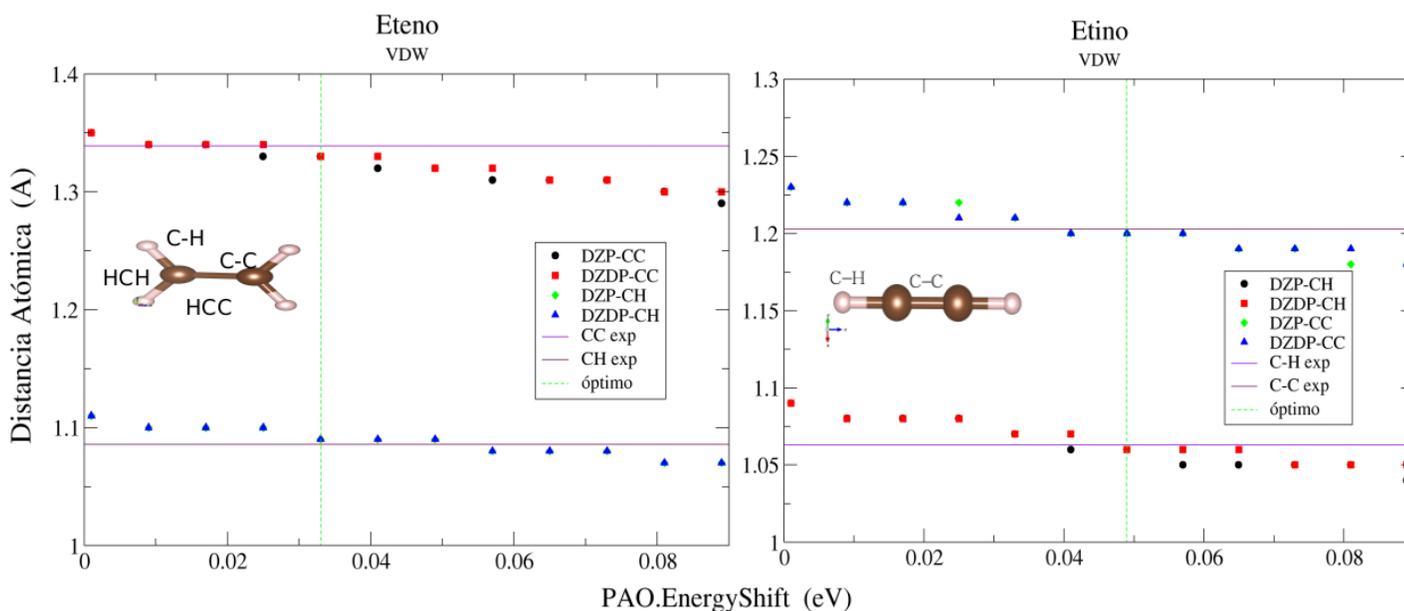


Figura 3.11: Relación entre tamaño de la base (DZP, TZP, DZDP, TZDP), radios de corte con distancias interatómicas. Del lado izquierdo el eteno y del derecho el etino.

En la figura 3.11 se muestra el caso del eteno y etino los cuales no tienen momento dipolar, entonces se exploró la variación de las distancias interatómicas *carbón-carbón* (C-C), *carbón-hidrógeno* (C-H) y el tamaño de la base (DZP, DZDP) con los radios de corte, obteniendo un valor óptimo descrito por la recta punteada verde.

Para el caso de moléculas como el yodometano, acetona, etanal, tiofeno eteno y etino se logra obtener una base óptima que describa los momentos dipolares y las propiedades estructurales de esas moléculas. Sin embargo, como se muestra en la siguiente gráfica, figura 3.12, para el caso de la acetona se observa que el tiempo de cómputo crece conforme se aumentan el tamaño de la base y los radios de corte, al compararse los cálculos con el potencial de intercambio y correlación de van der Waals y con la aproximación de gradientes generalizados (GGA).

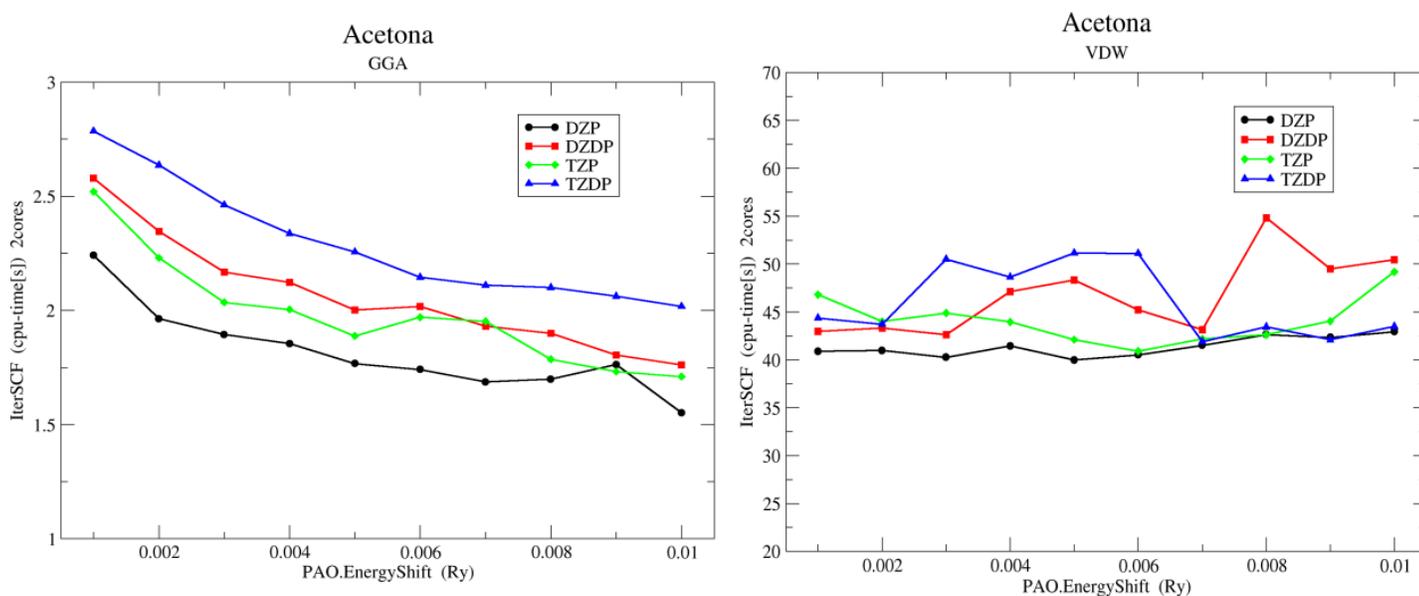


Figura 3.12: Tiempo de cómputo de la relajación de la acetona mediante las variaciones de tamaño de la base y radios de corte haciendo uso de los potenciales de intercambio y correlación de van der Waals (VDW) y de gradientes generalizados (GGA).

El tiempo de cómputo incrementa conforme el tamaño de la base aumenta, además de que para el caso de moléculas como la anilina, metanol, óxido de etileno y clorometano; esta descripción de las bases atómicas no mejora la descripción del momento dipolar, por tanto se procedió a realizar cálculos nuevos partiendo de los resultados anteriores para

optimizar las bases mediante un algoritmo *simplex* implementado en SIESTA.

3.2.2. Algoritmo *simplex* para optimización de bases

En un sistema que está compuesto por N átomos, el tiempo de cómputo requerido para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham es del orden de $O(N^3)$. Para reducir este tiempo de cálculo y memoria se pueden emplear algoritmos con los cuales se escala el tiempo de cómputo linealmente con el tamaño del sistema.

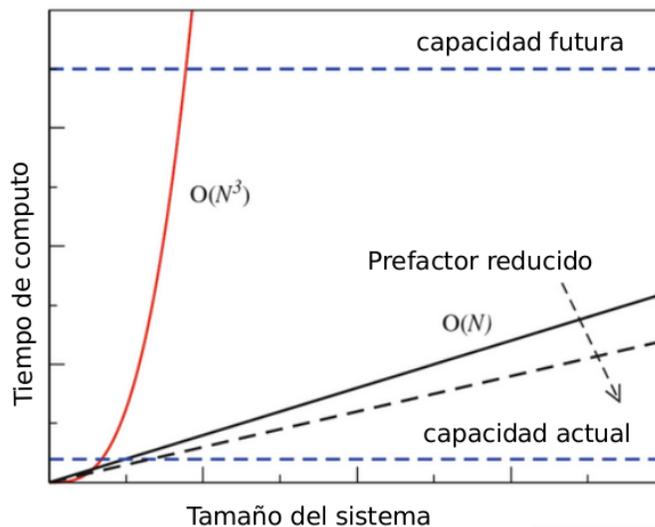


Figura 3.13: Comparación del tiempo de cómputo en un algoritmo común cuyo orden es $O(N^3)$ y el tiempo de cómputo en un algoritmo con escalamiento lineal. Imagen extraída de la referencia [41].

Uno de estos algoritmos es llamado *simplex* [42]. Es implementado por SIESTA para optimizar bases atómicas mediante el uso de los siguientes parámetros:

1. Una corrección a la carga eléctrica, δQ , la cual simula el tipo de enlace que tienen los átomos en las moléculas.
2. Los radios de corte r_c para cada especie química o el parámetro *EnergyShift*, los cuales definen las regiones de confinamiento de los orbitales atómicos.

Los parámetros anteriores se optimizan para minimizar la energía del sistema mediante el algoritmo *simplex* el cual no usa derivadas lo cual es conveniente pues no se conoce la

expresión de la dependencia de la energía respecto a los parámetros.

El esquema de la figura 3.14 muestra como SIESTA optimiza los parámetros anteriores que definen el conjunto de bases al llegar al mínimo de energía.

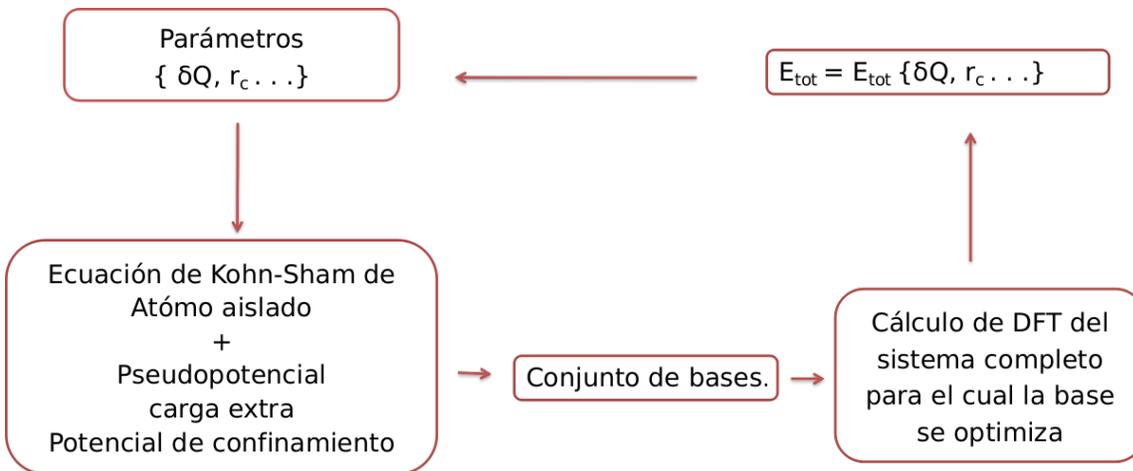


Figura 3.14: Algoritmo simplex implementado por SIESTA para la optimización de bases atómicas. Primero se definen los parámetros que definen las bases ($\delta Q, r_c, \dots$), se resuelven las ecuaciones de Kohn-Sham para el átomo aislado con un pseudo potencial, con lo anterior se definen el conjunto de bases para cada componente del sistema y se realiza el cálculo de DFT del sistema compuesto para lo cual se busca minimizar la energía realizando variaciones de los parámetros de la base.

Usando los valores adecuados del tamaño de la base y del parámetro de *EnergyShift*, *DZDP* y 0.001Ry respectivamente, encontrados en la sección anterior. Excepto para el caso del tiofeno donde se obtuvo que el tamaño de base óptimo corresponde a *TZP*. Se implementó el algoritmo *simplex* y se construyeron las bases atómicas para cada componente químico presente en las moléculas. Tomando en cuenta que estos conjuntos de bases reprodujeran el momento dipolar eléctrico y la estructura de las moléculas.

En la siguiente gráfica de barras se muestra una comparación del momento dipolar obtenido para cada molécula haciendo la relajación con distintas bases. En barras de color negro se muestran los resultados obtenidos usando las bases atómicas extraídas de los pseudopotenciales excepto para el carbono donde se usó la misma base del grafeno. En color rojo se muestran los momentos dipolares conseguidos por la variación de los parámetros de *EnergyShift* y tamaño de la base de la sección pasada. Las barras de color azul representan los momentos obtenidos mediante el algoritmo *simplex* y en color verde sus

valores experimentales.

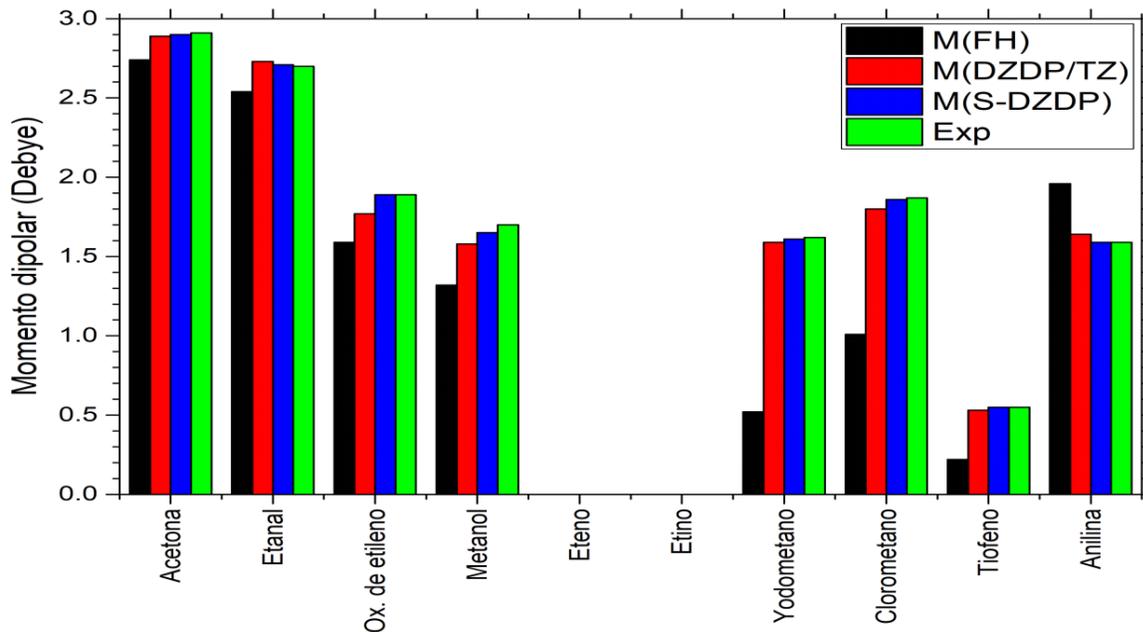


Figura 3.15: Comparación de los momentos dipolares obtenidos con tres bases atómicas, en color negro se usaron las bases de los pseudopotenciales y para el carbono la misma que el grafeno, en rojo los valores obtenidos en la sección anterior, en azul del algoritmo *simplex* y en verde los experimentales de la tabla 2.1.

La optimización de bases es de suma importancia para describir moléculas polares y no polares haciendo uso de DFT. Como primera aproximación se usaron las bases de los pseudopotenciales disponibles en SIESTA lo cual no implica que sea el camino correcto, pues comparando los momentos dipolares de esta aproximación con el experimento se obtienen resultados muy distintos para algunos casos como se muestra para el caso de los Halogenuros. Por otro lado, hacer una variación de los parámetros que definen las bases como se hizo en la sección 3.2.1, a pesar de que mejora considerablemente los momentos dipolares, el costo computacional es mayúsculo debido a la cantidad de relajaciones que se deben llevar a cabo. Finalmente, en la implementación del algoritmo *simplex* se tiene que los momentos dipolares encontrados tienen menos del 5% de error con respecto a sus valores experimentales. Esto concluye que la metodología es la adecuada para obtener las bases atómicas que describan computacionalmente a las moléculas y así poder usar estas bases junto con el grafeno para simular la adsorción, con un tiempo de cómputo razonable.

Capítulo 4

Adsorción de moléculas en Grafeno

La metodología descrita en el capítulo anterior para la optimización de una monocapa de grafeno y las bases atómicas moleculares se usa para estudiar la adsorción de moléculas en grafeno como se describe a continuación.

Para posicionar las moléculas sobre el grafeno. Se tomó como referencia en enlace $C - H$ en el caso del eteno y etino. En la acetona, etanol, óxido de etileno y metanol se utilizó el enlace $C - O$. En anilina $C - N$, para yodometano y clorometano los enlaces $C - I$ y $C - Cl$ respectivamente y en el tiofeno el $C - S$. Estos enlaces corresponden a los grupos funcionales que las conforman y se eligieron dos orientaciones de las moléculas respecto al cristal, es decir, cuando los enlaces anteriores fueran paralelos (*par*) y perpendiculares (*per*) al plano del grafeno. Los átomos de los grupos funcionales posicionados por arriba del átomo de carbono del grafeno (T), en el punto medio del enlace $C - C$ (B) y en el centro de los hexágonos (H) como se muestra en la figura 4.1. Teniendo seis configuraciones de adsorción para cada molécula: *top-par*, *top-per*, *bridge-par*, *bridgepe-per*, *hollowpar-par*, *hollow-per*, siendo *par* y *per*.

Cada una de las moléculas de la tabla 2.1 fue colocada por encima de la monocapa de grafeno de periodicidad 6×6 (72 átomos) en las seis configuraciones descritas, tomando como referencia el grupo funcional y las orientaciones paralela y perpendicular. Todos los grupos fueron colocados a una distancia de 4.0 Å antes de relajar el sistema, además se dejó fijo un átomo de la esquina de la monocapa con el fin de evitar disociaciones del

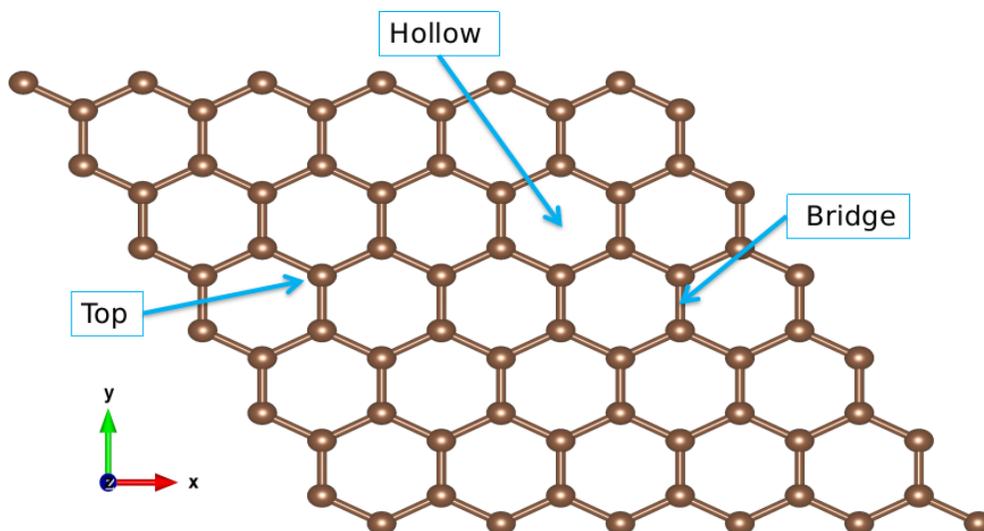


Figura 4.1: Sitios de adsorción en monocapa de grafeno

grafeno que no tuviesen significado físico.

Para los cálculos de relajación se consideró una tolerancia de las fuerzas en la optimización de las posiciones atómicas de $0.02 \text{ eV}/\text{Å}$ y se tomó un valor máximo de desplazamiento atómico de 0.1 Bohr . Para cada uno de los cálculos se usó un mallado de puntos k de $11 \times 11 \times 1$ en el esquema de Monkhorst y Pack, y se consideró una distancia entre capas imagen del grafeno de 24 Å . En todos estos cálculos nuevamente se usó el potencial de intercambio de van der Waals con la parametrización de KBM [22].

Para la descripción de las propiedades electrónicas del grafeno se utilizó una base extendida del carbono con orbitales difusos que ha sido usada previamente en [16] debido a que describe propiedades estructurales y electrónicas del material. En el caso de las moléculas, como se mostró en el capítulo anterior, se construyó una base de orbitales atómicos para cada elemento, incluyendo al carbono. Como se mostrará en la siguiente sección, para el caso donde se usó la misma base del carbono del grafeno en la descripción de las moléculas, se observa una sobre estimación de las energías de adsorción.

4.1. Energías de adsorción de moléculas en grafeno

Con el fin de observar la dependencia del tamaño de las bases atómicas de las moléculas en la energía de adsorción, se consideraron tres formas de elegir las bases atómicas de las moléculas como se describe a continuación.

Primeramente, en el método **I** se realizaron los cálculos de relajación haciendo uso de la base extendida del carbono para el grafeno y las bases extraídas de los pseudopotenciales, con lo que se obtuvieron las configuraciones más estables para cada molécula.

Tabla 4.1: Configuraciones estables de moléculas

<i>Molécula</i>	Configuración estable
<i>eteno</i>	B-par
<i>etino</i>	B-par
<i>acetona</i>	T-par
<i>etanal</i>	T-par
<i>óx de etileno</i>	B-per
<i>metanol</i>	H-par
<i>anilina</i>	H-par
<i>yodometano</i>	H-par
<i>clorometano</i>	H-par
<i>tiofeno</i>	T-par

En tabla 4.1, se muestra que las configuraciones más estables después de la relajación son las moléculas cuyas orientaciones de los enlaces escogidos son paralelas al grafeno, excepto el óxido de etileno donde la más estable corresponde a la orientación perpendicular debido a la forma estructural de la molécula. Prevalecen las configuraciones *h-par* para el caso del metanol, anilina, yodometano y clorometano. Las *b-par* corresponden a los hidrocarburos (eteno, etino) y los *t-par* para la acetona, etanal y tiofeno, de lo cual se supone que el sitio de adsorción depende del grupo funcional pues para los halogenuros de

se tienen configuraciones *h-par* y para los hidrocarburos *b-par*.

El hecho de que las configuraciones más estables correspondan a las paralelas era esperado pues en trabajos previos [16, 15], se tienen resultados similares para moléculas orgánicas adsorbidas en grafeno.

En el método **II**, se hicieron los mismos cálculos de relajación usando las bases atómicas optimizadas para las moléculas descritas en la sección 3.2.1. del capítulo anterior mediante variaciones del parámetro *energyshift* y el tamaño de las bases, donde se obtuvieron las mismas configuraciones de mínima energía que en la tabla 4.1.

Finalmente, en el método **III** se realizaron las relajaciones usando las bases obtenidas con el algoritmo *simplex* descrito en 3.2.2., dejando la base extendida para el carbono del grafeno teniendo los mismos sitios de estabilidad de adsorción que los casos pasados.

Con la ecuación 2.13 se obtienen las energías de adsorción de las configuraciones más estables para los tres procedimientos descritos.

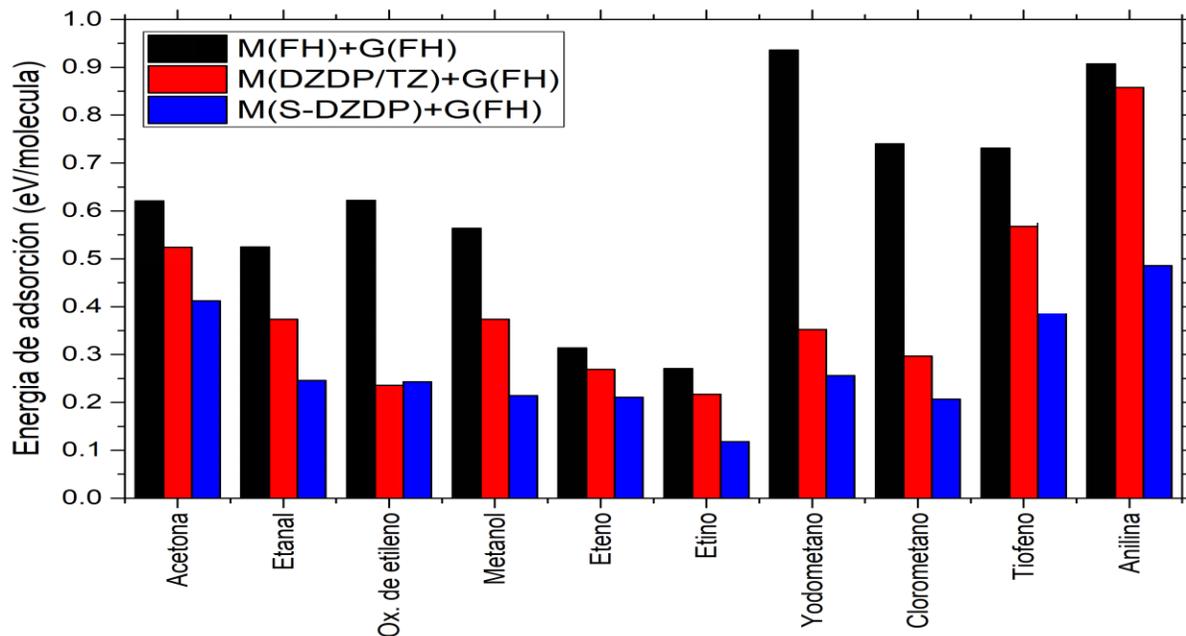


Figura 4.2: Comparación de bases usadas para las moléculas mediante energía de adsorción. En color negro el método **I**, en color rojo el método **II** y en color azul la metodología **III**.

Las barras en color negro corresponden a los resultados de energía de adsorción obteni-

das con el método **I**, usando la base extendida que describe al grafeno hecha por Hidalgo [16] y usándola para los átomos de carbono de las moléculas. Para el caso del yodometano, la energía de adsorción es cercana a 1 eV, lo cual correspondería al rango de quimisorción. En color rojo, del método **II**, se tienen energías obtenidas usando las bases DZDP y TZP de las variaciones de *EnergyShift*, esta última para el caso del tiofeno, donde se concluye que las bases corrigen el valor de las energías de adsorción por debajo de 0.5eV excepto para el tiofeno, acetona y anilina.

Finalmente, para el método **III** en barras de color azul, se tienen los resultados de usar las bases moleculares obtenidas con el algoritmo *simplex* donde los momentos dipolares descritos computacionalmente coinciden con el experimento de acuerdo a la figura 3.15.

En los anteriores resultados, se presenta la disminución de la energía de adsorción conforme se usa una base que describe mejor a la molécula aislada en torno al momento dipolar. De acuerdo al método **III**, en este caso se colocan las energías en el rango de la fisorción, lo cual indica que una mejor descripción de las moléculas tomando como parámetro el momento dipolar eléctrico, resuelve el problema de sobre estimar la energía de adsorción que se muestra en los métodos **II** y **III**.

Sin embargo, no existe correlación entre una mejor descripción del momento dipolar y la energía de adsorción de los sistemas. Como se observa, las moléculas con altas E_{ads} como el tiofeno y anilina no tienen momentos dipolares altos, aunque para el caso de la acetona eso sí sucede. En cambio, para los casos del etino y eteno, ambos no polares, se tienen energías de adsorción pequeñas. Los casos del yodometano y clorometano no restan interés pues como se observa en la figura 4.2, la energía de adsorción tiene mayor relevancia conforme se cambia de base atómica y esto se explica dado que los átomos de cloro y yodo son más pesados que los presentes en otras moléculas como oxígeno siendo el caso de moléculas como etanal, óxido de etileno, metanol y acetona, las cuales muestran una disminución en la energía de adsorción conforme se va cambiando la base atómica.

Lo anterior hace suponer que la energía de adsorción depende del grupo funcional de la molécula y de las características estructurales que presentan los sistemas grafeno-molécula después de la relajación como se verá en las siguientes secciones.

Por otro lado, se requiere ver cual es el efecto de las bases atómicas en la energía de adsorción, debido a que estas tienen radios de corte y número de orbitales grandes. Lo anterior se estudia a continuación mediante la corrección de error de superposición de bases, BSSE por sus siglas en inglés.

4.2. Corrección de superposición de bases (BSSE)

La corrección de superposición de bases tiene su origen en el aumento de grados de libertad que presentan los sistemas compuestos que tienen bases atómicas pequeñas como sucede en el caso del grafeno con moléculas. Llamando a la molécula como A y al grafeno B. Cuando A se aproxima a B, la molécula tendrá más grados de libertad por los orbitales extra que se consideran del grafeno y viceversa, por tanto la distribución electrónica cambiará. Debido a lo anterior, en el sistema A+B se tendrá un cambio en su energía total y de acuerdo a la ecuación 2.13, una energía de adsorción mayor al valor esperado que no será comparable con la energía de A y B en estado aislado.

A distancias cortas como las que se presentan en este trabajo, se debe tomar en cuenta la deformación estructural producida por un sistema sobre otro, así que la ecuación de energía de adsorción debe modificarse de alguna manera para considerar las dos problemáticas descritas.

En el caso de la corrección debida al aumento de la base atómica se consideraron dos cálculos de orbitales fantasma, los cuales se refieren a funciones de la base atómica que no representan electrones y sirven para considerar el aumento de grados de libertad de la siguiente forma:

1. Cálculo de la molécula en su geometría relajada extraída del sistema compuesto, más los orbitales fantasma del grafeno
2. Cálculo del grafeno en su geometría relajada con los orbitales fantasma de la molécula.

Por otro lado, para tomar en cuenta los efectos de distorsión en los sistemas aislados se deben realizar los siguientes cálculos.

1. Cálculo de la geometría modificada del grafeno por la presencia de la molécula
2. Cálculo de la geometría de la molécula deformada por la presencia del grafeno

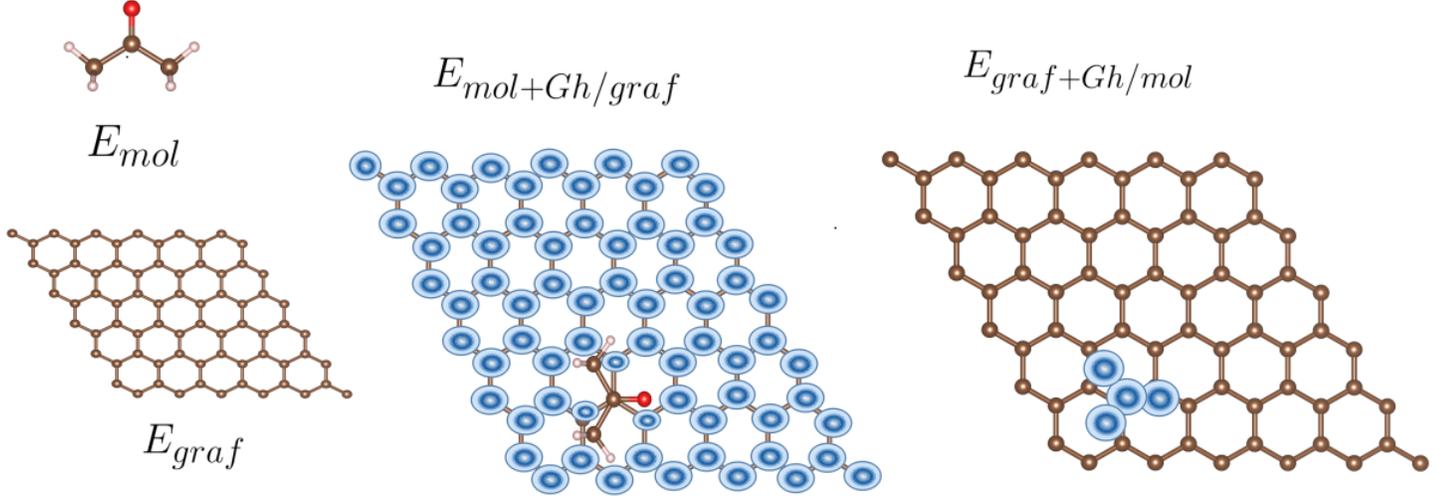


Figura 4.3: Corrección de superposición de bases (BSSE). E_{mol} corresponde a la energía de la molécula aislada, E_{graf} del grafeno aislado, $E_{mol+Gh/graf}$ la energía de la molécula física con los orbitales del grafeno (círculos azules) y $E_{graf+Gh/mol}$ la energía del sistema del grafeno con los orbitales de la molécula.

En la figura anterior se muestra esquemáticamente el concepto de *orbitales fantasma*. Finalmente se tiene que la energía de adsorción se modifica de la forma:

$$E_{ads} = |E_{G/mol}| - (|E_G| + |E_{mol}|) - [|E_{G/ghmol}| - |E_{G/dist}| + |E_{mol/ghG}| - |E_{mol/dist}|]. \quad (4.1)$$

Los primeros tres términos corresponden al cálculo de energía usual descrita por la ecuación 2.13. $E_{G/ghmol}$ es la energía del grafeno con los orbitales fantasma de la molécula y $E_{mol/ghG}$ la energía de la molécula con los orbitales fantasma del grafeno. Estas energías se restan debido al aumento de los grados de libertad en el sistema debido a la superposición de las bases. Por otro lado, $E_{G/dist}$ y $E_{mol/dist}$ son las energías del grafeno y de la molécula respectivamente que se distorsionan por la relajación, las cuales se suman a la energía de adsorción debido al aumento de la deformación estructural por la disminución de la distancia entre grafeno y molécula.

Con la anterior ecuación se tiene que las energías de adsorción para cada configuración usando las bases del algoritmo *simplex* son.

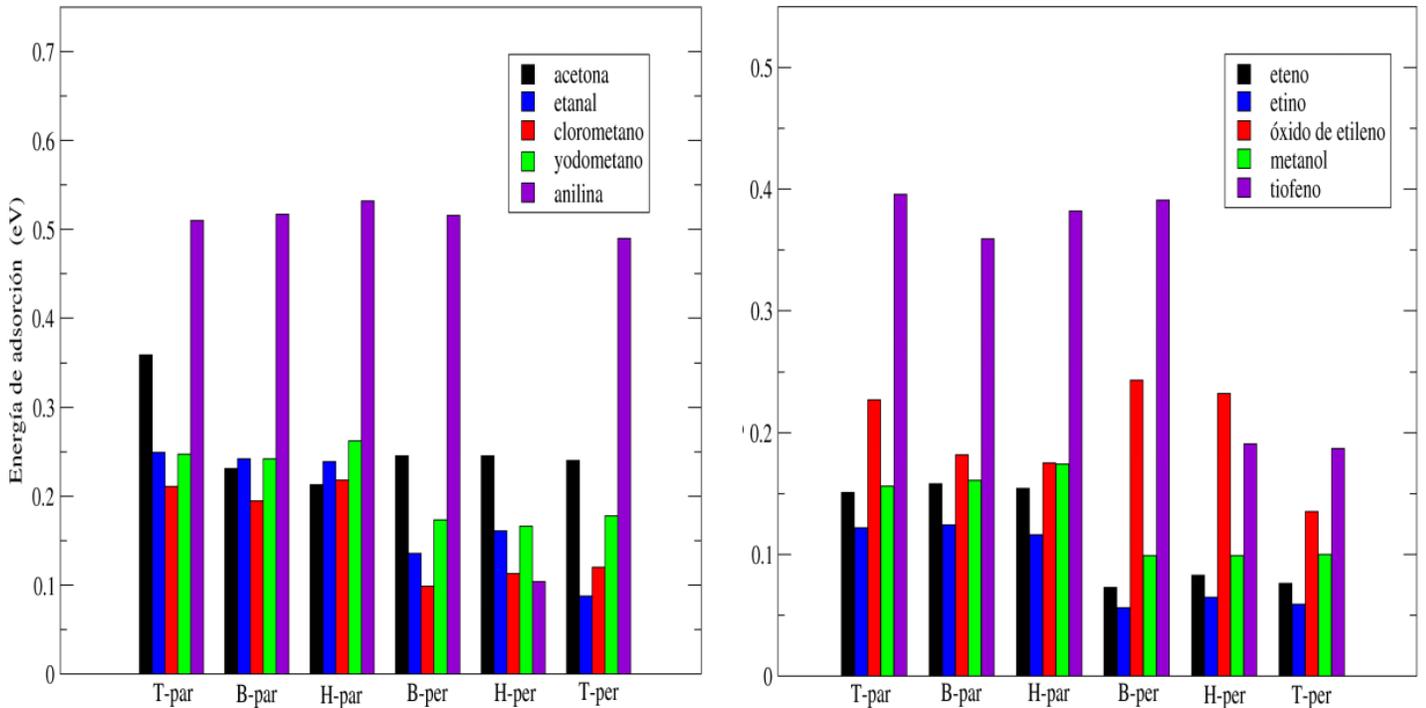


Figura 4.4: Energía de adsorción con corrección de superposición de bases (BSSE) mediante la implementación de las bases moleculares obtenidas con algoritmo *simplex*.

Se han dividido a las moléculas en dos grupos. Primeramente, en las gráficas de barras de la figura 4.4, del lado izquierdo se tienen las configuraciones utilizadas. Para la acetona la configuración más estable es *T-par* (0.359 eV), mientras que *B-par* y *H-par* son menos estables y sus energías de enlace son del mismo orden que las configuraciones perpendiculares (0.213-0.245 eV) debido a que en estas situaciones, las paralelas cambian su configuración al final de la relajación a la orientación perpendicular al grafeno.

En el caso de etanal las configuraciones paralelas son más estables, obteniendo valores de energía de adsorción de (0.239-249 eV), mientras que en el caso de las configuraciones perpendiculares se tiene rangos de energía de (0.088-0.136 eV).

Con el clorometano se tiene una situación similar, dado que las configuraciones más estables son las paralelas siendo *H-par* el sistema con mayor energía de adsorción (0.218 eV)

mientras que las perpendiculares tiene un rango de energías entre (0.099-0.120 eV).

El yodometano es análogo al anterior pues la configuración más estable es *H-par* con una energía de (0.262 eV), mientras que las configuraciones ortogonales tienen energías entre (0.166-178 eV).

En color lila se tienen las energías de adsorción de la Anilina, donde se muestra que la configuración más estable corresponde *H-par* con energía de (0.517 eV). Las demás configuraciones, exceptuando *H-per*, al finalizar la relajación tienen geometrías parecidas a la de mayor adsorción.

En el caso de las moléculas de la gráfica del lado derecho, se tiene primero al eteno donde las configuraciones más estables son las paralelas, siendo *B-par* la más estable (0.158 eV), mientras que las configuraciones perpendiculares que son menos reactivas tienen un rango de energías de (0.073-0.083 eV).

En color azul, el etino tiene las configuraciones paralelas con mayor estabilidad, siendo *B-par* la más estable con una energía de (0.124 eV), mientras que perpendicularmente se tienen energías de adsorción del rango de (0.056-0.065 eV).

Contrario a los casos anteriores y como se ha comentado previamente, para el óxido de etileno se tiene que la configuración más estable corresponde a *B-per* con una energía de adsorción de (0.243eV). Mientras que las demás configuraciones, paralelas como perpendiculares, tienen energías del rango de (0.135-0.232eV), así que las configuraciones paralelas ahora son menos estables.

En color verde, para el metanol, las configuraciones más estables corresponden a las paralelas, siendo *H-par* la más estable y su energía es (0.174eV), mientras que la configuraciones perpendiculares tienen energías de (0.099-0.100eV) lo cual indica que las moléculas les cuesta más trabajo tener esas configuraciones.

Finalmente, en el caso del tiofeno, se tiene que *T-par* es la configuraciones con mayor energía de adsorción (0.396 eV). Las configuraciones perpendiculares *H-per* y *T-per* son las menos estables al tener energías de enlace de (0.191eV) y (0.187eV) respectivamente. En el caso de *B-per*, que tiene una energía de enlace parecida a las más estables, se tiene que la estructura relajada en el caso es paralela, es decir la molécula gira.

Las configuraciones más estables descritas en la figura 4.4 coinciden con las de la tabla 4.1.

Además, la corrección BSSE muestra que las energías de adsorción disminuyen respecto a los métodos **I**, **II** y **III** mostrados en la sección anterior. En la figura 4.5 se muestra dicha disminución de la energía de adsorción respecto al método **III** implementado con el algoritmo *simplex* para la construcción de bases.

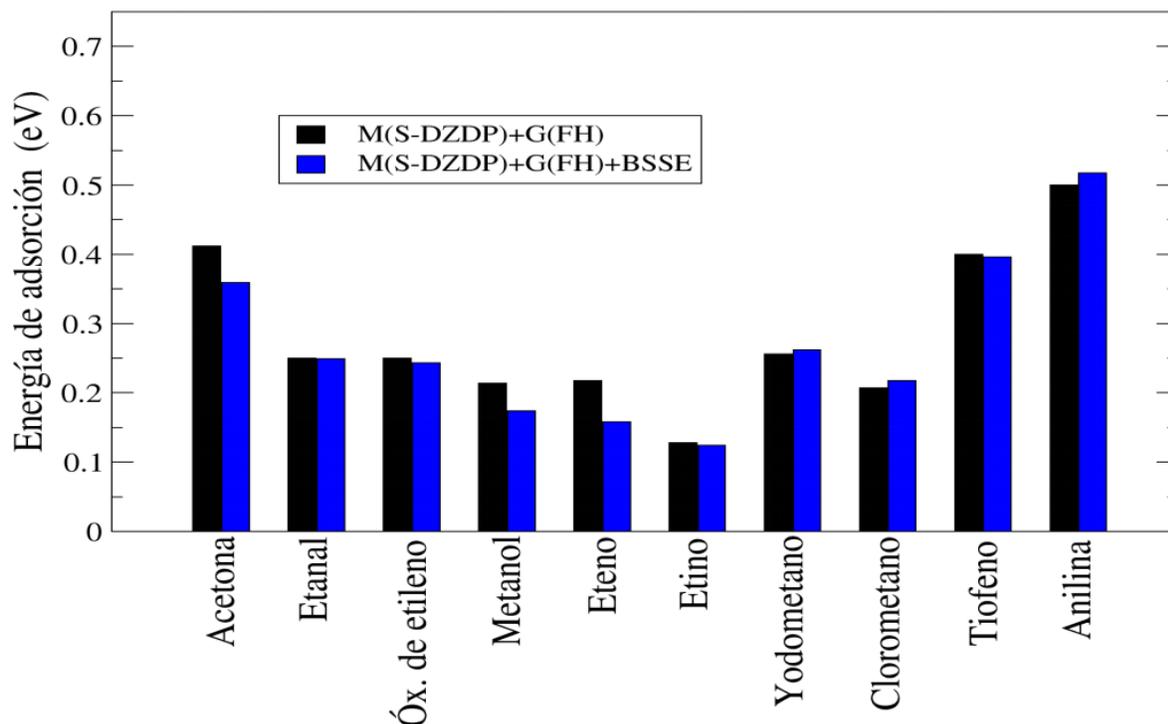


Figura 4.5: Energía de adsorción por el uso del algoritmo *simplex* en barras color negro y en barras de color azul las energías de adsorción corregidas usando las bases del mismo algoritmo más la corrección BSSE.

En la gráfica de barras 4.5 se muestra que en el caso de la acetona, óxido de etileno, metanol, eteno y tiofeno se reduce la energía de adsorción con el uso de la corrección BSSE, en cambio con el yodometano, clorometano y anilina la energía aumenta en promedio 0.015 eV, finalmente para el etanal y el etino la energía de adsorción se mantiene en promedio igual.

De acuerdo a la ecuación 4.1 se consideran las correcciones de la presencia de los orbitales fantasma denotados por los términos $E_{G/ghmol}$, $E_{mol/ghG}$ y la distorsión en la estructura de la molécula, grafeno descritos por $E_{mol/dist}$ y $E_{G/dist}$ respectivamente. La contribución que tengan en la energía de adsorción los orbitales fantasma o la distorsión de las estructuras

se ve reflejado en el cambio de esta energía. En las moléculas donde disminuye la energía después de la corrección, se debe a una contribución mayor en los orbitales fantasma que a la distorsión de las moléculas. Por otro lado, en las moléculas donde la energía se mantiene, esto se debe a que las contribuciones de los orbitales fantasma y la distorsión se anulan y no son significativas. Finalmente, cuando la energía de adsorción aumenta se debe a que los efectos de distorsión estructural son más importantes que la de los orbitales fantasma. Sin embargo, debido a que los cambios en la energía de adsorción son menores a 0.05 eV se concluye que los efectos de la corrección BSSE no son relevantes debido a que la superposición de bases atómicas de las moléculas con la del grafeno no son significativas.

4.3. Deformaciones del grafeno y moléculas

Para concluir el estudio de la dependencia de la energía de adsorción con el momento dipolar de las moléculas y con los grupos funcionales que las conforman. Se analiza mediante los efectos estructurales que tiene el grafeno en las moléculas y viceversa. Primero se muestra la corrugación de la monocapa de grafeno por la presencia de las moléculas mediante el cambio en la coordenada z antes y después de la relajación ($\Delta z = z_{fin} - z_{in}$). De acuerdo al código de colores, mientras sea de tono rojo $\Delta z > 0$ y si es azul $\Delta z < 0$.

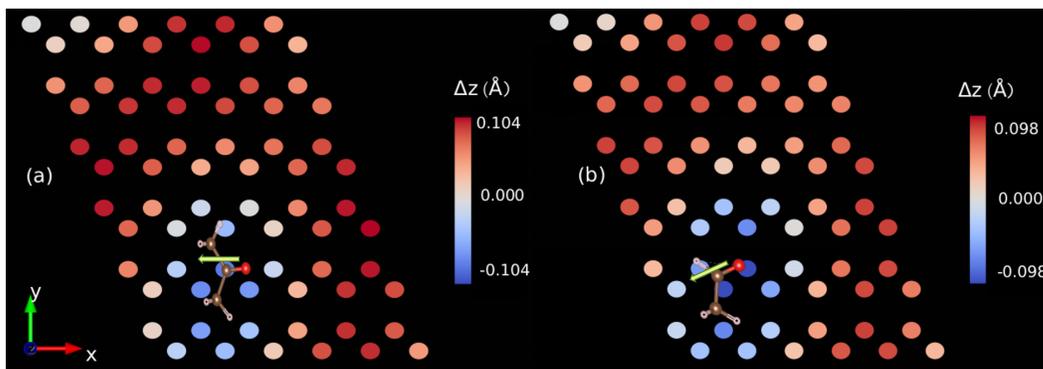


Figura 4.6: Corrugación de la monocapa de grafeno debido a la presencia de (a) acetona y (b) etanal. Las flechas en color amarillo corresponden a la dirección del momento dipolar eléctrico de las moléculas.

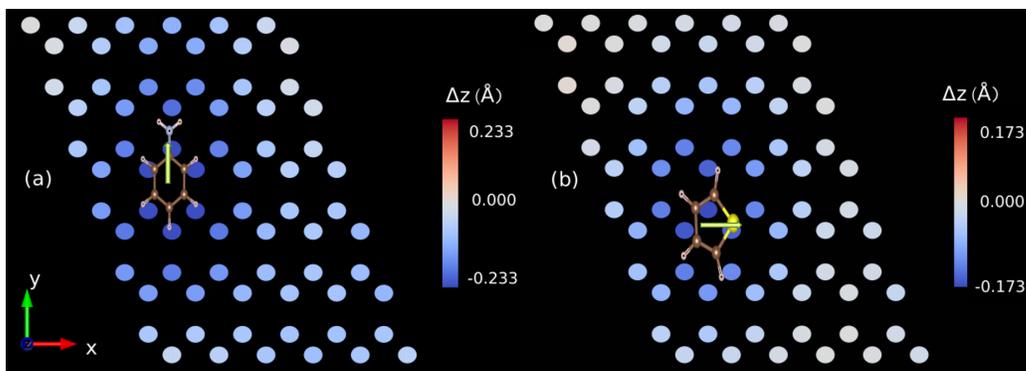


Figura 4.7: Corrugación de la monocapa de grafeno debida a la presencia de las moléculas de (a) anilina y (b) tiofeno. Las flechas en color amarillo corresponden a la dirección del momento dipolar eléctrico de las moléculas.

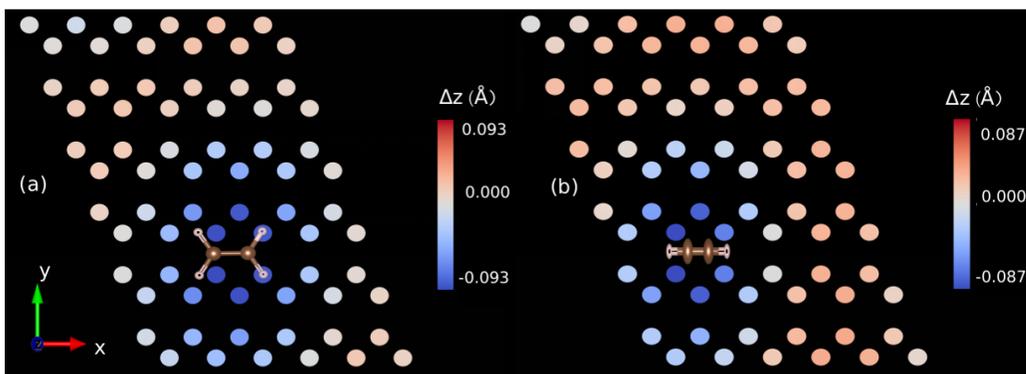


Figura 4.8: Corrugación de la monocapa de grafeno debida a la presencia de las moléculas de (a) eteno y (b) etino.

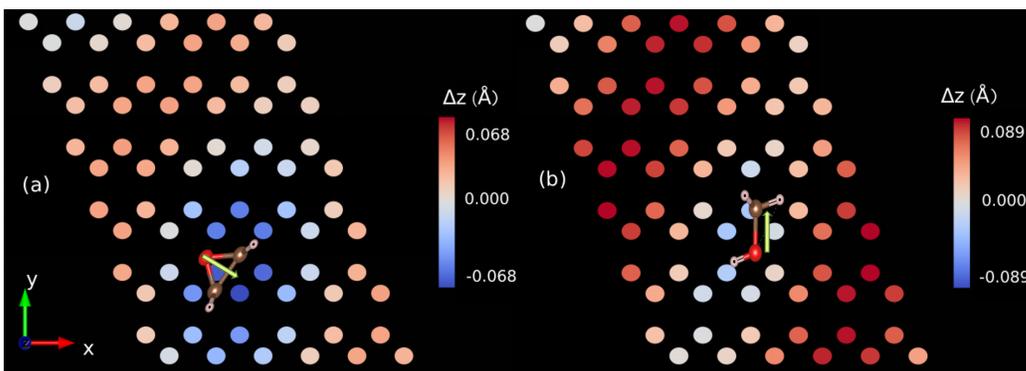


Figura 4.9: Corrugación de la monocapa de grafeno debida a la presencia de las moléculas de (a) óxido de etileno y (b) metanol. Las flechas en color amarillo corresponden a la dirección del momento dipolar eléctrico de las moléculas.

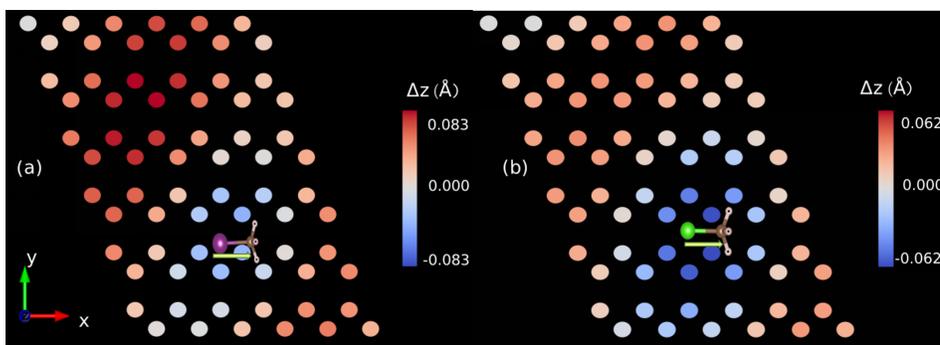


Figura 4.10: Corrugación de la monocapa de grafeno debido a la presencia de las moléculas de (a) yodometano y (b) clorometano. Las flechas en color amarillo corresponden a la dirección del momento dipolar eléctrico de las moléculas.

Las gráficas de 4.6-4.10 muestran como cambia estructuralmente la monocapa de grafeno por la presencia de las moléculas. Para el caso de la acetona se tiene que el cambio en la coordenada z en el grafeno en promedio es de 0.104 \AA , en la región por debajo de la molécula se presenta un cambio negativo con color azul, y en la zona circundante un cambio positivo en color rojo. Respecto al etanal en 4.6(b) se tiene el mismo comportamiento pero con menor variación de la coordenada z al ser de 0.098 \AA .

Para la anilina y el tiofeno se tiene que en promedio hay un cambio negativo de -0.233 y -0.173 \AA respectivamente en la región de la molécula. Sin embargo, la región circundante se mantiene sin cambios significativos como se muestra en color blanco.

En el eteno y etino de la figura 4.8, se tiene que hay un cambio negativo en la coordenada z de los átomos de carbono de la monocapa de -0.093 \AA y -0.087 respectivamente y en las regiones circundantes no hay variación significativa en las posiciones de la monocapa.

En la figura 4.9(a) para el óxido de etileno se tiene una variación negativa en promedio de -0.058 \AA en la región por debajo de la molécula y en la región exterior se tiene poca corrugación del grafeno. En cambio para el metanol de 4.9(b) se tiene mayor variación positiva fuera de la región de la molécula de 0.089 \AA .

Finalmente en el yodometano se observa en la figura 4.10(a) que en la región por debajo de la molécula no se presenta variación significativa en el grafeno pero fuera de esta, la coordenada z cambia en promedio 0.083 \AA . Por otro lado en el clorometano de la figura 4.10(b), se observa una variación negativa de las posiciones del grafeno de -0.062 \AA en la

zona de la molécula y fuera de esta no hay cambios significativos.

Como se comentó anteriormente, la posición previa a la relajación del grupo funcional sobre el plano del grafeno era de 4.00 Å. A continuación se muestra como se modifican las posiciones de las moléculas por la presencia del grafeno mediante el parámetro $\Delta z_{mol} = (4 - z_{fin})$ Å, el cual es la diferencia en la dirección z de la posición del átomo de referencia de cada molécula.

Tabla 4.2: Cambio de la coordenada z del átomo de referencia del grupo funcional de las moléculas

Molécula	Átomo de referencia	Δz_{mol} Å
acetona	oxígeno (O)	1.16 Å
etanal	oxígeno (O)	1.26 Å
metanol	oxígeno (O)	1.16 Å
óx. de etileno	oxígeno (O)	1.16 Å
eteno	carbono (C)	0.38 Å
etino	carbono (C)	0.42 Å
yodometano	yodo (I)	0.36 Å
clorometano	cloro (Cl)	0.76 Å
tiofeno	azufre (S)	0.77 Å
anilina	nitrógeno (N)	0.26 Å

Se tiene que las moléculas con átomo de oxígeno (acetona, etanal, metanol, óxido de etileno) son las que más se acercan a la superficie de grafeno, en promedio 1.16 Å, debido a que el oxígeno tiene una electronegatividad alta. En el caso de los hidrocarburos (eteno, etino), estas moléculas se acercan 0.4 Å al grafeno. Los halogenuros (yodometano, clorometano) se acercan 0.36 Å y 0.76 Å al grafeno respectivamente y para el tiofeno y anilina se tiene un acercamiento del átomo al grafeno de 0.77 Å y 0.26 Å. Además, de acuerdo a las distancias interatómicas y ángulos característicos descritos en el apéndice D, se tiene que ninguno de ellos tiene cambios significativos por la adsorción respecto al estado aislado

de las moléculas.

Anteriormente, se mostraron los efectos estructurales del grafeno por la presencia de las moléculas. Se tiene que la monocapa presenta corrugación en la zona de las moléculas pues los átomos de carbono de la región se alejan de sus posiciones iniciales, pero fuera de esta región los átomos de carbono suben en la dirección z como se muestra en color rojo. Esta situación se presenta en la acetona, etanal, metanol, óxido de etileno, yodometano y clorometano donde se observa una región de concavidad de la monocapa por debajo de las moléculas. Para el caso del eteno y etino se muestra este comportamiento de corrugación pero en menor medida debido a que el código de colores de color rojo es de menor intensidad. Por otro lado, para la anilina y tiofeno se tiene que la monocapa de grafeno se aleja de las moléculas en una región más amplia que en los demás casos. Esto se justifica debido a la interacción de las densidades de carga electrónicas del grafeno y la molécula que tienden a generar una repulsión electrostática entre ellas y la contribución de este efecto dependerá de la estructura electrónica de los sistemas.

Finalmente, en la tabla 4.2 se muestra la variación de la posición en z de los átomos de referencia las moléculas al grafeno, en donde se tiene que aquellas con oxígeno son las que más se acercan al grafeno, esto se puede explicar debido a que este elemento es más electronegativo que los demás átomos de referencia. Sin embargo, no se tiene una relación entre estas propiedades estructurales y la energía de adsorción de las moléculas debido a que moléculas como el tiofeno o anilina, a pesar de tener una energía alta, se alejan en mayor medida al grafeno debido a la repulsión electrostática.

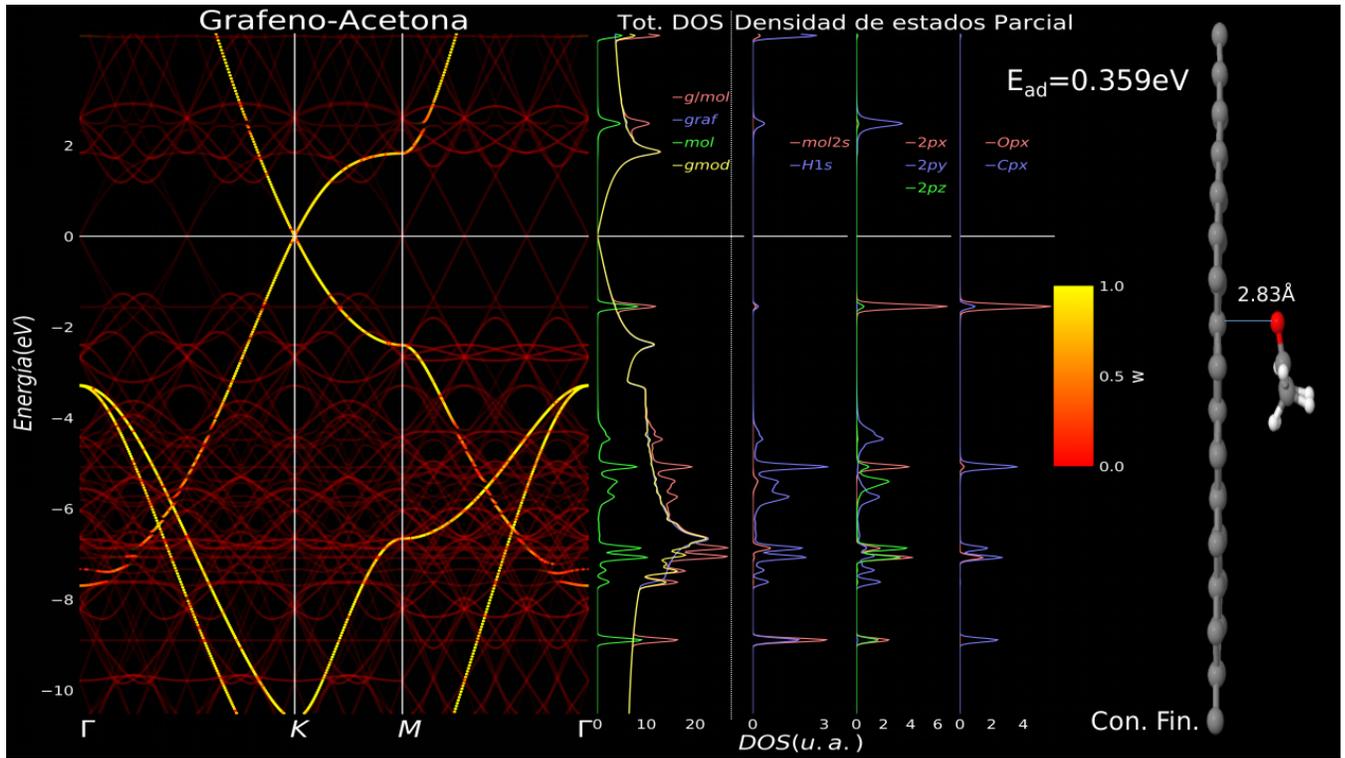
Es importante mencionar que tanto las moléculas y el grafeno no presentan variaciones en sus distancias interatómicas y ángulos entre enlaces, por tanto se concluye que no se presentan enlaces de tipo químico. En la siguiente sección se mostrará el efecto de la adsorción en la estructura electrónica mediante el desdoblamiento de bandas electrónicas.

4.4. Desdoblamiento de estructura de bandas y densidad de estados

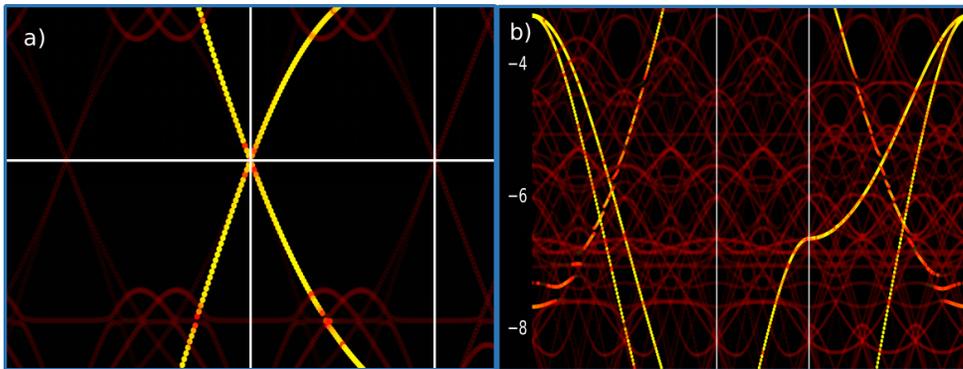
Buscando una posible transferencia de carga entre la molécula y grafeno o viceversa, así como la modificación de la estructura electrónica del grafeno. Se realizó el desdoblamiento de bandas (apéndice B) donde se proyectaron los estados de la súpercelada en la primer zona de Brillouin de la celda primitiva, con el fin de observar como la molécula modificó la estructura de bandas del grafeno, además de calcular la densidad de estados total y parcial para dilucidar cuales orbitales moleculares interactúan con la monocapa del grafeno para cada sistema.

La figura 4.11 visualiza el desdoblamiento de la estructura de bandas del sistema **grafeno-acetona**. El código de colores representa que conforme se tiende al rojo, los estados de la supercelda son menos parecidos a la celda primitiva y si el color es amarillo pasa lo opuesto, de acuerdo al peso espectral w que se define en el apéndice B. La dispersión de energía se desplaza al nivel de Fermi y el punto del cono de Dirac ubicado en K no se mueve respecto a E_F , por tanto no hay transferencia de carga entre la molécula y grafeno o viceversa (fig. 4.11(b)). La estructura de bandas se distorsiona en el rango energético de (-4,-8 eV), figura 4.11(b), pues se forman pequeñas brechas de energía debido a la interacción de los orbitales moleculares con los del grafeno.

En el centro de la figura 4.11(a) se presentan las densidades de estados totales del sistema grafeno-acetona (rojo), grafeno asilado (azul), acetona (verde) y del grafeno modificado por la acetona (amarillo) en unidades arbitrarias (a.u). Al comparar las densidades del grafeno antes y después de la relajación (azul y amarillo), hay presencia de estados moleculares en el rango de energía de distorsión. La estructura electrónica del grafeno cambia y se forman las brechas de energía como se observa en el acercamiento. De acuerdo a las densidades parciales, del lado izquierdo, son los estados $2p_x$ de los carbonos y del oxígeno de la molécula los que interactúan con los p_z del grafeno.



(a)



(b)

Figura 4.11: (a) Del lado izquierdo se encuentra el desdoblamiento de bandas electrónicas del sistema **grafeno-acetona**. En el centro, en color rojo (g/mol) la densidad de estados total para el sistema grafeno-molécula, la densidad de la monocapa de grafeno aislada en azul (graf), en verde la densidad de la molécula aislada (mol) y en color amarillo la densidad de estados del grafeno extraída del sistema compuesto (gmod). Del lado derecho se muestran las densidades de estados parciales de los orbitales 2s y 1s de la molécula, así como de los px, py, pz. Finalmente la configuración del sistema después de relajarlo. (b) Acercamiento al nivel de Fermi del grafeno donde se observa que coincide con la energía del punto de Dirac y no hay transferencia de carga. La zona de distorsión de bandas electrónicas en el rango de (-8,-4)eV.

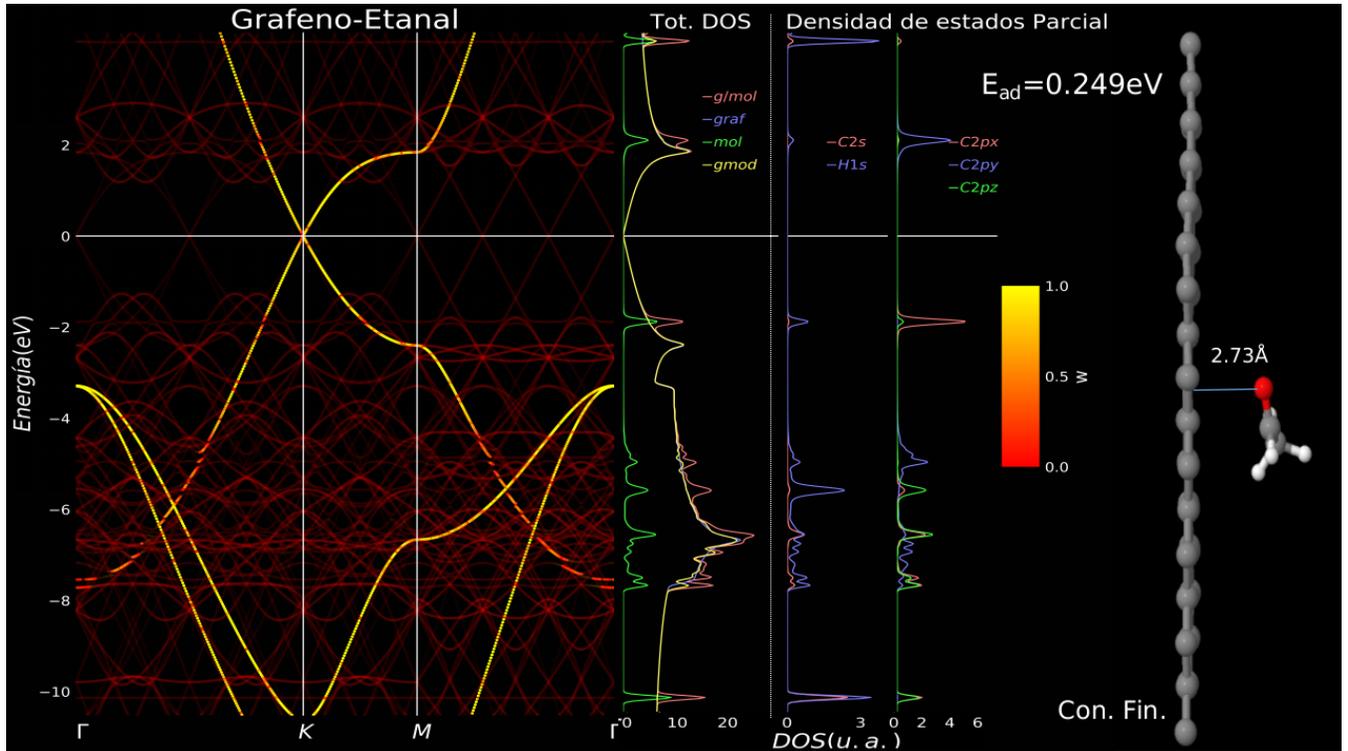
En la gráfica de la figura 4.12 se muestra el desdoblamiento de bandas del sistema **grafeno-etanal**, donde el significado del código de colores es análogo al caso anterior. En esta gráfica se observa una distorsión muy parecida al caso de la acetona.

Primeramente, la estructura de bandas es desplazada, colocando al nivel de Fermi en cero. Esta energía coincide con el nivel del cono de Dirac en K como se muestra en el acercamiento de la figura 4.12(b), además se tiene dispersión lineal de las bandas de valencia y conducción en la zona.

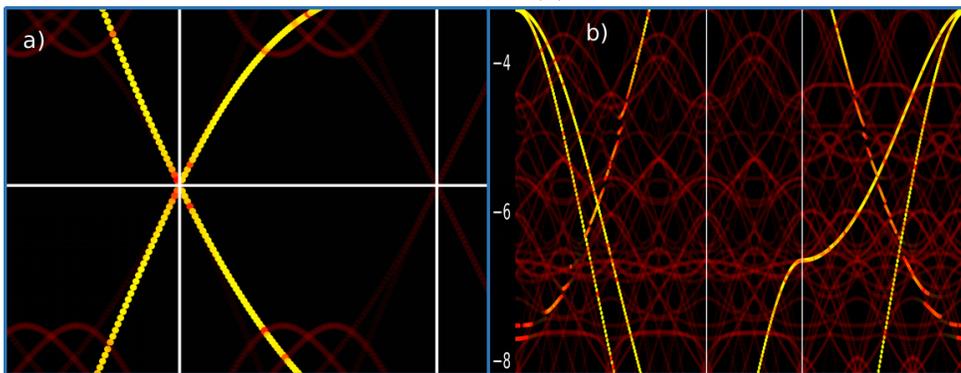
La estructura de bandas se distorsiona en la región de (-8,-4eV) presentando pequeñas brechas de energía. Estudiando las densidades de estados totales y parciales, se observa que los estados $2p_x$ del carbono y oxígeno del etanal interaccionan con los orbitales $2p_z$ del carbono del grafeno. Poniendo énfasis en la densidad de estados total, se observa que al comparar la densidad del grafeno en sus estado aislado (color azul) con la del mismo pero extraída del sistema compuesto (color amarillo) se tienen mayores variaciones en la densidad en el mismo rango de la distorsión de la estructura de bandas, por tanto las interacciones entre los orbitales previamente comentados son aquellas que forman las brechas de energía.

En la figura 4.13 se observa el desdoblamiento de la estructura de bandas desplazada al nivel de Fermi (E_F) de sistema **grafeno-clorometano** en el cual no se observa transferencia de carga eléctrica debido a que la energía del cono de Dirac coincide con E_F , figura 4.13(b). A diferencia de los sistemas anteriores se tiene que la estructura de bandas se distorsiona en el rango de energía de (-6,-8 eV), en menor medida como se observa en el acercamiento de la figura.

Cerca de -3 eV se forma una pequeña brecha de energía cerca del punto M debido a la presencia de estados moleculares como presenta la densidad de estados electrónica de la molécula (curva verde de la densidad total). De acuerdo a las densidades de estados del grafeno aislado y del sistema compuesto descritas por las curvas en azul y amarillo respectivamente, el grafeno siente menos la presencia del clorometano al compararlo con la acetona o etanal, dado que en este caso el átomo de cloro de la molécula es el que interactúa en mayor medida con el grafeno pero lo hace en un nivel energético superior (-3 eV) mediante sus orbitales $3p$.

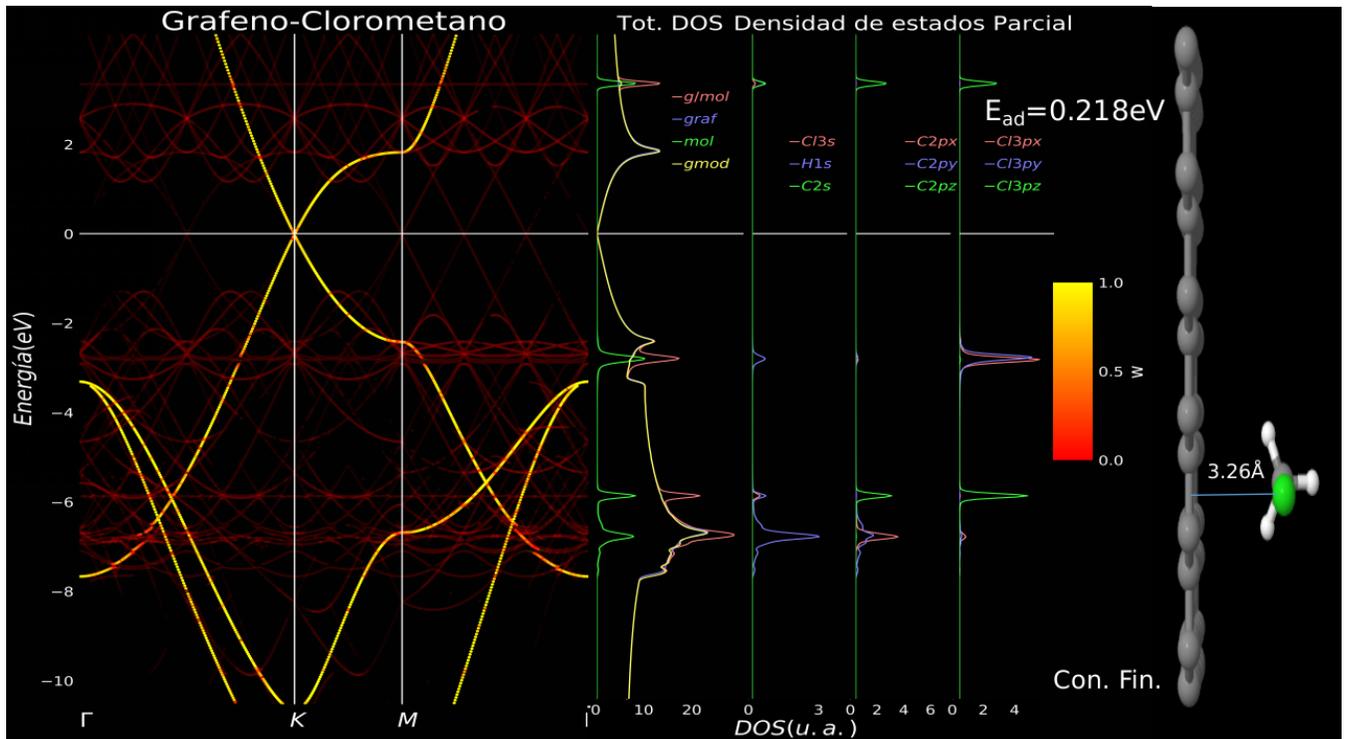


(a)

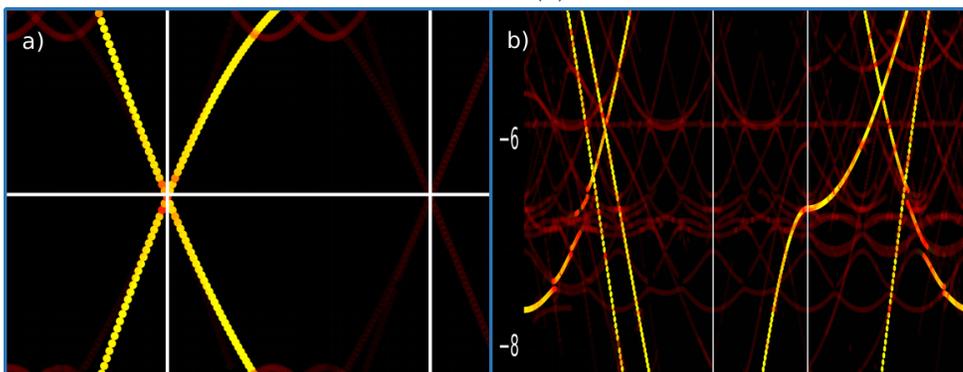


(b)

Figura 4.12: (a) Del lado izquierdo se encuentra el desdoblamiento de bandas electrónicas del sistema **grafeno-etanol**. En el centro, la densidad de estados total para el sistema compuesto en color rojo (g/mol), la densidad de la monocapa de grafeno aislada en azul (graf), en verde la densidad del etanol aislado (mol) y en color amarillo la densidad de estados del grafeno extraída del sistema compuesto (gmod). Del lado derecho se muestran las densidades de estados parciales de los orbitales 2s y 1s de la molécula, así como para los px, py, pz del carbono. Finalmente la configuración del sistema donde se observa como el átomo de oxígeno en color rojo se encuentra más cercano a la superficie. (b) Acercamiento al nivel de Fermi del grafeno donde se muestra que coincide con la energía del punto de Dirac y no hay transferencia de carga. Y la zona de distorsión de bandas electrónicas en el rango de (-8,-4)eV.



(a)



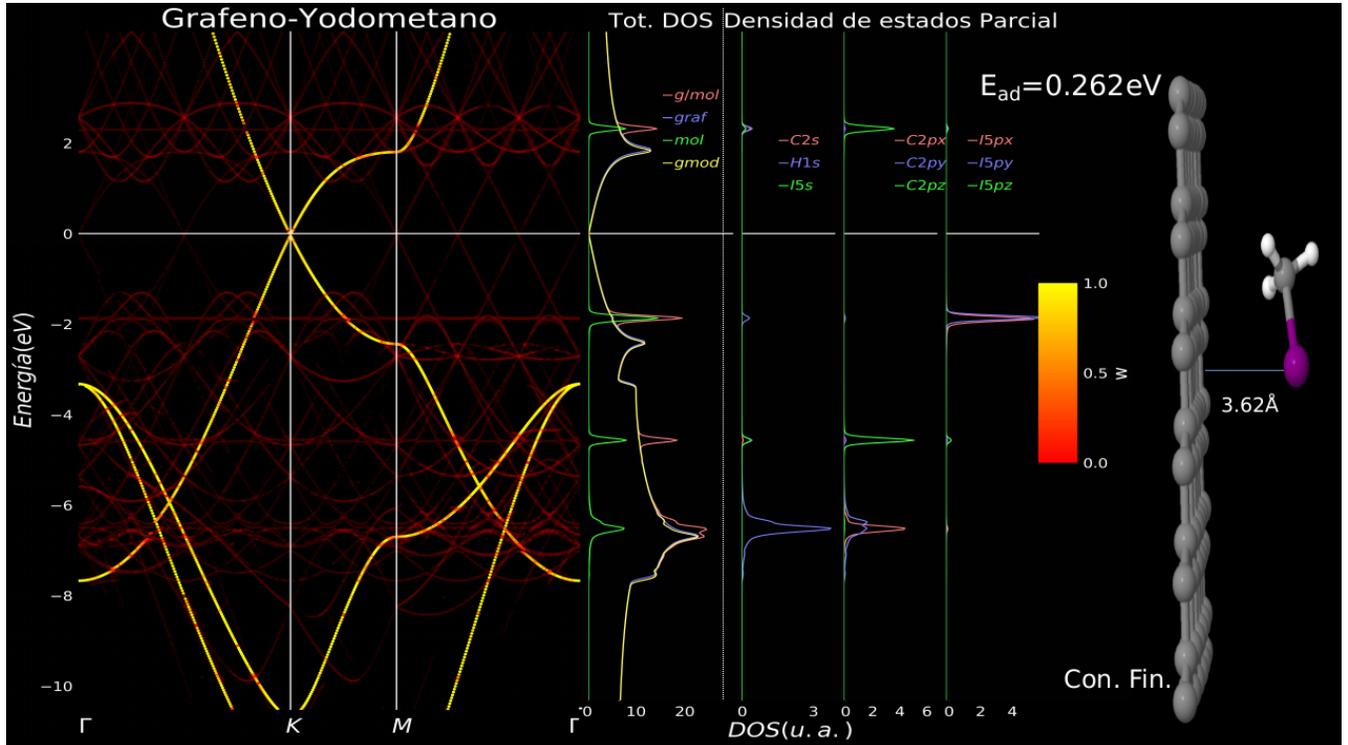
(b)

Figura 4.13: (a) Del lado izquierdo se encuentra el desdoblamiento de bandas electrónicas del sistema **grafeno-clorometano**. En el centro, la densidad de estados total para el sistema grafeno-clorometano en color rojo (g/mol), la densidad de la monocapa de grafeno aislada en azul (graf), en verde la densidad del eteno aislado (mol) y en color amarillo la densidad de estados del grafeno extraída del sistema compuesto (gmod). Del lado derecho se muestran las densidades de estados parciales de los orbitales 2s del carbono, 1s del hidrógeno y 3s del cloro. La densidad de las proyecciones de los orbitales 2p del carbono así como las proyecciones de los 3p del cloro en la última gráfica. Finalmente la configuración del sistema. (b) Acercamiento al nivel de Fermi del grafeno donde se muestra que coincide con la energía del punto de Dirac y no hay transferencia de carga. Zona de distorsión de bandas electrónicas en el rango de (-8,-6)eV.

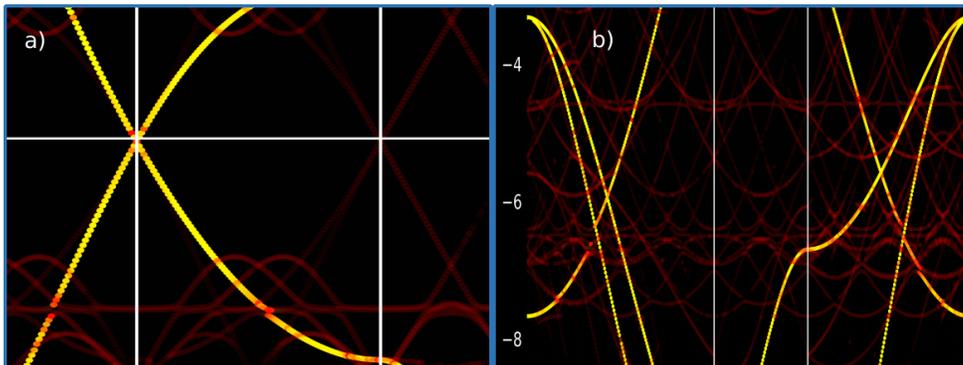
De forma análoga al grafeno con clorometano, se muestra en la figura 4.14 el desdoblamiento del sistema **grafeno-yodometano** desplazado en el nivel de Fermi que coincide con la energía del cono, por tanto no hay transferencia de carga. La estructura de bandas presenta menos distorsión respecto al sistema con clorometano reduciendo la cantidad de brechas de energía en el intervalo de (-6 , -8 eV) pues los estados moleculares no interactúan con los del grafeno como se muestra en la densidad de estados total. A pesar de que los estados $5p$ se encuentran cerca de -2 eV en el espectro de energía, estos no interactúan con el grafeno, esto se muestra igual en la configuración final del sistema donde el átomo de cloro (color morado) queda más alejado de la monocapa.

En el sistema **grafeno-anilina**, el desdoblamiento de bandas de la figura 4.15 de igual forma no muestra una transferencia de carga al no haber diferencia entre el nivel de Fermi y la energía del cono de Dirac. En este caso se tiene una estructura electrónica con menos distorsión por debajo de E_F . Se observa lo mismo en las densidades de estados del grafeno (curvas azul y amarilla de T.DOS), pero aun así se presentan pequeñas brechas de energía, en especial una cercana al nivel de Fermi (-0.5 eV) asociada a la interacción de los estados $2p$ del carbono y del nitrógeno de la anilina. Recordando que esta molécula de nuestro conjunto es aquella con mayor energía de adsorción (0.517eV).

El desdoblamiento de bandas del sistema **grafeno-tiofeno** en la figura 4.16, muestra que tampoco hay transferencia de carga eléctrica al coincidir el nivel de Fermi con la energía en el punto K en el cero de energía. La estructura electrónica tampoco presenta grandes distorsiones exceptuando pequeñas brechas de energía cerca de los -2 eV y en el intervalo de (-4,-6 eV) donde se tiene por igual en la densidad de estados total al comparar la densidad del grafeno aislado y modificado. Finalmente de las densidades de estados parciales se muestra que los estados moleculares $2p$ del carbono de la molécula son los que interactúan con los del grafeno mayoritariamente y en menor medida los $3p$ del azufre.

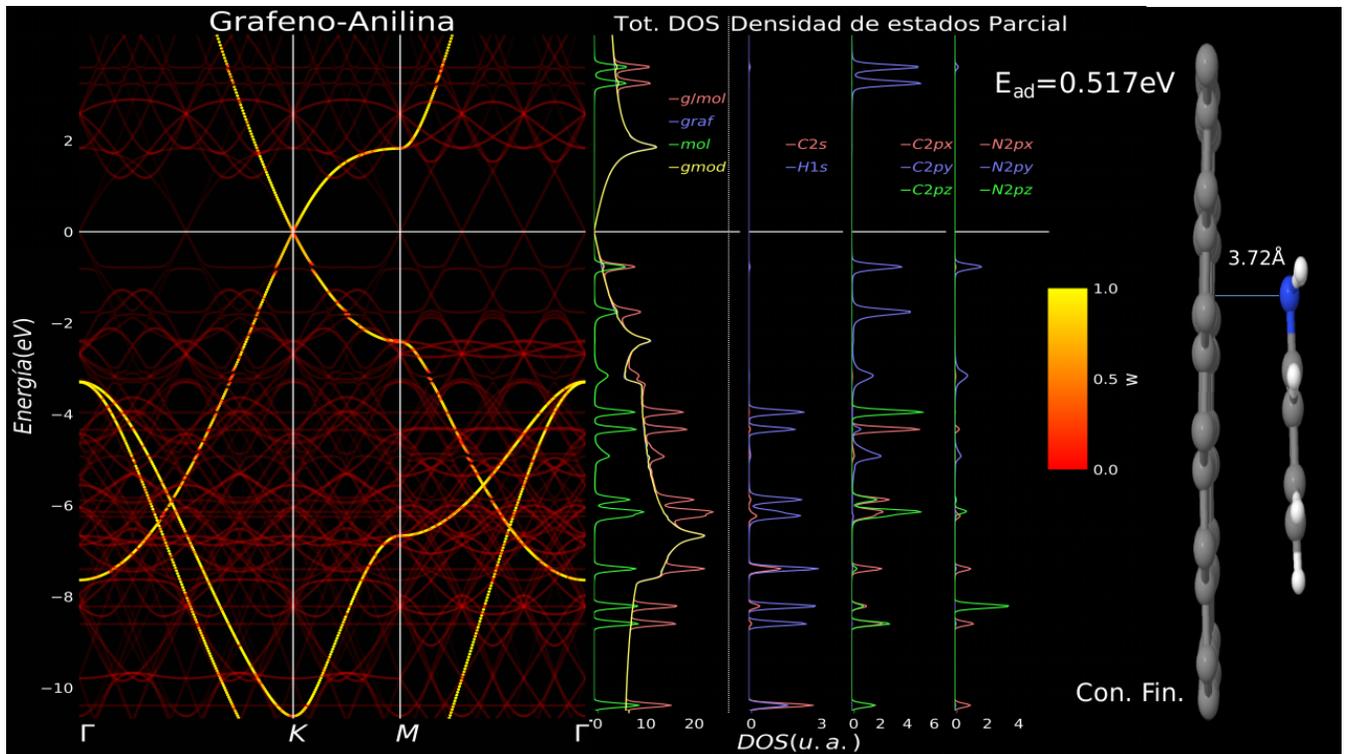


(a)

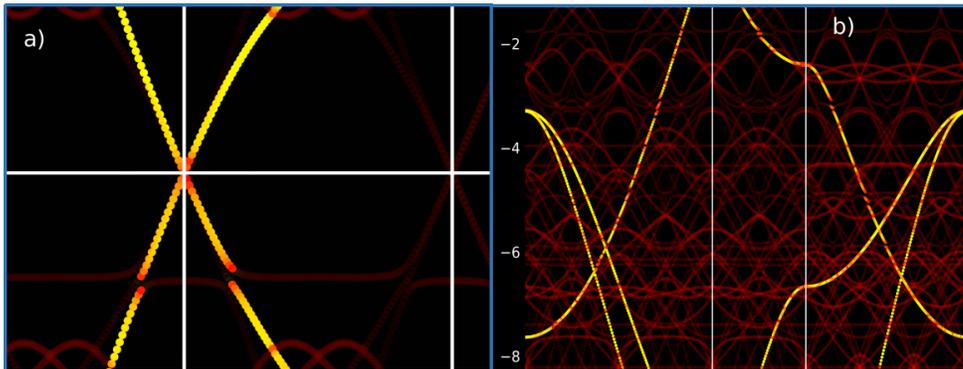


(b)

Figura 4.14: (a) Del lado izquierdo se encuentra el desdoblamiento de bandas electrónicas del sistema **grafeno-yodometano**. En el centro, la densidad de estados total para el sistema grafeno-molécula en color rojo (g/mol), la densidad de la monocapa de grafeno aislada en azul (graf), en verde la densidad del yodometano aislado (mol) y en color amarillo la densidad de estados del grafeno extraída del sistema compuesto (gmod). Del lado derecho se muestran las densidades de estados parciales de los orbitales 2s del carbono, de los 1s de hidrógeno y los 5s del yodo. Luego la densidad para los px, py, pz del carbono y las proyecciones de los 5p del yodo. Finalmente la configuración del sistema donde el átomo de yodo se aleja en mayor medida que el átomo de carbono de la molécula. (b) Acercamiento al nivel de Fermi del grafeno donde se muestra que coincide con la energía del punto de Dirac y no hay transferencia de carga y la zona de distorsión de bandas electrónicas en el rango de (-8,-6)eV

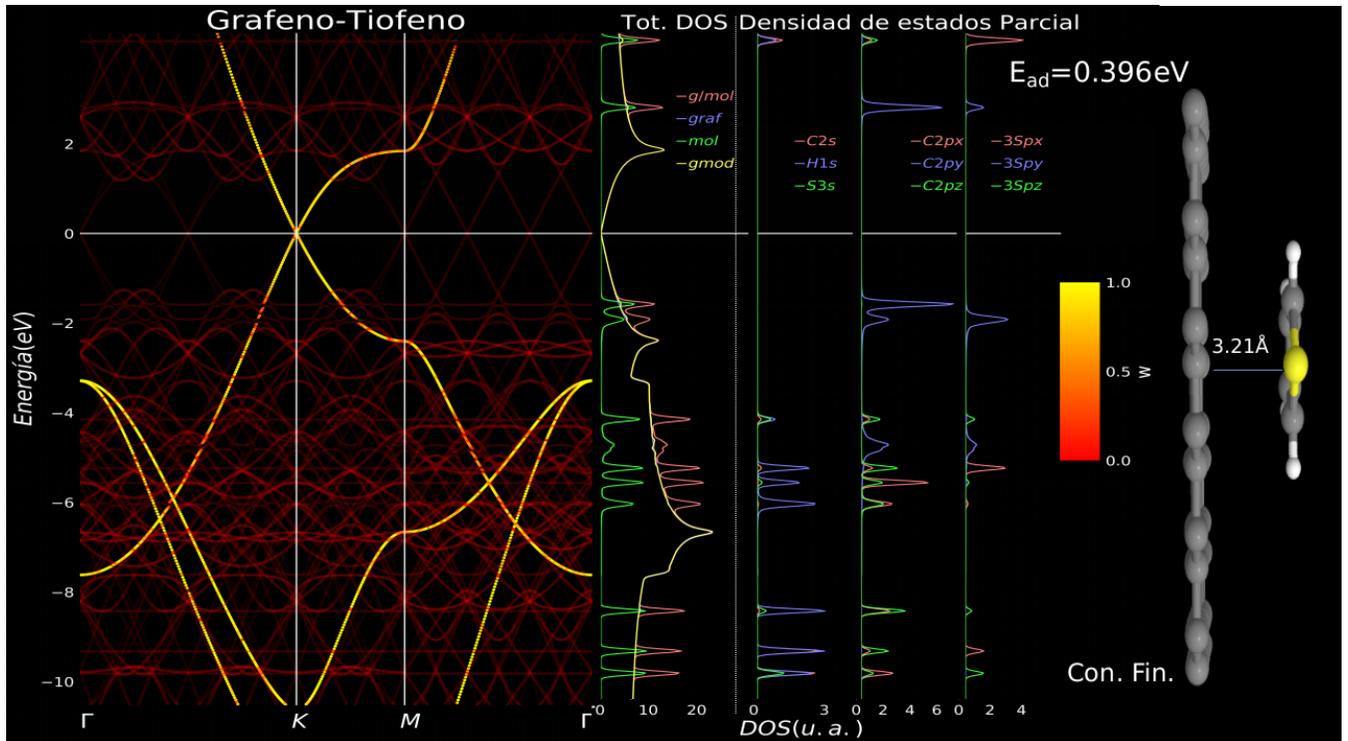


(a)

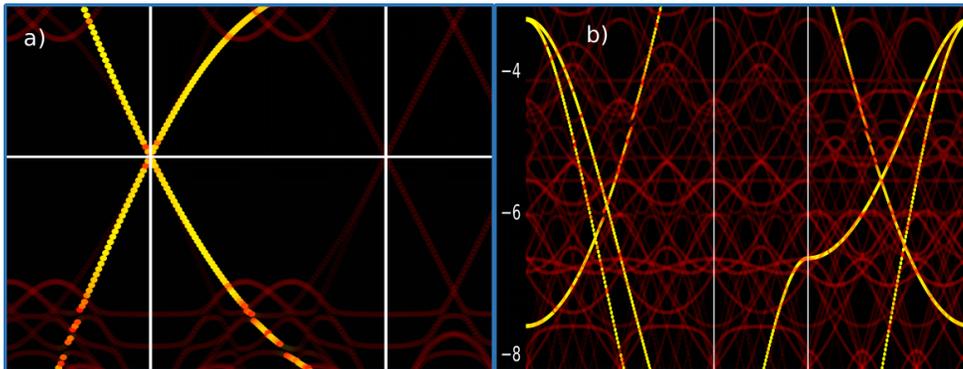


(b)

Figura 4.15: (a) Del lado izquierdo se encuentra el desdoblamiento de bandas electrónicas del sistema **grafeno-anilina**. En el centro, la densidad de estados total para el sistema grafeno-molécula en color rojo (g/mol), la densidad de la monocapa de grafeno aislada en azul (graf), en verde la densidad de la anilina aislada (mol) y en color amarillo la densidad de estados del grafeno extraída del sistema compuesto (gmod). Del lado derecho se muestran las densidades de estados parciales de los orbitales 2s y 1s del carbono e hidrógeno respectivamente, luego la densidad de los orbitales px, py, pz del carbono y las proyecciones de 2p del nitrógeno. Finalmente, la configuración del sistema muestra que la molécula es completamente paralela al plano del grafeno. (b) Acercamiento al nivel de Fermi del grafeno que muestra que coincide con la energía del punto de Dirac y no hay transferencia de carga, además se observa que por debajo del nivel de Fermi, se forma una pequeña brecha prohibida. Zona de distorsión de bandas electrónicas en el rango de $(-8,-4)$ eV



(a)



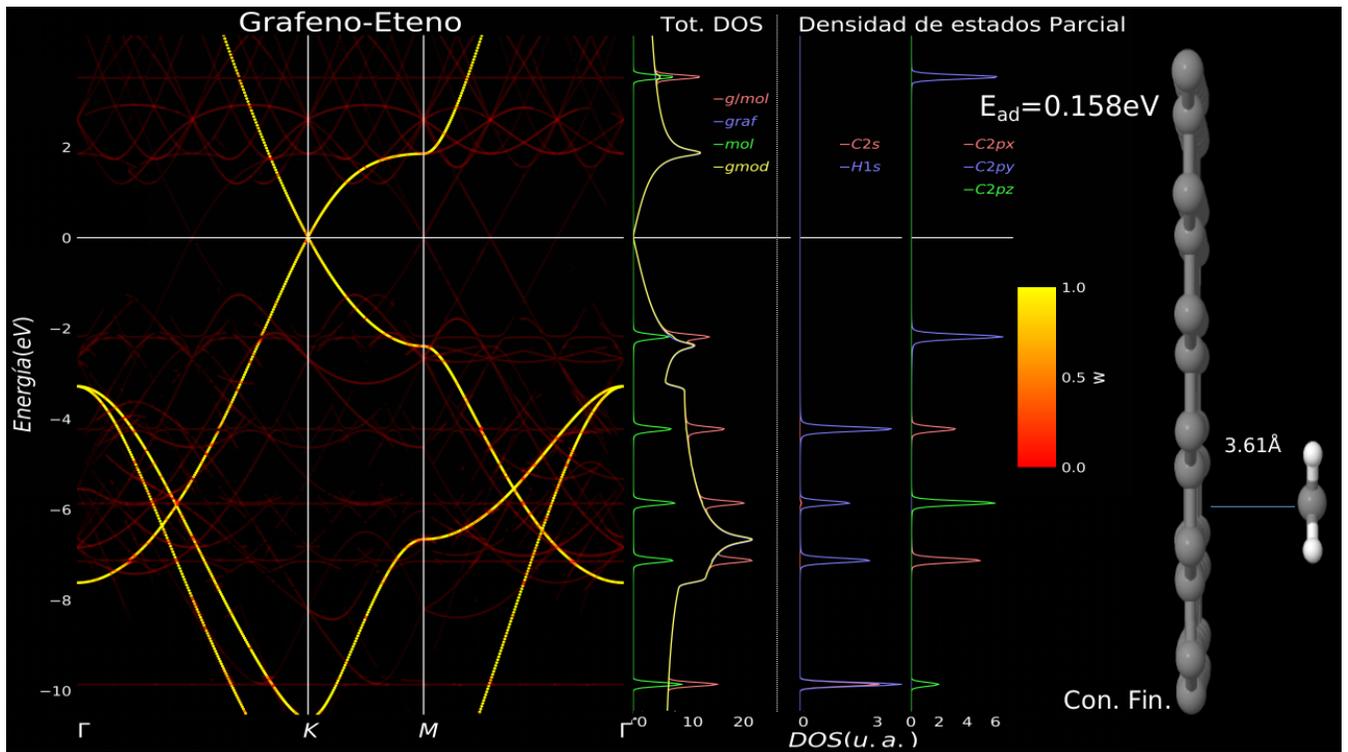
(b)

Figura 4.16: (a) Del lado izquierdo se encuentra el desdoblamiento de bandas electrónicas del sistema **grafeno-tiofeno**. En el centro, la densidad de estados total para el sistema grafeno-molécula en color rojo (g/mol), la densidad de la monocapa de grafeno aislada en azul (graf), en verde la densidad del tiofeno aislado (mol) y en color amarillo la densidad de estados del grafeno extraída del sistema compuesto (gmod). Del lado derecho se muestran las densidades de estados parciales de los orbitales 2s del carbono, 1s de hidrógeno y 3s del azufre. Luego las proyecciones 2p del carbono y 3p del azufre. Finalmente la configuración del sistema muestra que el anillo del tiofeno es paralelo al plano de grafeno. (b) Acercamiento al nivel de Fermi del grafeno donde se muestra que coincide con la energía del punto de Dirac y no hay transferencia de carga además que hay brechas prohibidas por debajo del nivel de Fermi en -2 eV. Zona de distorsión de bandas electrónicas en el rango de (-8,-4)eV.

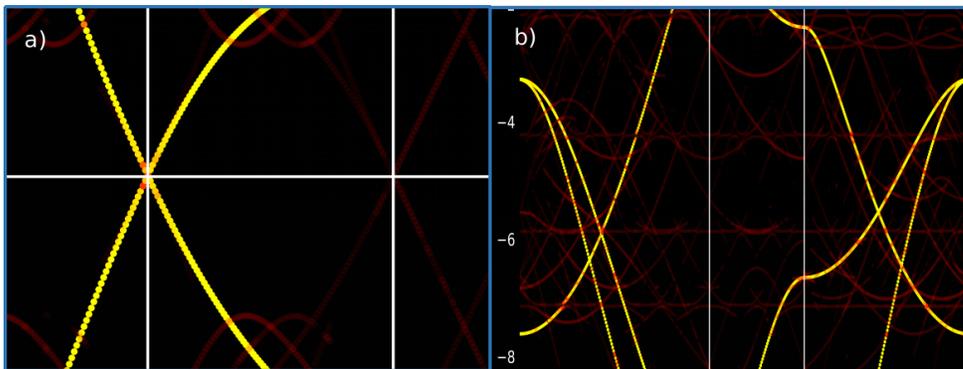
En la figura 4.17 se muestra el sistema **grafeno-eteno**. El desdoblamiento de bandas no muestra una distorsión significativa por la presencia de la molécula lo cual era de esperarse puesto que el eteno es no polar. Tampoco hay transferencia de carga al tener el nivel de Fermi con la misma energía que el cono de Dirac en el punto K. Respecto a la densidad de estados total, no hay diferencias significativas entre la del grafeno aislado (azul) y la del grafeno modificado por la molécula (amarilla) lo cual concluye que el grafeno electrónicamente no siente la presencia de esta molécula. Lo cual corrobora la poca energía de adsorción (158 eV) que tiene este sistema.

En caso del sistema **grafeno-etino** de la figura 4.18, es muy similar al eteno debido a que el desdoblamiento de bandas no muestra una distorsión significativa en la estructura respecto a la celda primitiva del grafeno y tampoco una transferencia de carga eléctrica, aunque es de interés observar que se forman pequeñas brechas energéticas cerca de los -3 eV entre el punto Γ y el punto K de la zona irreducible de Brillouin. Análogo a la estructura de bandas, en la densidad de estados total tampoco se muestra una distorsión en la densidad del grafeno aislado y del sistema compuesto, además que los picos de la densidad total del sistema compuesto corresponden a los estados moleculares $2p$ del carbono y $1s$ del hidrógeno del etino.

Para el desdoblamiento del sistema **grafeno-óxido de etileno** de la figura 4.19 se presenta al igual que los demás sistemas, no hay transferencia de carga pues el nivel de Fermi y el cono de Dirac tienen la misma energía cuando se recorre la estructura de bandas a E_F . En este caso la dispersión electrónica sí presenta una mayor distorsión al formarse brechas de energía en el rango de (-8, -4 eV) como en el caso del etanal y acetona, esto de igual forma se vislumbra en la densidad de estados total donde la forma de ella para el grafeno aislado (curva azul) se modifica respecto a la obtenida del sistema compuesto (amarillo) en el rango de (-7, -8 eV). Es de interés observar la brecha que se forma entre el punto K y M cerca de los -2 eV la cual expresa una interacción entre los orbitales $2p$ del oxígeno y carbono de la molécula con los del grafeno como se muestra en las densidades de estados parciales, en especial de los $2p_y$ del átomo de oxígeno al tener mayor contribución. Finalmente, eso igual se observa en la configuración final del sistema donde el átomo de oxígeno queda orientado hacia el grafeno.

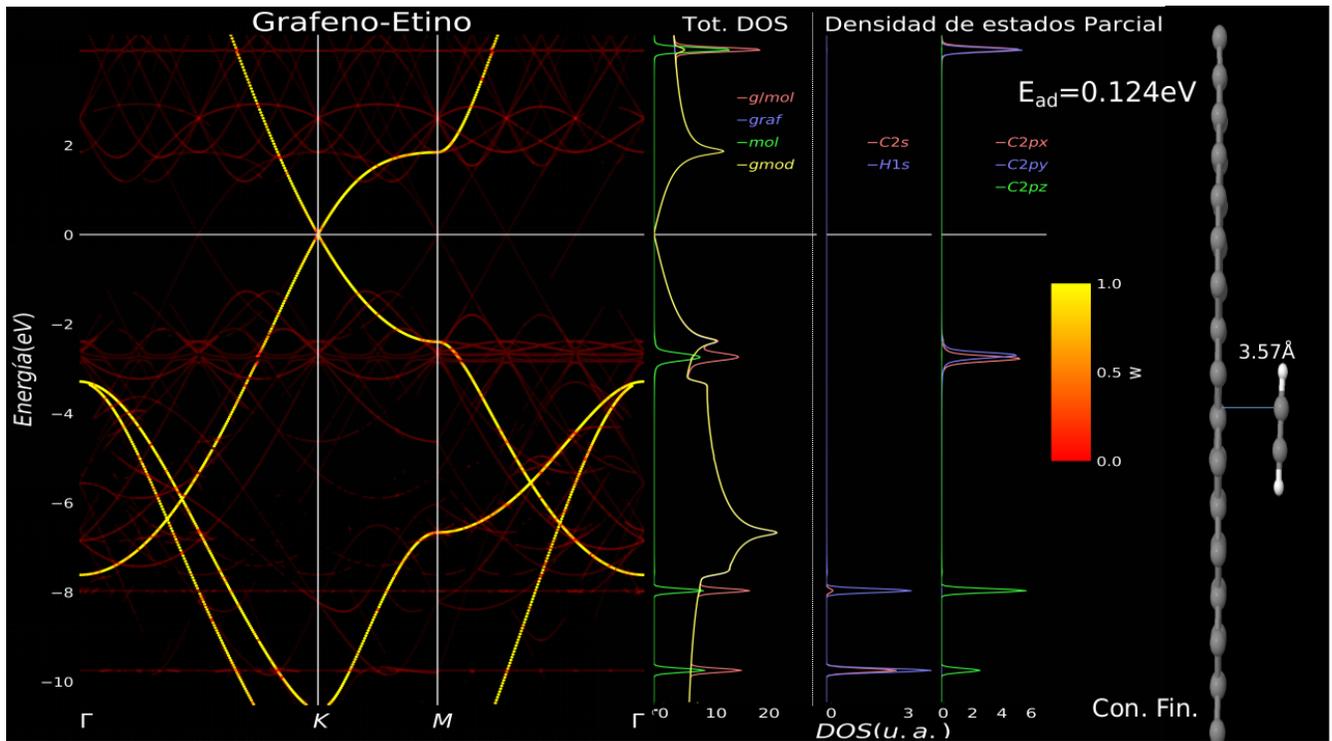


(a)

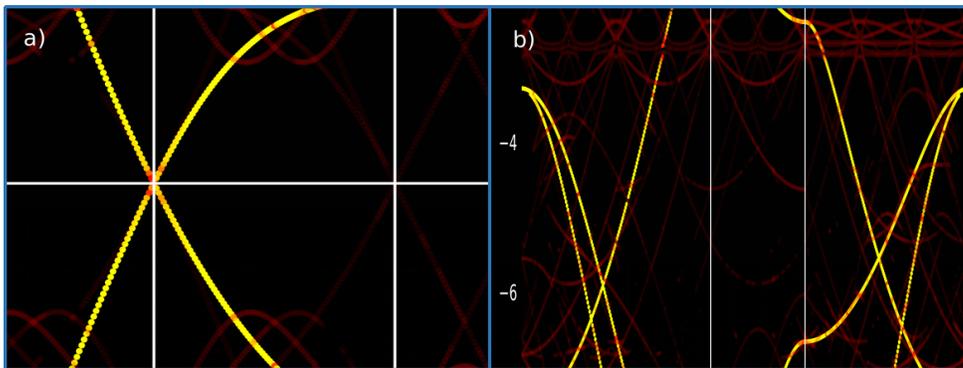


(b)

Figura 4.17: (a) Del lado izquierdo se encuentra el desdoblamiento de bandas electrónicas del sistema **grafeno-eteno**. En el centro, la densidad de estados total para el sistema grafeno-molécula en color rojo (g/mol), la densidad de la monocapa de grafeno aislada en azul (graf), en verde la densidad del eteno aislado (mol) y en color amarillo la densidad de estados del grafeno extraída del sistema compuesto (gmod). Del lado derecho se muestran las densidades de estados parciales de los orbitales 2s y 1s de la molécula, así como para los px, py, pz del carbono. Finalmente la configuración del sistema. (b) Acercamiento al nivel de Fermi del grafeno donde se muestra que coincide con la energía del punto de Dirac y no hay transferencia de carga y un acercamiento de la estructuras de bandas electrónicas en el rango de (-8,-4)eV.

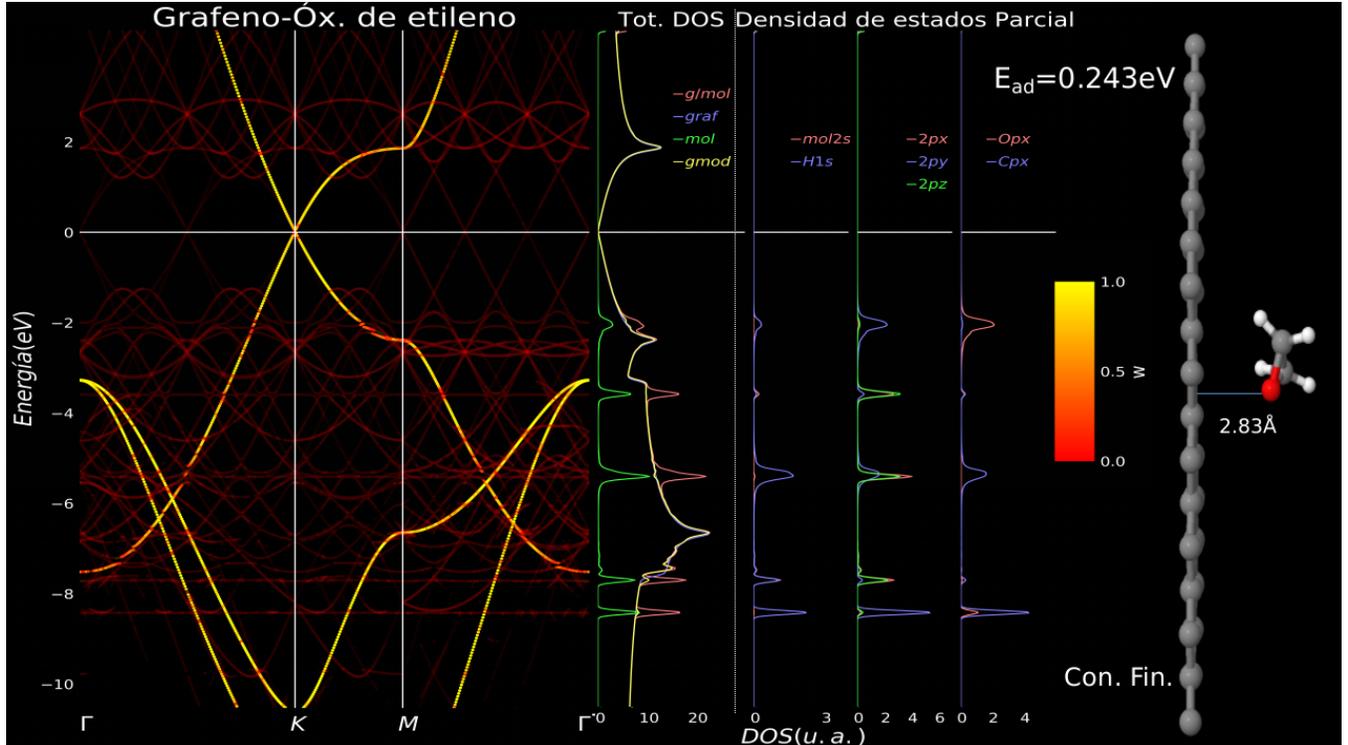


(a)

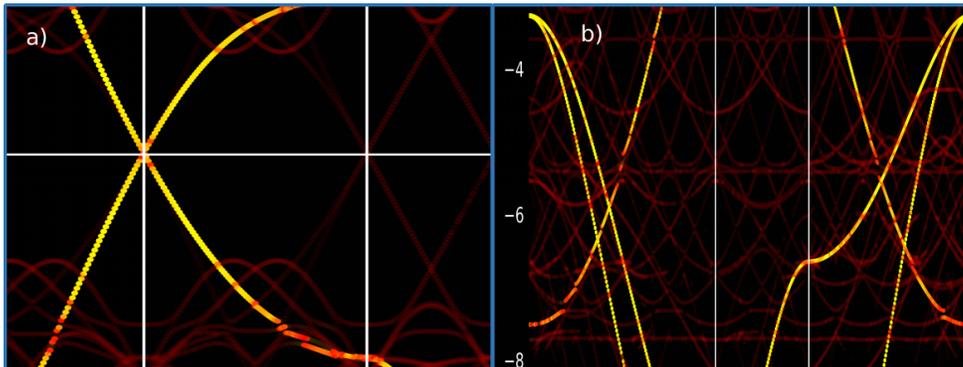


(b)

Figura 4.18: (a) Del lado izquierdo se encuentra el desdoblamiento de bandas electrónicas del sistema **grafeno-etino**. En el centro, la densidad de estados total para el sistema grafeno-molécula en color rojo (g/mol), la densidad de la monocapa de grafeno aislada en azul (graf), en verde la densidad del etino asilado (mol) y en color amarillo la densidad de estados del grafeno extraída del sistema compuesto (gmod). Del lado derecho se muestran las densidades de estados parciales de los orbitales 2s y 1s de la molécula, así como para los px, py, pz del carbono. Finalmente la configuración del sistema después de la relajación. (b) Acercamiento al nivel de Fermi del grafeno donde se muestra que coincide con la energía del punto de Dirac y no hay transferencia de carga y la región de bandas electrónicas en el rango de (-6,-4)eV.



(a)



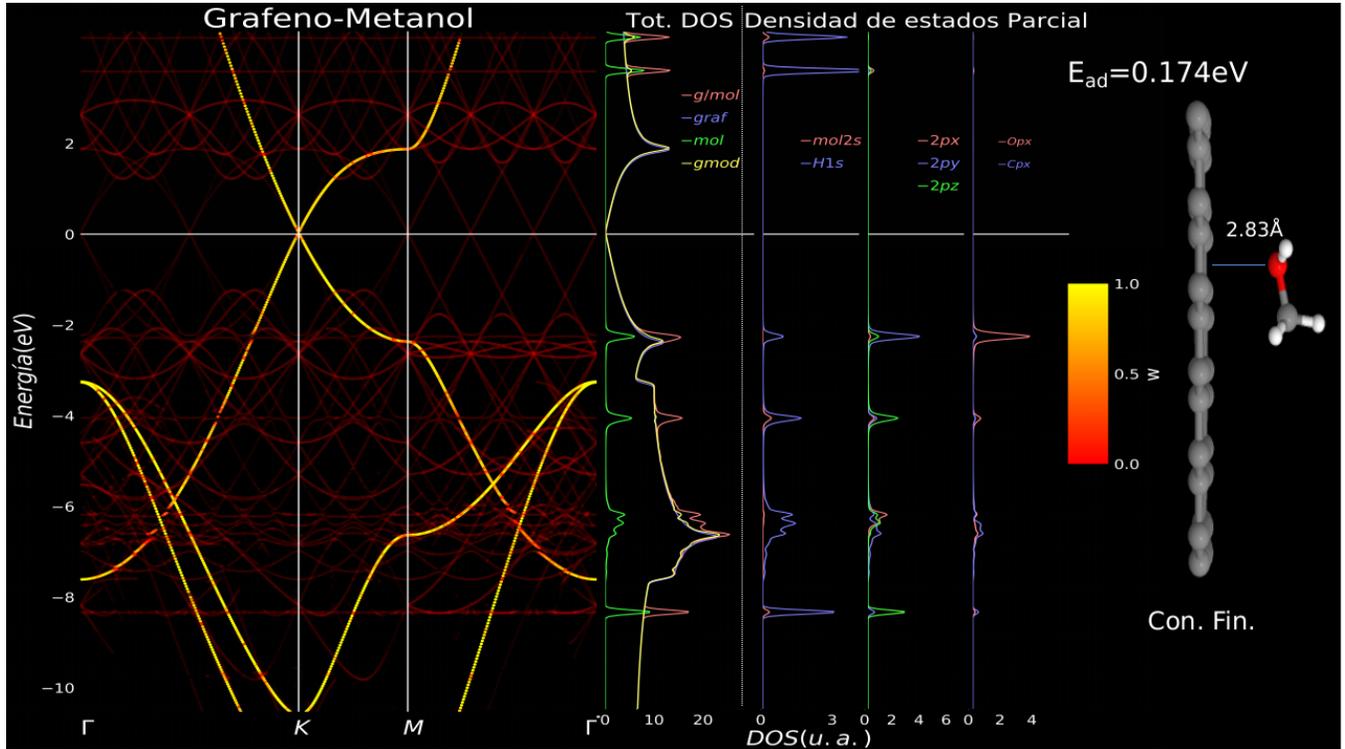
(b)

Figura 4.19: (a) Del lado izquierdo se encuentra el desdoblamiento de bandas electrónicas del sistema **grafeno-óxido de etileno**. En el centro, la densidad de estados total para el sistema grafeno-molécula en color rojo (g/mol), la densidad de la monocapa de grafeno aislada en azul (graf), en verde la densidad del óxido de etileno aislado (mol) y en color amarillo la densidad de estados del grafeno extraída del sistema compuesto (gmod). Del lado derecho se muestran las densidades de estados parciales de los orbitales 2s y 1s de la molécula, así como para los px, py, pz de la misma donde se tiene que hay mayor contribución de los orbitales px del carbono y oxígeno. Finalmente, la configuración del sistema que muestra el acercamiento del oxígeno en mayor medida al grafeno. (b) Acercamiento al nivel de Fermi del grafeno donde se muestra que coincide con la energía del punto de Dirac y no hay transferencia de carga. Se muestra la zona de distorsión de bandas electrónicas en el rango de $(-8,-4)$ eV donde hay brechas de energía.

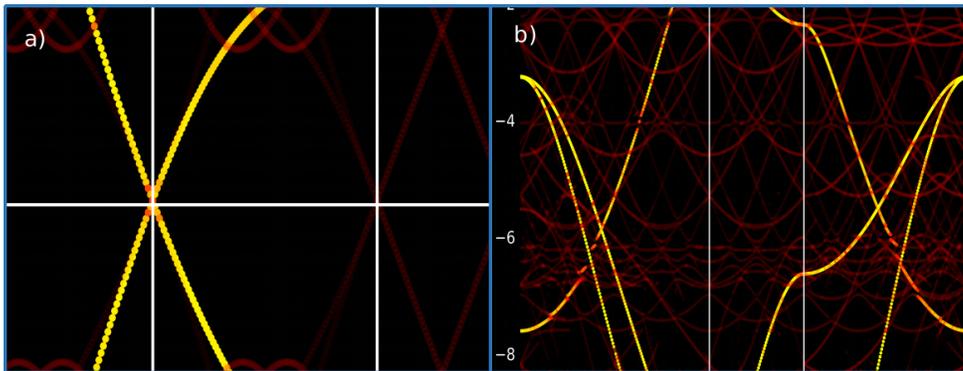
Finalmente, para el sistema **grafeno-metanol** en la figura 4.20, la estructura de bandas proyectada en la celda primitiva no muestra una transferencia de carga eléctrica, además la dispersión sufre distorsión en el rango de (-4,-8 eV) formando de nuevo brechas de energía. En la densidad de estados total, de la misma forma se observan esas distorsiones en la densidad del grafeno en los mismo rangos, igual que cerca de los -2 eV donde se forma una brecha entre el punto Γ y K debido a los orbitales $2p_y$ del oxígeno, como se muestra en la tercera densidad de estados parcial, interaccionan con los $2p_z$ de los átomos de carbono del grafeno.

En los anteriores resultados parece no haber alguna relación unos con otros ya que depende de cada molécula la distorsión de la estructura de bandas y las densidades de estados, además de que estos cambios se deben a ciertos orbitales y su interacción con el grafeno. Es interesante recalcar que dependiendo de la especie química que tengan las moléculas, será distinta la región energética de la estructura de bandas que presente brechas de energía pues para el caso de moléculas con átomo de oxígeno estas distorsiones se presentan en el rango de (-8,-4eV), para el caso de los halogenuros en el rango de (-8,-6eV) y en los hidrocarburos no hay variaciones pues son las menos reactivas al no tener una energía de adsorción grande.

En la siguiente sección se muestra como la energía de adsorción depende linealmente de la posición del nivel HOMO de las moléculas cuyos orbitales que lo forman, como ya se ha comentado, crean brechas de energía por debajo del nivel de Fermi.



(a)



(b)

Figura 4.20: (a) Del lado izquierdo se encuentra el desdoblamiento de bandas electrónicas del sistema **grafeno-metanol**. En el centro, la densidad de estados total para el sistema grafeno-molécula en color rojo (g/mol), la densidad de la monocapa de grafeno aislada en azul (graf), en verde la densidad del metanol aislado (mol) y en color amarillo la densidad de estados del grafeno extraída del sistema compuesto (gmod). Del lado derecho se muestran las densidades de estados parciales de los orbitales 2s y 1s de la molécula, así como para los px, py, pz del carbono y del oxígeno. Finalmente la configuración del sistema después de la relajación donde el átomo de oxígeno queda más cerca al grafeno. (b) Acercamiento al nivel de Fermi del grafeno donde se muestra que coincide con la energía del punto de Dirac y no hay transferencia de carga. La zona de distorsión de bandas electrónicas en el rango de (-8,-4)eV.

4.5. Relación entre nivel HOMO molecular y energía de adsorción

Anteriormente, se mostró que la estructura electrónica del grafeno varía con la adsorción de las moléculas. En casos donde la adsorción es importante como con la anilina, tiofeno, metanol, etanal, óxido de etileno y acetona se forman brechas de energía cercanas al nivel de Fermi, estas se deben a la interacción de los orbitales moleculares que conforman el nivel HOMO de las moléculas con el grafeno. Este nivel, mientras más cercano esté (por debajo) del nivel de Fermi del grafeno, supondrá una mayor energía de adsorción de la molécula en el cristal. A continuación se muestra lo comentado con la relación entre el nivel HOMO de la molécula, poniendo como origen al nivel de Fermi, y la energía de adsorción por molécula en el grafeno.

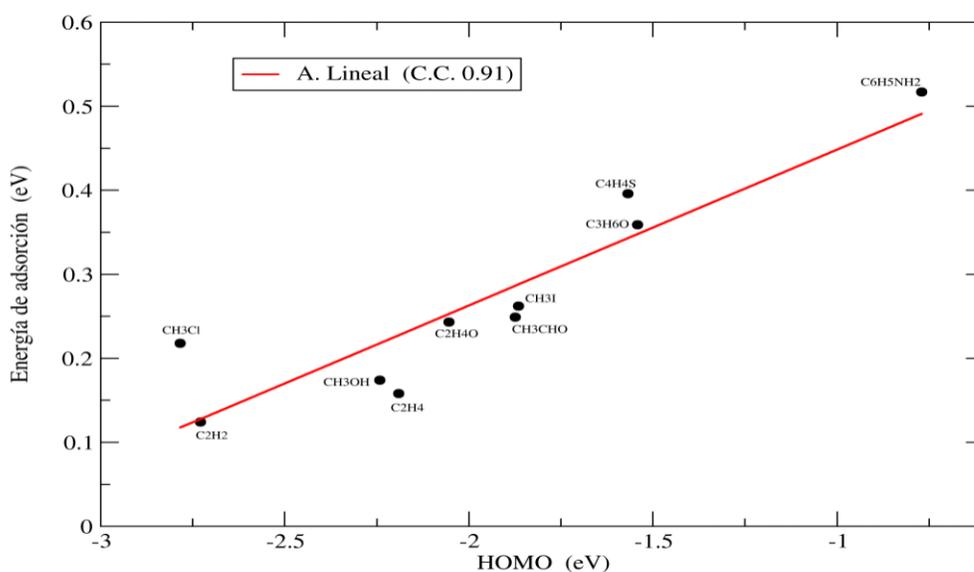


Figura 4.21: Correlación entre nivel HOMO molecular y energía de adsorción.

Se observa que conforme el nivel HOMO de la molécula se aleja del nivel de Fermi del Grafeno (colocado en cero), la energía de adsorción decrece. Esto se justifica pues las variables tienen un coeficiente de correlación de 0.91. Este resultado es de especial interés puesto que se obtiene una forma de caracterizar la reactividad de las moléculas en el grafeno mediante una propiedad intrínseca como lo es el nivel HOMO.

Capítulo 5

Conclusiones

Este trabajo constó de tres partes, primeramente se presentaron los conceptos básicos que respectan a las propiedades físicas del grafeno y de las moléculas orgánicas, así como de la interacción que puede haber entre ellos como lo es la adsorción física o química. La segunda parte se refirió a la metodología implementada con cálculos de DFT para describir computacionalmente al grafeno y a las moléculas elegidas mediante la construcción de bases atómicas que reprodujeran el momento dipolar eléctrico y su estructura geométrica. Finalmente, se usó la metodología para estudiar la adsorción de las moléculas en el grafeno haciendo uso del código de SIESTA que resuelve numéricamente las ecuaciones de Kohn y Sham que se describen en el apéndice A.

Respecto a la primera parte del trabajo, es importante resaltar las inigualables propiedades físicas y químicas del grafeno tales como su excelente conductividad térmica y eléctrica así como su dureza mecánica. Sin embargo, como se ha comentado sus aplicaciones tecnológicas no son inmediatas debido a sus propiedades de semimetal debido a su estructura electrónica.

Una de las formas de funcionalizar al grafeno es mediante la adsorción molecular pero esto no es sencillo de llevar a cabo experimentalmente, por lo cual es de interés realizar este tipo de estudios computacionales que ayuden al experimental a construir una línea de trabajo. Dicho lo anterior, es importante encontrar una metodología para describir a las moléculas de forma computacional y así tener variables a comparar con resultados experimentales. En esencia, los códigos como SIESTA no están pensados para estudiar sistemas no periódicos

como las moléculas, pero en este caso se construyeron sistemas moleculares en bulto, los cuales pueden ser pensados como un estado gaseoso y los códigos de DFT son utilizados con buenos resultados.

Se recalca la necesidad de construir bases moleculares que describan ciertas propiedades físicas de las moléculas como el momento dipolar eléctrico, el cual es de especial interés en las interacciones dipolo-dipolo que se llevan a cabo entre moléculas y grafeno.

Se mostraron tres métodos para construir las bases atómicas de cada elemento de las moléculas. **(I)** Primero mediante el uso de las bases definidas en los pseudopotenciales que usa SIESTA para describir los electrones del core. **(II)** Mediante el cambio de tamaño de base y modificación de los radios de corte (parámetro *EnergyShift*). Y **(III)** por la implementación del algoritmo *simplex*, el cual usa los parámetros del segundo método para optimizar las bases mediante la minimización de la energía. De acuerdo a los tres métodos implementados, se concluye que el óptimo para construir las bases moleculares es el tercero (*simplex*) debido a que reproduce con un error menor del 5% los momentos dipolares de las moléculas polares y las estructuras de las moléculas no polares. Además, que es importante encontrar un equilibrio entre la exactitud que tengan los cálculos y el tiempo computacional que se requiera para llevar a cabo las simulaciones pues como se obtuvo del método **II** se necesitaron 400 cálculos de relajación.

Finalmente, en la parte de los resultados, que corresponde a la adsorción de las moléculas en grafeno. Se tiene primeramente que todas las moléculas prefieren estar orientadas horizontalmente respecto al grafeno y de acuerdo al método donde se usaron las bases del algoritmo *simplex*, todas las energías de adsorción se mantuvieron en el rango de fisisorción al estar por debajo de 0.5 eV/molécula. De especial interés es el tiofeno, cuya energía de adsorción (0.396 eV) concuerda con los resultados obtenidos en [43], además de que este trabajo es relevante pues de las otras moléculas no existen resultados previos. Respecto a la corrección de superposición de bases fue de especial interés abordar su estudio debido a que las bases atómicas de las moléculas son *DZDP* y tienen radios de corte grandes, las cuales tienen mayor relevancia en este tipo de cálculos dado que modifican la energía de adsorción en los sistemas.

Por otro lado, en los desdoblamientos de bandas electrónicas se mostró que ciertas molé-

culas como la anilina, tiofeno, acetona, etanal, metanol y óxido de etileno distorsionan la estructura de bandas en mayor medida. Estas moléculas generan brechas de energía cercanas al nivel de Fermi y son producidas por los niveles HOMO de las moléculas, en tanto que las moléculas que no distorsionan la dispersión de energía (yodometano, clorometano, eteno y etino), sus niveles HOMO se encuentran más alejados del nivel de Fermi y no forman brechas de energía.

Se muestra que las moléculas que tienen oxígeno (el cual es muy electronegativo), como lo son la acetona, etanal, metanol y óxido de etileno distorsionan la estructura de bandas en el rango de (-4, -8 eV), mientras que moléculas pertenecientes al grupo de los halogenuros (yodometano y clorometano) distorsionan la estructura en el rango de (-6 , -8 eV) y que los hidrocarburos (eteno etino) no la modifican.

En principio no existe alguna relación entre la energía de adsorción y el momento dipolar de las moléculas dado que conforme las moléculas son más polares, la adsorción no aumenta. Sin embargo, para moléculas cuyo momento dipolar es mayor, se presenta mayor distorsión en la estructura electrónica del grafeno, es decir, al proyectar los estados de la supercelda en la celda primitiva se visualiza la interacción dipolo-dipolo característica entre el grafeno y las moléculas.

De todo lo anterior se tiene, como se muestra en la sección 4.5 de los resultados, que existe una relación lineal entre el nivel HOMO de las moléculas y la energía de adsorción, lo cual concuerda con el marco teórico, pues la adsorción no covalente depende de la afinidad electrónica o potencial de ionización de las moléculas que están definidas en términos de los niveles HOMO y LUMO. Esta relación lineal tiene un coeficiente de correlación estadística del 0.91. Este comportamiento entre el nivel HOMO y la energía de adsorción ha sido observado previamente en la adsorción de metanotiol en nanopartículas de plata [44]. Este resultado es útil en el sentido que se ha hallado una propiedad intrínseca de las moléculas que puede inferir la reactividad de estas en el grafeno, con lo cual como se había comentado con anterioridad, resulta de utilidad para próximos trabajos teórico-computacionales y experimentales.

Como conclusión final, se debe recalcar la importancia del estudio mostrado en este trabajo pues muestra que es fundamental elegir la base atómica adecuada que reproduzca ciertas

variables físicas como en este caso se eligió el momento dipolar eléctrico. Para trabajos posteriores, se propone la elección de la afinidad electrónica o potencial de ionización las cuales están directamente asociadas a la adsorción. Por otro lado, se propone un estudio análogo en bicapas rotadas de grafeno las cuales en los últimos años han sido de especial interés, esto con el fin de observar ciertas dependencias entre los ángulos de rotación y la adsorción que se puede llevar a cabo.

Apéndice A

Estructura electrónica de la Materia

A.1. Hamiltoniano de muchos cuerpos

La descripción de la materia ha sido objeto de estudio desde la época de los antiguos griegos, donde la hipótesis de la existencia del átomo supuso que éste era un objeto indivisible. Sin embargo, fue hasta finales del siglo XIX con los trabajos de Thompson y Rutherford quienes describieron que el átomo está conformado por electrones con carga eléctrica negativa alrededor de un núcleo cargado positivamente con protones. La mecánica cuántica desarrollada por Planck (radiación de cuerpo negro) en un principio, Bohr (orbitales atómicos), Schrödinger (ecuación de onda), Heitler y London (Moléculas), Felix Bloch (sólidos) y demás aportaciones posteriores, ha sido la teoría moderna adecuada para describir propiedades físicas de la materia en diversas escalas, esto es: la escala atómica, microscópica, mesoscópica y macroscópica.

Este apéndice tiene como propósito describir las propiedades electrónicas de la materia que corresponde a la escala nanométrica ($10^{-11} - 10^{-9}\text{m}$) y es propia de los electrones que componen los átomos. El esquema que se estudia en este trabajo es la teoría del funcional de la densidad, la cual será comentada en las siguientes secciones.

Considerando a la materia como un conjunto de átomos, ya sea un sólido, líquido, gas o materia blanda. Cualquiera que sea este sistema, tiene P núcleos y N electrones y el Hamiltoniano que lo describe mediante la interacción electrostática de sus componentes

es:

$$H = - \sum_{I=1}^P \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{I=1}^P \sum_{J \neq I}^P \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - e^2 \sum_{I=1}^P \sum_{i=1}^N \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|}. \quad (\text{A.1})$$

En la expresión A.1, los índices J e I denotan los núcleos atómicos del sistema que tienen distinta masa nuclear M_I y su carga eléctrica es eZ_I , mientras que los índices j e i se refieren a los electrones con masa m y carga e . Los términos de la expresión corresponden a las energías cinéticas de los núcleos y electrones, la interacciones electrostáticas núcleo-núcleo, electrón-electrón y núcleo-electrón de izquierda a derecha.

Al Hamiltoniano anterior se le conoce en la literatura con el nombre "*de muchos cuerpos*" y satisface la ecuación de Schrödinger estacionaria.

$$H\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E_{tot}\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}). \quad (\text{A.2})$$

$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ es la función de onda de muchos cuerpos que depende de la posición de cada núcleo y electrón, por tanto se tiene que $\mathbf{R} = \{\mathbf{R}_I, I = 1, \dots, P\}$ es el conjunto de las P coordenadas nucleares y $\mathbf{r} = \{\mathbf{r}_i, i = 1, \dots, N\}$ el de las N coordenadas electrónicas.

Resolver la ecuación (A.2) proporciona las propiedades físicas del material que se deseen analizar. Sin embargo, ya que representa un problema de muchos cuerpos se deben considerar las siguientes aproximaciones.

A.1.1. Aproximación adiabática

Consideremos solamente a los sólidos ya que en el caso de líquidos y gases, los núcleos pueden desplazarse considerablemente y en el movimiento relativo entre electrones y núcleos, estos últimos son mucho más lentos que los electrones dado que un protón es ~ 1836 veces más pesado que un electrón.

Lo anterior se esclarece desde un punto de vista clásico, pues la velocidad del electrón es mucho mayor que la del protón. Considerando así los núcleos estáticos y por tanto con

energía cinética cero. Este *principio adiabático* sugiere desacoplar la ecuación de Schrödinger en dos partes, una nuclear y otra electrónica.

Se propone la función de onda total como el producto de dos funciones que solo dependen de coordenadas electrónicas ψ_{el} y otra de las posiciones nucleares ψ_{nu}

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \psi_{el}(\mathbf{r})\psi_{nu}(\mathbf{R}). \quad (\text{A.3})$$

La expresión anterior junto con las ecuaciones A.1 y A.2 dan lugar a dos ecuaciones de Schrödinger desacopladas, esto es conocido como la aproximación de Born-Oppenheimer. Puesto que se plantea describir las propiedades electrónicas, es conveniente tomar solamente la parte de los electrones lo cual se traduce en la ecuación de Schrödinger

$$\left[-\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{I=1}^P \sum_{J \neq I}^P \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - e^2 \sum_{I=1}^P \sum_{i=1}^N \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} \right] \psi_{el} = E_{tot} \psi_{el}, \quad (\text{A.4})$$

él término de interacción *núcleo-núcleo* es una constante de movimiento al no depender de las posiciones \mathbf{r}_i , así que la energía total se reescribe al pasar al lado izquierdo dicho termino como:

$$E = E_{tot} - \frac{e^2}{2} \sum_{I=1}^P \sum_{J \neq I}^P \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}. \quad (\text{A.5})$$

Por otro lado, la interacción electrón-núcleo se denota

$$V_n(\mathbf{r}) = -\sum_{I=1}^P \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}|}, \quad (\text{A.6})$$

así que la ecuación de la parte electrónica es

$$\left[-\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + e^2 \sum_{i=1}^N V_n(\mathbf{r}_i) \right] \psi_{el} = E \psi_{el}. \quad (\text{A.7})$$

La energía de Hartree se define como la energía promedio de interacción de un electrón y un protón en un átomo de hidrógeno ($E_{Ha} = \frac{\hbar^2}{ma_0^2} = 4.359 \times 10^{-18}$ J), se escribe en términos del radio de Bohr ($a_0 = 5.29 \times 10^{-11}$ m), la masa del electrón en reposo ($m = 9109 \times 10^{-31}$ kg) y la constante de Planck reducida ($\hbar = 1.054 \times 10^{-34}$ J·s). Dividiendo la ecuación A.7 por E_{Ha} se obtiene

$$\left[-\sum_{i=1}^N \frac{a_0^2}{2} \nabla_i^2 + \frac{1}{2E_{Ha}} \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{e^2}{E_{Ha}} \sum_{i=1}^N V_n(\mathbf{r}_i) \right] \psi_{el} = \frac{E}{E_{Ha}} \psi_{el}. \quad (\text{A.8})$$

Esto permite poner distancias en términos del radio de Bohr, energías en unidades de Hartree, la masa en unidades atómicas (a.u. por sus siglas en inglés) y la carga eléctrica con $e = 1$, obteniéndose las unidades atómicas de Hartree. Lo anterior es una forma elegante de la parte electrónica pues que solo depende de los parámetros externos Z_I del potencial V_n

$$\left[-\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i=1}^N V_n(\mathbf{r}_i) \right] \psi_{el} = E \psi_{el}. \quad (\text{A.9})$$

Por otro lado, consideremos un Hamiltoniano de un electrón sometido a un potencial externo

$$H_0(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_n(\mathbf{r}), \quad (\text{A.10})$$

sustituyendo H_0 para cada electrón en la ecuación A.9, ésta toma la forma

$$\left[\sum_{i=1}^N H_0(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \psi_{el} = E \psi_{el} \quad (\text{A.11})$$

Históricamente, la primera estrategia implementada para resolver la ecuación A.11 fue propuesta por Douglas Hartree, suponiendo que los electrones no interactúan entre ellos y proponiendo una función de onda multielectrónica escrita como un producto de funciones individuales de electrones. Sin embargo, esta aproximación de electrones independientes a pesar de ser sencilla, no representa una descripción adecuada pues no toma en cuenta la interacción de Coulomb y no considera el hecho de que los electrones son Fermiones y sus

funciones de onda son antisimétricas.

A.1.2. Aproximación de Hartree-Fock

El principio de exclusión de Pauli establece que un par de electrones de un sistema no pueden tener el mismo conjunto de números cuánticos, es decir, no pueden estar en el mismo estado cuántico y matemáticamente quiere decir que la función de onda debe cambiar de signo al ser cambiados dos electrones.

En 1930 Vladímir Fock publicó el método que considera la función de onda antisimétrica mediante la utilización de determinantes de Slater (1929). En el caso de un sistema de N partículas se tiene

$$\frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_1(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_1(\mathbf{r}_N) \\ \phi_2(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_2(\mathbf{r}_N) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \phi_N(\mathbf{r}_1) & \phi_N(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} = \Psi_{el}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (\text{A.12})$$

Una función escrita como un determinante de Slater tomará en cuenta la antisimetría requerida por el principio de exclusión de Pauli siendo $\mathbf{r}_{1,2,\dots,N}$ coordenadas *espín-orbitales*, lo que quiere decir que tiene componente espacial y de espín.

Las propiedades matemáticas del determinante implican que al haber un cambio de índices (electrones) se asegura que la función cambiara de signo satisfaciendo la antisimetría ($\Psi_{el}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = -\Psi_{el}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$)

A.1.3. Aproximación de campo medio

En la aproximación de electrones independientes se omite la repulsión *electrón-electrón* del Hamiltoniano de A.11. Considerando un sistema cargado que tiene una distribución de densidad de carga electrónica definida como $n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2$, de acuerdo a la electrodinámica clásica, esta densidad genera un potencial electrostático que satisface la

ecuación de Poisson

$$\nabla^2 V_H(\mathbf{r}) = -4\pi n(\mathbf{r}). \quad (\text{A.13})$$

Donde V_H es conocido como el potencial de Hartree y representa el potencial promedio que experimenta cada electrón debido a la presencia de los demás y cuya solución es:

$$V_H(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (\text{A.14})$$

Cada electrón satisface la ecuación de Schrödinger A.11 con la modificación que ahora el término del Hamiltoniano de repulsión electrónica corresponde a V_H , el campo medio. Con lo anterior se debe satisfacer el siguiente conjunto de ecuaciones

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (\text{A.15})$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (\text{A.16})$$

$$\nabla^2 V_H(\mathbf{r}) = -4\pi n(\mathbf{r}). \quad (\text{A.17})$$

Para resolver el sistema de ecuaciones, se usan funciones de prueba ϕ_i para obtener V_H mediante A.16 y A.17 y resolviendo la ecuación de Schrödinger se debe obtener el mismo conjunto de soluciones ϕ_i .

La solución de campo medio permite describir la interacción *electrón-electrón* pero solo resulta útil si los electrones se comportan como partículas clásicas, y no se ha considerado que consecuencia tiene que el hecho de la función de onda sea antisimétrica.

A.1.4. Potencial de intercambio

Considerando el estado cuántico Ψ de menor energía, la energía del estado base es

$$E = \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \Psi H \Psi^*. \quad (\text{A.18})$$

Usando el principio variacional, minimizando la energía respecto a la variación de las funciones ortonormales ϕ_i que componen al estado cuántico mediante el determinante de Slater, se tiene

$$\frac{\delta E}{\delta \phi_i^*} = 0, \quad (\text{A.19})$$

$$\int d\mathbf{r} \phi_i(\mathbf{r}) \phi_j^*(\mathbf{r}) = \delta_{ij}. \quad (\text{A.20})$$

De lo anterior se obtiene el siguiente sistema de ecuaciones, cuya forma es parecida al obtenido en la aproximación de campo medio

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' V_X(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}') = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (\text{A.21})$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (\text{A.22})$$

$$\nabla^2 V_H(\mathbf{r}) = -4\pi n(\mathbf{r}). \quad (\text{A.23})$$

V_X es el potencial de Fock de intercambio cuya expresión explícita es

$$V_X(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = - \sum_j \frac{\phi_j^*(\mathbf{r}') \phi_j^*(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (\text{A.24})$$

La suma corre sobre los estados ocupados de los electrones individuales y dada su definición, este potencial no es local pues se agrega la variable \mathbf{r}' sobre la cual se debe integrar de acuerdo a A.21, de ahí la complejidad de este potencial. El potencial de intercambio representa la consecuencia de considerar el principio de exclusión de Pauli,

Por otro lado, dada la interacción de repulsión electrónica, la probabilidad de encontrar un electrón en alguna posición disminuye si hay otro cerca. Esto se toma en cuenta añadiendo un termino adicional al potencial total del sistema, como se verá en las siguientes secciones. Llamándole correlación electrónica.

A.2. Teoría del funcional de la densidad

El concepto clave de la teoría del funcional de la densidad, DFT, es plantear que si E_0 es la energía asociada al estado base del sistema, entonces esta es un funcional de la densidad electrónica, es decir:

$$E_0 = F[n]. \quad (\text{A.25})$$

Lo anterior enuncia que lo único necesario para obtener la energía del estado base es el cálculo de la densidad electrónica. Se debe recalcar que este resultado considera sólo el estado base pues en el caso de buscar la energía de estados excitados se requiere el conocimiento de la función de onda total, razón por la cual DFT es considerada una teoría de estado base.

Hohenberg y Kohn enunciaron una serie de teoremas que formalizan el hecho que la energía del estado base es un funcional de la densidad.

A.2.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn

Hohenberg y Kohn formulan sus teoremas considerando un sistema de electrones que interactúan mediante un potencial externo V_{ext} donde el Hamiltoniano es:

$$H = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i=1}^N V_{ext}(\mathbf{r}_i), \quad (\text{A.26})$$

y se establecen los siguientes resultados:

Teorema I. El potencial externo V_{ext} está unívocamente determinado, excepto por una constante, por la densidad electrónica del estado base $n_0(\mathbf{r})$.

Corolario I. En cualquier estado cuántico, el potencial externo determina la función de onda, es decir, todas las propiedades del sistema están completamente determinadas por $n_0(\mathbf{r})$.

Teorema II. El funcional de la energía $E[n]$ es definido en términos de $n(\mathbf{r})$ para cualquier potencial externo. La energía del estado base E_0 es el mínimo global del funcional y

la densidad que lo minimiza corresponde a la del estado base.

Corolario II. El funcional $E[n]$ es suficiente para obtener la energía y la densidad electrónica del estado base del sistema.

Las demostraciones de los teoremas y sus corolarios se muestran en [40].

En la subsección A.1.4, se definió el potencial de intercambio mediante la ecuación A.24, el cual es un término no local del Hamiltoniano por lo cual es conveniente reemplazarlo por un potencial que solamente dependa de una coordenada, es decir $V_x(\mathbf{r})$, al cual se le conoce como potencial de intercambio local. Teniendo así como términos de interacción Coulombiana en el Hamiltoniano de A.21 ($V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_x(\mathbf{r})$), sin embargo, debe introducirse el término de correlación electrónica a la ecuación de Schrödinger, teniendo

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_x(\mathbf{r}) + V_c(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}). \quad (\text{A.27})$$

A pesar de que los teoremas de Hohenberg-Kohn concluyen que la energía del estado base es un funcional de la densidad electrónica, no dicen nada concerniente a como construir dicho funcional, además de que no se ha mostrado una expresión explícita para los potenciales de correlación e intercambio. A continuación se discutirán diversas aproximaciones importantes mediante la formulación de las ecuaciones de Kohn-Sham con el fin de responder las anteriores interrogantes.

A.2.2. Ecuaciones de Kohn-Shan

DFT es el método más usado en la actualidad para cálculos de estructura electrónica debido a que en 1965, Kohn y Sham (*KS*) reemplazaron el problema original de un sistema de muchos cuerpos con un problema auxiliar de partículas independientes, conocido como *anzats* de *KS*, manteniendo la dificultad del problema en la obtención del potencial de intercambio y correlación V_{xc} .

El *anzats* considera las siguientes suposiciones: (1) La densidad electrónica del estado base es representada por la densidad de un sistema de partículas que no interactúan y (2) se considera un Hamiltoniano de electrones independientes con el término de energía cinética

y un potencial efectivo local.

Sea H_{aux} el Hamiltoniano de electrones independientes

$$H_{aux} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ef}(\mathbf{r}). \quad (\text{A.28})$$

Siendo $V_{ef} = V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r})$ de acuerdo a la expresión A.27 y calculando su energía

$$E_{KS} = -\sum_1^N \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \frac{1}{2} \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}) + \int \int d\mathbf{r}' d\mathbf{r} \frac{n(\mathbf{r}')n(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_n(\mathbf{r}) + E_{xc}. \quad (\text{A.29})$$

Donde cada término, por los teoremas de Hohenberg-Kohn, tiene una dependencia de la densidad electrónica de la forma

$$E_{KS}[n] = T[n] + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_n(\mathbf{r}) + E_{Hartree}[n] + E_{xc}[n]. \quad (\text{A.30})$$

Además, se toma un término que represente la correlación e intercambio pues conociendo E_{xc} se puede calcular la energía total del sistema usando la densidad electrónica.

Debido a que en A.29 la energía cinética no depende explícitamente de la densidad electrónica, se calcula la variación de E_{KS} respecto a las funciones de onda electrónicas mediante la regla de la cadena

$$\frac{\delta E_{KS}[n]}{\delta \phi_i^*} = \frac{\delta T}{\delta \phi_i^*} + \left[\frac{\delta E_n}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})} \right] \frac{\delta n(\mathbf{r})}{\delta \phi_i^*} = 0. \quad (\text{A.31})$$

Sujeto a que las funciones sean ortogonales. De acuerdo al teorema II de Hohenberg-Kohn $n_0(\mathbf{r})$ es la función que minimiza $E[n]$, esta propiedad es llamada como *principio variacional de Hohenberg-Kohn* y se expresa

$$\left. \frac{\delta E_{KS}[n]}{\delta n} \right|_{n_0} = 0. \quad (\text{A.32})$$

Este principio es análogo al usado en las ecuaciones de Hartree-Fock [40], excepto por el término de energía cinética. Finalmente, usando el método de los multiplicadores de

Lagrange se obtiene una ecuación de Schrödinger de la siguiente forma

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}). \quad (\text{A.33})$$

Donde el término de intercambio y correlación es

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \left. \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} \right|_{n(\mathbf{r})}. \quad (\text{A.34})$$

Reescribiendo las ecuaciones anteriores se tiene el siguiente sistema:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (\text{A.35})$$

$$V_{KS}(\mathbf{r}) = V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}), \quad (\text{A.36})$$

$$V_n(\mathbf{r}) = - \sum_{I=1}^P \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}|}, \quad (\text{A.37})$$

$$\nabla^2 V_H(\mathbf{r}) = -4\pi n(\mathbf{r}), \quad (\text{A.38})$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (\text{A.39})$$

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \left. \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} \right|_{n(\mathbf{r})}. \quad (\text{A.40})$$

Primero, la ecuación A.35 es un problema de valores propios donde se deben obtener ϕ_i y ϵ_i , sin embargo, el potencial de Kohn-Sham (V_{KS}) no es conocido, puesto que V_H y V_{xc} dependen de la densidad y ésta se define en términos de ϕ_i como se muestra en A.39.

La descripción anterior concluye que el método para resolver el conjunto anterior es *auto-consistente*, pues se introducen funciones de prueba ϕ_i , se calcula la densidad para determinar el potencial V_{KS} y luego se resuelve la ecuación de Schrödinger de nuevo obteniendo nuevas funciones ϕ_j .

En la práctica, lo que se hace es definir las posiciones nucleares y calcular el potencial V_n , luego proponer una densidad electrónica de prueba con el fin de obtener el potencial de Hartree y el de correlación-intercambio para luego resolver la ecuación de Schrödinger, encontrar las funciones de onda y volver a calcular una nueva densidad electrónica para repetir el algoritmo. Este mecanismo continúa hasta que la densidad de prueba y la obtenida con el algoritmo sean tan parecidas con una pequeña tolerancia. El proceso está ilustrado en la figura.

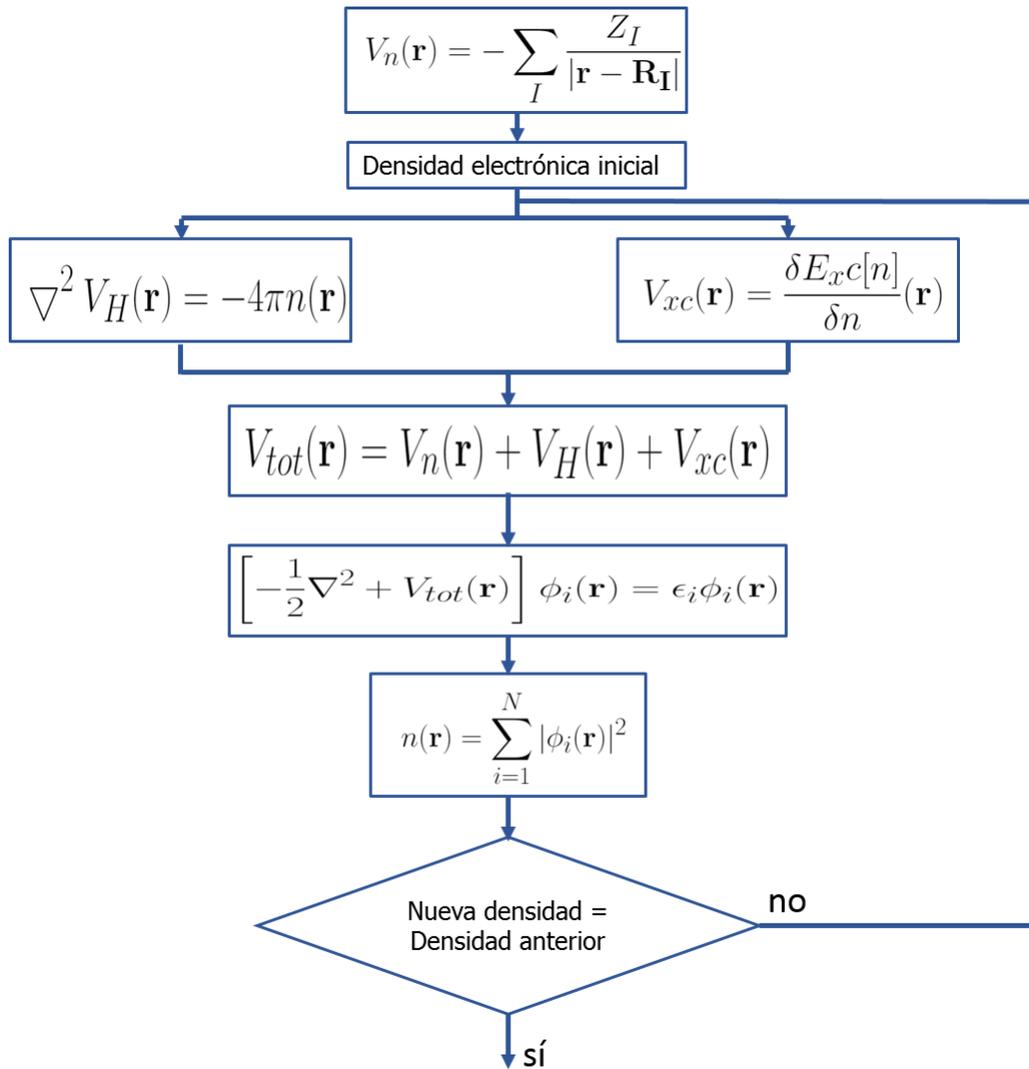


Figura A.1: Método para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham mediante la propuesta de una densidad electrónica y un potencial de interacción *electrón-núcleo*, la imagen se basó de la referencia [21].

La figura A.1 muestra la forma de resolver las ecuaciones de Khon-Sham, sin embargo, no se ha comentado la forma de obtener el potencial de intercambio y correlación V_{xc} y tampoco su respectiva energía E_{xc} . Por tanto, a continuación se muestran diversas aproximaciones para el funcional $E_{xc}[n]$

A.2.3. Funcionales de correlación e intercambio

Aproximación local de la Densidad (LDA)

La primera aproximación, lleva por nombre *aproximación local de la densidad*, **LDA** por sus siglas en inglés, propuesta por Perdew y Zunger en 1981 [45]. Para describirla es conveniente considerar un gas de electrones homogéneo.

Este es el modelo electrónico más básico de un sólido, pues los electrones no interactúan entre ellos y el potencial nuclear es una constante. Si hay N electrones que están confinados en un volumen V ; se demuestra que la energía de intercambio del sistema es [21]

$$E_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} n^{\frac{4}{3}} V, \quad (\text{A.41})$$

con $n = N/V$ la densidad electrónica. La energía de correlación se calcula mediante la solución numérica de la ecuación de Schrödinger multielectrónica mediante el modelo propuesto por Ceperley y Alder (1980) [46].

$$E_C = nV \begin{cases} 0.0311 \ln r_s - 0.0480 + 0.002r_s \ln r_s - 0.0116r_s & \text{si } r_s \leq 1, \\ \frac{-0.1423}{1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s} & \text{si } 1 \leq r_s. \end{cases} \quad (\text{A.42})$$

Siendo r_s el radio de Wigner-Seitz que se define como el radio de la esfera ocupada en promedio por cada electrón.

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi n} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{A.43})$$

La densidad electrónica en un material no es necesariamente homogénea como en el caso del gas, pero es de utilidad pensar en regiones donde la densidad varíen un poco,

como se muestra a continuación.

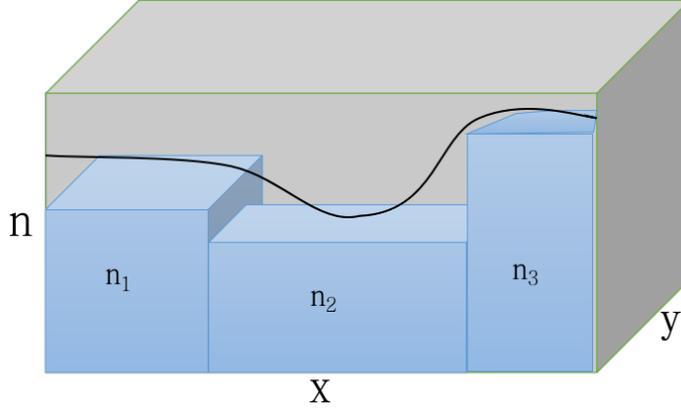


Figura A.2: Densidad electrónica dependiente de la posición

En un material se tienen tres distintas densidades: n_1 , n_2 y n_3 . Cada elemento de volumen $d\mathbf{r}$ contribuye con la energía de intercambio y correlación mediante

$$dE_{xc} = \frac{E_{xc}^{ge}[n(\mathbf{r})]}{V} d\mathbf{r}, \quad (\text{A.44})$$

siendo E_{xc}^{ge} la energía de intercambio y correlación del gas de electrones de las zonas 1-3. Integrando la expresión anterior para cada contribución de volumen se obtiene

$$E_{xc}^{\text{LDA}} = \int_V \frac{E_{xc}^{ge}[n(\mathbf{r})]}{V} d\mathbf{r}. \quad (\text{A.45})$$

Finalmente, en la integral anterior se deben sustituir las expresiones A.41 y A.42 para obtener la energía de intercambio y correlación del sistema.

Aproximación de Gradientes Generalizados (GGA)

Otra aproximación consiste en considerar un funcional que tome en cuenta la magnitud del gradiente de la densidad electrónica $|\nabla n|$ por lo cual lleva por nombre de gradientes generalizados, **GGA**, donde la forma de la energía del potencial de intercambio y correlación es

$$E_{xc}^{\text{GGA}} = \int \epsilon_{xc}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}), \dots) d\mathbf{r}. \quad (\text{A.46})$$

Siendo ϵ_{xc} una función de la energía de correlación e intercambio por partícula del gas de electrones con una densidad homogénea $n(\mathbf{r})$, esto quiere decir que este nuevo esquema de E_{xc} sigue tomando en cuenta el modelo del gas de electrones homogéneo pero considerando el gradiente de la densidad.

Existen numerosas aproximaciones del tipo **GGA** basadas en cálculos de primeros principios y datos empíricos como la propuesta de Perdew, Burke y Enzerhof (PBE) [45].

Para concluir la sección de potenciales de correlación e intercambio es de interés incluir un tipo de aproximación que considere efectos de interacciones de Van der Waals, las cuales son de especial interés en sistemas físicos, químicos y biológicos donde esos efectos son apreciables como es el caso de interacción de superficies con materia orgánica, como lo es la adsorción de moléculas en grafeno.

Aproximación de van der Waals (VDW)

Los efectos de dispersión son de especial interés en el estudio de interacción de moléculas en superficies, como es el caso de la adsorción de moléculas orgánicas en grafeno. Una de las propuestas para la descripción de este tipo de fuerzas corresponde al uso de un potencial de intercambio y correlación no local propuesto por KBM [47] donde se propone una energía de E_{xc} de la forma

$$E_{xc}^{\text{VDW}} = E_x^{\text{GGA}} + E_c^{\text{LDA}} + E_c^{nl}. \quad (\text{A.47})$$

Siendo la energía de intercambio en el esquema **GGA**, el término de correlación en **LDA** y el valor E_c^{nl} que se refiere a un tipo de correlación no local.

La elección de la aproximación de correlación e intercambio generalmente representa un problema pues ésta depende del sistema que se estudie. Los métodos **LDA/GGA** son estándares actuales. Por un lado, **GGA** es preferible para sistemas moleculares debido a que no son sistemas periódicos, mientras que en el caso de sólidos, tanto **LDA** como **GGA** son usados. En este trabajo se estudiará la aproximación de **VDW** bajo la aproximación de KBM con el fin de corroborar su importancia en efectos de dispersión en la adsorción molecular.

A.2.4. Bases atómicas

Hasta el momento no se ha dicho nada acerca de las funciones electrónicas (ϕ_i) de las ecuaciones de Kohn-Sham o de la forma de obtenerlas. Dentro del formalismo de *DFT* existen diversas aproximaciones para realizar la descripción de las funciones de onda.

Ondas Planas

Una de las alternativas para resolver el problema auxiliar de partículas independientes de las ecuaciones de Kohn-Sham expresado por el Hamiltoniano de la ecuación A.28, consiste en desarrollar las funciones de onda como series de Fourier con la aplicación de condiciones periódicas de frontera haciendo uso del *Teorema de Bloch*, el cual establece que los átomos de un sólido cristalino se encuentran posicionados en los puntos de la red de Bravais y debido a este ordenamiento, el potencial del cristal es una función periódica de la posición. Con lo anterior, la función de onda del electrón que no interactúa con otros es

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (\text{A.48})$$

donde el término de la exponencial es una onda plana, mientras que la función $u_{\mathbf{k}}$ es aquella que contiene la periodicidad del cristal. Se demuestra en [18] que

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (\text{A.49})$$

El vector \mathbf{R} pertenece a la red recíproca del cristal que se define como: $\mathbf{R} = \sum_i m_i \mathbf{b}_i$, siendo \mathbf{b}_i el conjunto de los vectores primitivos de la red recíproca y m_i números enteros. Por otro lado, el vector \mathbf{k} es el vector de onda para cada electrón, sin embargo, al ser modulado por la función u , el momento del electrón no necesariamente cumplirá la relación $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ razón por la cual se le llama *cuasimomento* pues ya que si \mathbf{k} no cambia al ser el mismo para el electrón simple, \mathbf{p} es aquél momento efectivo asociado a la presencia del cristal en la dinámica del electrón.

Para sistemas grandes el espectro de \mathbf{k} es continuo, por tanto resulta de utilidad pues propiedades como la densidad electrónica o la energía pueden ser obtenidas mediante la

integración en la primera zona de Brillouin. Dado que la dependencia entre $\phi_{\mathbf{k}}$ y \mathbf{k} no es trivial para obtener $E_{\mathbf{k}}$ o $n_{\mathbf{k}}$. Se puede realizar la integración discretizando la primer zona de Brillouin mediante un mallado de puntos \mathbf{k} donde de forma usual se usa el método de Monkhorst y Pack [40] y el mallado se define

$$\mathbf{k}_{m_1, m_2, m_3} = \sum_{i=1}^3 \frac{2m_i - N_i - 1}{2N_i} \mathbf{b}_i. \quad (\text{A.50})$$

Con N_i el número de particiones en cada dirección \mathbf{b}_i , así que en la primer zona de Brillouin hay un total de puntos $N_1 N_2 N_3$.

Por tanto, es posible obtener los componentes de la ecuación de Kohn-Sham descritos por la figura A.1 encontrando una ecuación secular par el espectro de energías.

Representación de orbitales atómicos

Considerando un sistema que contiene solo átomos del mismo tipo y que se tiene la capacidad de obtener las soluciones a la ecuación de Kohn-Sham para un átomo aislado tipo hidrógeno, esto es

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_{nlm}(\mathbf{r}) + V^{atom}(\mathbf{r}) \psi_{nlm}(\mathbf{r}) = \epsilon_{nl} \psi_{nlm}(\mathbf{r}). \quad (\text{A.51})$$

Con n el número cuántico principal, l el número de momento angular (s, p, d, \dots) y el m la proyección azimutal del momento angular. El sistema en cuestión contiene M átomos en las posiciones $\{\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M\}$ así las funciones de onda del problema de Kohn Sham ϕ_i son una combinación lineal de orbitales atómicos *LCAO*.

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{I, nlm} C_{I, nlm} \psi_{nlm}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I). \quad (\text{A.52})$$

En la relación, la suma va sobre todas las posiciones atómica I y los números cuánticos, donde en principio no existe restricción alguna para elegir la cantidad de estos. No obstante, mientras más números se tomen en cuenta, así como el tamaño del sistema, existirán repercusiones en el tiempo de computo requerido para realizar los cálculos.

Sustituyendo esta forma en la ecuación de Schrödinger de Kohn-Sham, ecuación A.35, se obtiene

$$\sum_{I,nlm} C_{I,nlm} \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_{nlm}(\mathbf{r}) + V_{KS}(\mathbf{r}) \psi_{nlm}(\mathbf{r}) - \epsilon_i \psi_{nlm}(\mathbf{r}) \right] = 0. \quad (\text{A.53})$$

Se concluye que las cantidades a encontrar, son los coeficientes $C_{I,nlm}$. Multiplicando la expresión anterior por $\psi_{I',n'l'm'}^*(\mathbf{r})$ con una función representada por índices primados, se definen las integrales del *Hamiltoniano de representación orbital*

$$(\mathcal{H})_{\alpha,\beta} = \int d\mathbf{r} \psi_{\alpha}^*(\mathbf{r}) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r}) \right] \psi_{\beta}(\mathbf{r}), \quad (\text{A.54})$$

y la matriz de *traslape*

$$(\mathcal{S})_{\alpha,\beta} = \int d\mathbf{r} \psi_{\alpha}^*(\mathbf{r}) \psi_{\beta}(\mathbf{r}). \quad (\text{A.55})$$

Los coeficientes α y β denotan los índices I y nlm de las posiciones atómicas y números cuánticos respectivamente, obteniendo la representación matricial de A.53

$$\sum_{\beta} (\mathcal{H} - \epsilon_i \mathcal{S})_{\alpha,\beta} C_{i,\alpha} = 0. \quad (\text{A.56})$$

Donde las funciones de onda electrónicas son $\phi_i = \sum_{\beta} C_{i,\beta} \psi_{\beta}$. El problema descrito por la ecuación A.56 tiene solución mediante la obtención de los coeficientes $C_{i,\alpha}$ los cuales son soluciones a las ecuaciones de Kohn-Sham por lo cual es posible a partir de ellos obtener la densidad electrónica y el potencial V_{KS} y continuar con el procedimiento del ciclo de la figura A.1.

La aproximación de orbitales atómicos y su implementación computacional, depende de diversas consideraciones como los son: 1) La localización de los orbitales $\psi_{I,nlm}$ cerca de cada átomo que tiene como consecuencia la escasa relevancia de las matrices de traslape \mathcal{S} y 2) La elección de la combinación lineal de orbitales atómicos depende en esencia del tipo de especies químicas que se tengan, por ejemplo. En el caso de un material compuesto de carbono cuya configuración atómica es

$$1s^2 2s^2 2p^2. \quad (\text{A.57})$$

Donde en color azul se representan los electrones del *core* y en rojo los electrones de *valencia*. La forma más sencilla de elección de orbitales consistirá en una función radial por cada número de momento angular, a estas funciones se le conoce como *single- ζ* pero se puede mejorar la calidad del cálculo mediante la polarización de orbitales que consiste en aplicar un campo eléctrico pequeño en el orbital que se desea polarizar, figura A.3. Polarizar significa agregar orbitales que en el caso del carbono significará considerar números más grandes de momento angular con $l = 2$ como se muestra en la superposición de $s + p$ de la figura.

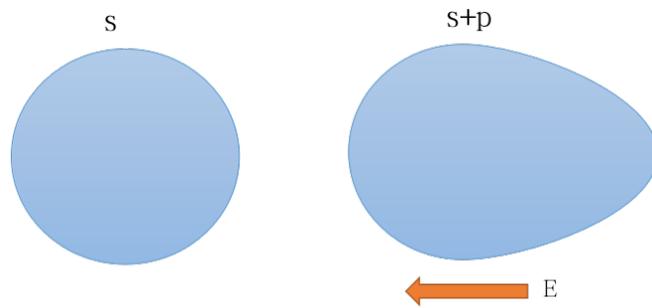


Figura A.3: Polarización de orbitales atómicos

Otro tipo de bases se pueden considerar tomando en cuenta polarizaciones complejas como de los orbitales p , d etc, cuya notación en los programas actuales disponibles de DFT es del tipo *SZP*, *DZP*, *DZDP*, *TZP*, *TZDP* [25].

En el ejemplo anterior nada se comentó respecto a los electrones del *core*, los cuales se discutirán en el siguiente apartado.

A.2.5. Pseudopotenciales

Las funciones de onda de los electrones más cercanos al núcleo (*core*) están confinadas en una región esférica y por tanto no son alteradas cuando el átomo interactúa con otros, mientras que para el caso de los electrones de *valencia* no sucede lo mismo pues sus orbitales tienen mayor contribución lejos de la ubicación del núcleo incrementando el valor de las integrales de traslape con orbitales de valencia de otro átomo, Este tipo de interacción química, es descrita por las estructuras de Lewis y será la piedra angular del

concepto de pseudopotencial.

El concepto de pseudopotencial consiste en remplazar el potencial de Coulomb y los efectos de este en los electrones del *core* por un potencial efectivo que actúa sobre los electrones de valencia. Los electrones cercanos al núcleo no son tan relevantes en las interacciones con otros átomos, pero si se remueven todos, se pierde información de la interacción que tienen estos con los electrones de valencia. Entonces, ¿cómo saber cuales electrones del *core* son útiles?

El proceso de elección lleva el nombre de **pseudización** [21], el cual sustituye la parte oscilante de la función de onda de los electrones de valencia por una función suave, sin nodos mediante el siguiente algoritmo

- Se calcula la función de onda de Kohn-Sham con todos los electrones.
- Se define un radio de corte r_c con el cual se propone una región donde la función previamente obtenida será modificada en: $0 < r < r_c$ (región de pseudización).
- Se reemplaza la función de onda completa por una función suave.
- Esta nueva función tiene la misma densidad electrónica que la obtenida en el primer paso en la región de pseudización.

De esta forma se obtiene una buena elección de los orbitales del core que son de importancia para la descripción electrónica lejos del núcleo.

Lo anterior da origen al potencial modificado que incluye los electrones del *core* y el núcleo. Este potencial debe satisfacer que:

- Fuera de la zona de pseudización este coincide con el calculado para todos los electrones.
- Dentro de la zona, el potencial es modificado de la misma forma que la solución de todos los electrones que da la función nueva (pseudofunción).

La anterior descripción es una forma general de como se construye un pseudopotencial y es aquella implementada por Troullier y Martins [48] usada en esta tesis.

Apéndice B

Desdoblamiento de bandas electrónicas

En este breve anexo se comenta el procedimiento general implementado para generar el desdoblamiento de bandas electrónicas que se implementó en la sección 5.3 del capítulo de resultados y que es de especial ayuda pues proporciona información de como se modifica la estructura de bandas de la supercelda por la presencia de moléculas mediante la proyección de los estados de la capa de grafeno en los de la celda unitaria mediante el siguiente procedimiento.

El grafeno es descrito mediante su celda primitiva que se define con los vectores de la red y cuenta con dos átomos. Una supercelda del material se construye por transformaciones como son traslaciones y rotaciones en la celda primitiva. Para describir la estructura electrónica del grafeno se usa el espacio recíproco, formado por los vectores recíprocos, los cuales son inversamente proporcionales a los vectores de traslación del espacio real. Por tanto en una supercelda, que tiene un espacio real grande, su espacio recíproco será muy pequeño y su estructura de bandas estará *doblada* como se muestra al comparar la dispersión de la celda primitiva y supercelda en las figuras 1.4 y 4.5 respectivamente.

Desdoblar las bandas de la supercelda consiste en trasladar todos los estados \mathbf{K} de la primer zona de Brillouin de la supercelda (PZB) a sus respectivos estados \mathbf{k} de la zona de Brillouin de la celda primitiva (pzb) por la expresión

$$\mathbf{k}_i = \mathbf{K} + \mathbf{G}_i, \quad (\text{B.1})$$

donde $i = \{1, 2, \dots, N\}$ el número de vectores en pbz con $N = \Omega_{pzb}/\Omega_{PBZ}$ el cociente de los volúmenes de las primeras zonas y G_i representan los vectores que trasladan PBZ a pzb.

Luego a cada estado proyectado se le asigna un factor de peso $W_{\mathbf{k}}$, el cual toma valores entre 0 y 1, además distingue las bandas de pzb del exceso de bandas que hay en PZB que está *doblada*. Usando funciones tipo Bloch como se muestra en [49], se obtiene la expresión para el factor espectral.

$$W_{\mathbf{k}} = \frac{1}{N} \sum_{a \in PC} \left(\sum_j^N \bar{c}^{a+j}(\mathbf{k}) \right) \times \left(\sum_j^N c^{a+j}(\mathbf{k}) \right). \quad (\text{B.2})$$

La suma corre sobre todos los vectores a que están dentro de la celda primitiva, PC por sus siglas en inglés, estos son los átomos que son equivalentes entre la celda primitiva y la supercelda. Y los coeficientes c^{a+j} y sus conjugados \bar{c}^{a+j} provienen de las sumas de Bloch y representan por igual orbitales equivalentes en átomos equivalentes de la celda primitiva con la supercelda.

Finalmente, la forma de implementar el anterior método usando SIESTA fue mediante el procedimiento descrito en [50] el cual primero elige átomos equivalentes entre la celda primitiva y la supercelda mediante las propiedades de simetría del grafeno y luego hace el cálculo del peso espectral mediante la ortogonalización de Gram-Schmidt de los orbitales de Kohn-Sham obtenidos por SIESTA.

Apéndice C

DFT a través de SIESTA

En este último apéndice se muestra de forma general como implementar el código de SIESTA para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham.

Primero se genera un archivo de entrada, con extensión (**.fdf*), en el cual se definen la geometría de del sistema como son los vectores de la red, las posiciones atómicas, así como las constantes de la red cristalina como se muestra.

```
SystemName      graf6x6
SystemLabel     graf6x6

# Species and atoms
NumberOfAtoms   72
NumberOfSpecies 1

%block ChemicalSpeciesLabel
1 6 C
%endblock ChemicalSpeciesLabel

# Atomic coordinates
LatticeConstant 6 Ang

%block LatticeVectors
2.44 0.00 0.00
-1.22 2.12 0.00
0.00 0.00 10.00
%endblock LatticeVectors
%block LatticeParameters
2.46 2.46 20 90 90 120
%endblock LatticeParameters
```

Figura C.1: Definición de los parámetros geométricos en el archivo de entrada de SIESTA. *SystemName* es el nombre del sistema, *NumberOfAtoms* el número de átomos, *NumberOfSpecies* la cantidad de elementos que tiene, *LatticeConstant* la(s) constantes de red con su magnitud en Å, el bloque de *LatticeVectors* son los vectores de la red.

Además, el archivo de entrada requiere parámetros que serán necesarios para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham descritas en el diagrama de la figura A.1 como el número de iteraciones que debe tener el método de autoconsistencia, las cotas de las densidades electrónicas para terminar los ciclos de cálculo, el mallado de puntos en el espacio recíproco, el potencial de intercambio y correlación que será considerado, así como el valor mínimo que deben tener las fuerzas interatómicas en la relajación.

```
XC.functional VDW
XC.authors KBM

SolutionMethod diagon

MeshCutoff 300 Ry

#kgrid_cutoff 9.0 Ang
%block kgrid_Monkhorst_Pack
  11 0 0 0.0
  0 11 0 0.0
  0 0 1 0.0
%endblock kgrid_Monkhorst_Pack

MaxSCFIterations 100

DM.NumberPulay 5
DM.MixingWeight 0.075
DM.UseSaveDM .true.
DM.Tolerance 1e-5
MD.UseSaveXV .true.
#MD.UseSaveCG .true.
ElectronicTemperature 300.0 K
MD.TypeOfRun CG
MD.NumCGsteps 1000
MD.MaxForceTol 0.01 eV/Ang
#MD.VariableCell .false.
MD.MaxCGDispl 0.1 Bohr
```

Figura C.2: Definición de los parámetros que usa SIESTA para la implementación de su código en la resolución de las ecuaciones de Kohn-Sham. *XC.functional* y *XC.authors* se refieren a la aproximación del potencial de intercambio y correlación y sus autores respectivamente, *SolutionMethod* corresponde a la forma implementada para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham, *MeshCutoff* define radios de corte de las ondas planas, el bloque de *kgridMonkhorstPack* define el mallado de puntos en el espacio recíproco, *MaxSCFIterations* define el número máximo de iteraciones por cada paso de autoconsistencia, los parámetros con el inicio *DM* definen propiedades de la matriz de densidad. *ElectronicTemperature* es la temperatura electrónica la cual se define por medio de la propiedad de smearing, *MaxForceTol* es la tolerancia que existe entre las fuerzas interatómicas del sistema y *MaxCGDispl* corresponde al máximo desplazamiento que pueden tener los átomos en la relajación.

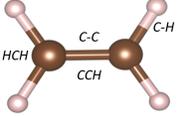
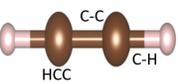
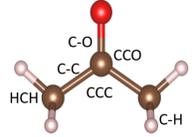
Lo anterior corresponde a los parámetros necesarios para simular un sistema atómico ya sea cristalino o molecular usando el programa de SIESTA, además de los archivos de los pseudopotenciales para cada especie química.

Apéndice D

Distancias interatómicas y ángulos característicos de moléculas

En este anexo se muestran en las siguientes tablas, los enlaces característicos así como los ángulos de las moléculas en estado aislado relajadas con DFT.

Tabla D.1: Distancias interatómicas y ángulos característicos de las moléculas.

Molécula	Estructura	Enlace	Valor (Å)	Ángulo	Valor (°)
eteno		<i>C-C</i>	1.33	<i>HCH</i>	116.5
		<i>C-H</i>	1.09	<i>CCH</i>	121.8
etino		<i>C-C</i>	1.21	<i>HCC</i>	179.7
		<i>C-H</i>	1.07		
acetona		<i>C-C</i>	1.52	<i>CCO</i>	121.7
		<i>C-H</i>	1.11	<i>HCH</i>	109.8
		<i>C-O</i>	1.23	<i>CCC</i>	116.7

Molécula	Estructura	Enlace	Valor (Å)	Ángulo	Valor (°)
etanal		<i>C-C</i>	1.51	<i>CCO</i>	123.8
		<i>C-H</i>	1.13	<i>HCH</i>	110.3
		<i>C-O</i>	1.22	<i>HCC</i>	115.0
óxido de etileno		<i>C-C</i>	1.48	<i>CCO</i>	59.2
		<i>C-H</i>	1.10	<i>HCH</i>	115.6
		<i>C-O</i>	1.45	<i>HCC</i>	119.2
metanol		<i>C-O</i>	1.42	<i>COH</i>	109.2
		<i>C-H</i>	1.11	<i>HCH</i>	108.0
		<i>O-H</i>	0.97		
anilina		<i>C-C</i>	1.42	<i>HCC</i>	117.6
		<i>C-H</i>	1.16	<i>HNH</i>	111.0
		<i>N-H</i>	1.04	<i>CCC</i>	116.0
		<i>C-N</i>	1.39	<i>CCN</i>	121.9
yodometano		<i>C-I</i>	2.15	<i>ICH</i>	108.1
		<i>C-H</i>	1.10	<i>HCH</i>	110.9
clorometano		<i>C-Cl</i>	1.79	<i>ClCH</i>	108.9
		<i>C-H</i>	1.11	<i>HCH</i>	110.1
tiofeno		<i>C-C</i>	1.38	<i>HCC</i>	128.1
		<i>C-H</i>	1.09	<i>CSC</i>	91.6
		<i>C-S</i>	1.74	<i>CCC</i>	112.5

Bibliografía

- [1] Andre Konstantin Geim. Graphene: status and prospects. *science*, 324(5934):1530–1534, 2009.
- [2] Kostya S Novoselov, Andre K Geim, Sergei V Morozov, D Jiang, Y_ Zhang, Sergey V Dubonos, Irina V Grigorieva, and Alexandr A Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, 306(5696):666–669, 2004.
- [3] Guohong Li and Eva Y Andrei. Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of graphene. In *Graphene Nanoelectronics*, pages 57–91. Springer, 2011.
- [4] Jianming Chen, Jinyang Xi, Dong Wang, and Zhigang Shuai. Carrier mobility in graphyne should be even larger than that in graphene: a theoretical prediction. *The journal of physical chemistry letters*, 4(9):1443–1448, 2013.
- [5] Kostya S Novoselov, Andre K Geim, Sergei Vladimirovich Morozov, Da Jiang, Michail I Katsnelson, IVa Grigorieva, SVb Dubonos, Firsov, and AA. Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene. *nature*, 438(7065):197–200, 2005.
- [6] Eric Pop. Energy dissipation and transport in nanoscale devices. *Nano Research*, 3(3):147–169, 2010.
- [7] DS Ghosh, I Calizo, D Teweldebrhan, Evghenii P Pokatilov, Denis L Nika, Alexander A Balandin, Wenzhong Bao, Feng Miao, and C Ning Lau. Extremely high thermal conductivity of graphene: Prospects for thermal management applications in nanoelectronic circuits. *Applied Physics Letters*, 92(15):151911, 2008.

- [8] Anindya Das, Simone Pisana, Biswanath Chakraborty, Stefano Piscanec, Srijan K Saha, Umesh V Waghmare, Konstantin S Novoselov, Hulikal R Krishnamurthy, Andre K Geim, Andrea C Ferrari, et al. Monitoring dopants by raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor. *Nature nanotechnology*, 3(4):210–215, 2008.
- [9] Tiantian Li, Dun Mao, Nick W Petrone, Robert Grassi, Hao Hu, Yunhong Ding, Zhihong Huang, Guo-Qiang Lo, James C Hone, Tony Low, et al. Spatially controlled electrostatic doping in graphene pin junction for hybrid silicon photodiode. *npj 2D Materials and Applications*, 2(1):1–8, 2018.
- [10] Hong Ying Mao, Yun Hao Lu, Jia Dan Lin, Shu Zhong, Andrew Thye Shen Wee, and Wei Chen. Manipulating the electronic and chemical properties of graphene via molecular functionalization. *Progress in Surface Science*, 88(2):132–159, 2013.
- [11] Seon-Jin Choi, Bong-Hoon Jang, Seo-Jin Lee, Byoung Koun Min, Avner Rothschild, and Il-Doo Kim. Selective detection of acetone and hydrogen sulfide for the diagnosis of diabetes and halitosis using sno2 nanofibers functionalized with reduced graphene oxide nanosheets. *ACS applied materials & interfaces*, 6(4):2588–2597, 2014.
- [12] Liming Zhang, Jingguang Xia, Qinghuan Zhao, Liwei Liu, and Zhijun Zhang. Functional graphene oxide as a nanocarrier for controlled loading and targeted delivery of mixed anticancer drugs. *small*, 6(4):537–544, 2010.
- [13] Haixin Chang and Hongkai Wu. Graphene-based nanomaterials: Synthesis, properties, and optical and optoelectronic applications. *Advanced Functional Materials*, 23(16):1984–1997, 2013.
- [14] Biao Chen, Min Liu, Liming Zhang, Jie Huang, Jianlin Yao, and Zhijun Zhang. Polyethylenimine-functionalized graphene oxide as an efficient gene delivery vector. *Journal of Materials Chemistry*, 21(21):7736–7741, 2011.
- [15] EN Voloshina, D Mollenhauer, L Chiappisi, and B Paulus. Theoretical study on

- the adsorption of pyridine derivatives on graphene. *Chemical Physics Letters*, 510(4-6):220–223, 2011.
- [16] Francisco Hidalgo, Alberto Rubio-Ponce, and Cecilia Noguez. Tuning adsorption of methylamine and methanethiol on twisted-bilayer graphene. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(24):15273–15283, 2019.
- [17] T. Soderberg and BCcampus. *Organic Chemistry with a Biological Emphasis*. Number v. 1. University of Minnesota Morris, 2012.
- [18] G. Grosso and G.P. Parravicini. *Solid State Physics*. Elsevier Science, 2000.
- [19] AH Castro Neto, Francisco Guinea, Nuno MR Peres, Kostya S Novoselov, and Andre K Geim. The electronic properties of graphene. *Reviews of modern physics*, 81(1):109, 2009.
- [20] Stephanie Reich, Janina Maultzsch, Christian Thomsen, and Pablo Ordejon. Tight-binding description of graphene. *Physical Review B*, 66(3):035412, 2002.
- [21] F. Giustino. *Materials Modelling using Density Functional Theory: Properties and Predictions*. OUP Oxford, 2014.
- [22] Jiří Klimeš, David R Bowler, and Angelos Michaelides. Van der waals density functionals applied to solids. *Physical Review B*, 83(19):195131, 2011.
- [23] Viktor Ariel and Amir Natan. Electron effective mass in graphene. 2012.
- [24] Neil Savage. Materials science: Super carbon. *Nature*, 483(7389):S30–S31, 2012.
- [25] Emilio Artacho, José María Cella, Julian D Gale, Alberto García, Javier Junquera, Richard M Martin, Pablo Ordejón, Nick Rübner Papior, Daniel Sánchez-Portal, and José M Soler. Siesta 4.1-b4. 2018.
- [26] Functional groups in organic chemistry. <https://www.compoundchem.com/wp-content/uploads/2014/01/Organic-Functional-Groups-Update.pdf>. Accessed: 2020-12-01.

- [27] Inyong Kang, Joongmyeon Bae, and Gyujong Bae. Performance comparison of autothermal reforming for liquid hydrocarbons, gasoline and diesel for fuel cell applications. *Journal of Power Sources*, 163(1):538–546, 2006.
- [28] R Shankar, K Senthilkumar, and P Kolandaivel. Calculation of ionization potential and chemical hardness: a comparative study of different methods. *International Journal of Quantum Chemistry*, 109(4):764–771, 2009.
- [29] M. Hein and S. Arena. *Fundamentos de Quimica*. Ciencias e ingenierías. International Thomson Editores, S. A. de C. V., 2001.
- [30] Vesa Hanninen, Markus Korpinen, Qinghua Ren, Robert Hinde, and Lauri Halonen. An ab initio study of van der waals potential energy parameters for silver clusters. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(11):2332–2339, 2011.
- [31] AN Rudenko, FJ Keil, MI Katsnelson, and AI Lichtenstein. Adsorption of diatomic halogen molecules on graphene: a van der waals density functional study. *Physical Review B*, 82(3):035427, 2010.
- [32] National Institute of Standards and Technology. Computational chemistry comparison and benchmark database.
- [33] AJ Groszek. Selective adsorption at graphite/hydrocarbon interfaces. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, 314(1519):473–498, 1970.
- [34] Yanwu Zhu, Shanthi Murali, Weiwei Cai, Xuesong Li, Ji Won Suk, Jeffrey R Potts, and Rodney S Ruoff. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Advanced materials*, 22(35):3906–3924, 2010.
- [35] Xuesong Li, Yanwu Zhu, Weiwei Cai, Mark Borysiak, Boyang Han, David Chen, Richard D Piner, Luigi Colombo, and Rodney S Ruoff. Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes. *Nano letters*, 9(12):4359–4363, 2009.

- [36] Frank De Proft, Nick Sablon, David J Tozer, and Paul Geerlings. Calculation of negative electron affinity and aqueous anion hardness using kohn–sham homo and lumo energies. *Faraday discussions*, 135:151–159, 2007.
- [37] Tao Hu and Iann C Gerber. Theoretical study of the interaction of electron donor and acceptor molecules with graphene. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(5):2411–2420, 2013.
- [38] Kalebaila K Kennedy, Kenneth J Maseka, and Misheck Mbulo. Selected adsorbents for removal of contaminants from wastewater: towards engineering clay minerals. *Open journal of applied sciences*, 8(8):355–369, 2018.
- [39] Paul S. Bagus, Volker Staemmler, and Christof Wöll. Exchangelike Effects for Closed-Shell Adsorbates: Interface Dipole and Work Function. , 89(9):096104, August 2002.
- [40] Richard M Martin. *Electronic structure: basic theory and practical methods*. Cambridge university press, 2020.
- [41] R. Zaleśny, M.G. Papadopoulos, P.G. Mezey, and J. Leszczynski. *Linear-Scaling Techniques in Computational Chemistry and Physics: Methods and Applications*. Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics. Springer Netherlands, 2011.
- [42] W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, and B.P. Flannery. *Numerical Recipes 3rd Edition: The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press, 2007.
- [43] Pablo A Denis and Federico Iribarne. Thiophene adsorption on single wall carbon nanotubes and graphene. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 957(1-3):114–119, 2010.
- [44] David Becerril and Cecilia Noguez. Adsorption of a methylthio radical on silver nanoparticles: size dependence. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(20):10824–10835, 2015.

- [45] John P Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18):3865, 1996.
- [46] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, 45:566–569, Aug 1980.
- [47] Jiří Klimeš, David R Bowler, and Angelos Michaelides. Chemical accuracy for the van der waals density functional. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 22(2):022201, dec 2009.
- [48] N. Troullier and José Luís Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. ii. operators for fast iterative diagonalization. *Phys. Rev. B*, 43:8861–8869, Apr 1991.
- [49] I. Deretzis, G. Calogero, G. G. N. Angilella, and A. La Magna. Role of basis sets on the unfolding of supercell band structures: From tight-binding to density functional theory. *EPL (Europhysics Letters)*, 107(2):27006, jul 2014.
- [50] F Sánchez-Ochoa, Francisco Hidalgo, Miguel Pruneda, and Cecilia Noguez. Unfolding method for periodic twisted systems with commensurate moiré patterns. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 32(2):025501, oct 2019.