



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTOR EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE LOS
MATERIALES

**“Estudio teórico de la interacción
aluminio-grafeno”**

Nicolás Fernando Domancich

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

2013

PREFACIO

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Ciencia y Tecnología de Materiales, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito del Departamento de Física durante el periodo comprendido entre el 11/11/08 y el 21/12/12, bajo la dirección de los Doctores Norberto J. Castellani, Profesor Titular del Dpto. de Física de la UNS e Investigador Principal del CONICET , y Ricardo M. Ferullo, Profesor Asociado del Dpto. de Química de la UNS e Investigador Independiente del CONICET.

Nicolás Fernando Domancich



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el / / , mereciendo la calificación de(.....)

Agradecimientos

- A la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica y al CONICET, por las becas otorgadas, las cuales me permitieron llevar a cabo esta tesis.

- Al Dpto. de Física, por brindarme un lugar de trabajo.

- A mis directores, los Dres. Norberto Castellani y Ricardo Ferullo, por su invaluable apoyo profesional y, fundamentalmente, por haber depositados en mí su confianza para iniciar este proyecto.

- A las Dras. Patricia Belleli, M. Marta Branda y Graciela Garda, por su colaboración y su gran calidad humana. Realmente es un placer formar parte de este grupo de trabajo.

- A mi familia, principalmente mis padres, por su acompañamiento y comprensión.

- Y muy especialmente a Silvia y Micaela, que me dan la fuerza necesaria para seguir adelante, y quienes, con mucho amor, les dedico esta tesis.

A Negri y Pipi, los amores de mi vida

RESUMEN

Después del descubrimiento del grafeno y de sus extraordinarias propiedades electrónicas, la funcionalización química de este material se ha vuelto un foco de especial interés en la química física contemporánea.

El objetivo del trabajo que se presenta en esta Tesis es estudiar la interacción entre grafeno y adsorbatos atómicos y moleculares. Esta interacción es modelada con el uso de cálculos *ab initio* y los resultados son contrastados con otros cálculos *ab initio* y, en lo posible, con resultados experimentales. El modelado mecano-cuántico es el método computacional más correcto usado en el cálculo de energías y en la predicción de estructuras de equilibrio del estado sólido y de sistemas moleculares.

Específicamente, en el marco teórico de la teoría del Funcional de la Densidad se emplearon dos modelos: de cluster y de slab, que utilizan bases localizadas y ondas planas, respectivamente. Complementariamente se realizaron cálculos con la técnica MP2.

Primeramente se consideró la interacción de un átomo de hidrógeno con grafeno en el rango de distancias donde predominan las fuerzas dispersivas, pasando luego a estudiar la interacción presente en el sistema Al/grafeno. Para ello se analizó detalladamente la adsorción de un átomo de aluminio sobre una hoja de grafeno perfecta y luego cuando presentan una monovacancia y una divacancia, teniendo en cuenta la magnetización inducida en el grafeno debido a la presencia del defecto. Finalmente se consideró la adsorción de un dímero Al_2 sobre una monovacancia y una divacancia.

ABSTRACT

Since the discovering of graphene and its extraordinary electronic properties, the chemical functionalization of this material has been object of special interest in the contemporary chemical physics.

The goal of the work presented in this Thesis is to study the interaction between graphene and atomic/molecular adsorbates. This interaction has been modeled by using ab-initio calculations and the results are tested with other similar calculations and, as possible, with experiments. The quantum-mechanical modeling is the more correct computational method to use in the calculation of energies and in the prediction of the geometrical structures in equilibrium for the solid state and chemical systems.

Specifically, two models based on the cluster and slab approaches have been employed in the framework of Density Functional Theory, where localized basis sets and plane waves are used, respectively. Complementary calculations with the MP2 technique have been performed.

First, the interaction of one hydrogen atom with graphene in the range of distances where the dispersive forces are predominant has been considered, and afterwards, the interaction present in the Al/graphene system was studied. For that purpose the adsorption of one aluminum atom on a perfect graphene sheet was analyzed in detail and, subsequently, the situation with a monovacancy and a divacancy, taking into account the magnetization induced on graphene due to the presence of such defect. Finally the adsorption of Al₂ dimer on the monovacancy and the divacancy was considered.

INDICE

<u>Capítulo 1: Introducción</u>	1
<u>Capítulo 2: El grafeno como nuevo material y su funcionalización</u>	4
2.1 Defectos Intrínsecos.....	9
2.2 El grafeno como sensor químico.....	11
2.3 Funcionalización del grafeno.....	14
2.4 Estudios teóricos recientes de la adsorción de átomos y moléculas sobre grafeno y grafeno dopado.....	20
<u>Capítulo 3: Conceptos teóricos sobre métodos de orbitales moleculares</u>	36
3.1 Métodos mecanocuánticos.....	37
3.2 Teoría del Funcional de la Densidad (DFT).....	47
3.2.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn.....	47
3.2.2 Ecuaciones de Kohn y Sham (KS).....	57
3.2.3 Funcionales de correlación e intercambio.....	54
3.2.4 Aproximación local de la densidad (LDA).....	55
3.2.5 Aproximación de gradiente generalizado (GGA).....	57
3.2.6 Funcionales híbridos.....	58
3.3 Tipo de Funciones Base.....	60
3.3.1 Funciones Gaussianas de Pople.....	62
3.4 Error de Superposición de Bases.....	63
3.5 Análisis Poblacional de Mulliken.....	65
3.6 Método NBO (<i>Natural Bond Orbital</i>).....	66
3.7 Modelo de <i>Clusters</i>	69

<u>Capítulo 4: Conceptos teóricos sobre métodos periódicos</u>	72
4.1 Estructuras Cristalinas.....	72
4.2 El espacio recíproco.....	73
4.3 El Teorema de Bloch.....	75
4.4 Ondas planas.....	76
4.5 El problema de KS en ondas planas.....	77
4.6 Pseudopotenciales.....	79
4.7 El método PAW.....	82
4.8 El modelo de <i>slab</i>	83
<u>Capítulo 5: Cálculos preliminares: Estudio DFT de la fisisorción de hidrógeno atómico en grafeno. Uso de correcciones empíricas de Van der Waals</u>	85
5.1 Descripción de las interacciones de van der Waals en DFT.....	85
5.2 Uso de las correcciones empíricas de vdW en un caso modelo: fisisorción de H en grafeno.....	86
5.2.1 Introducción.....	86
5.2.2 Detalles del cálculo.....	88
5.2.3 Resultados y discusiones.....	91
5.3 Conclusiones.....	98
<u>Capítulo 6: Estudio Teórico de la adsorción e inserción de un átomo de Al en grafeno</u>	99
6.1 Introducción.....	99
6.2 Metodología teórica.....	100
6.3 Adsorción de Al sobre una superficie regular de grafeno.....	102
6.4 Adsorción de Al en grafeno con una monovacancia.....	107
6.5 Adsorción de Al en grafeno con una divacancia.....	116
6.6 Conclusiones.....	119

<u>Capítulo 7: Estudio DFT de la adsorción de Al₂ en grafeno</u>	121
7.1 Introducción.....	121
7.2 Metodología teórica.....	122
7.3 Resultados para la adsorción de Al ₂ en grafeno con una monovacancia.....	122
7.4 Conclusiones.....	125
7.4 Resultados para la adsorción de Al ₂ en grafeno con una divacancia.....	130
7.5 Conclusiones.....	134
<u>Capítulo 8: Adsorción de átomos y dímeros de Al en grafeno: Comparación con un modelo basado en condiciones periódicas</u>	135
8.1 Introducción.....	135
8.2 Metodología teórica basada en el modelo de <i>slab</i>	135
8.3 Resultados de adsorción de Al sobre grafeno perfecto.....	137
8.4 Resultados de formación de una monovacancia en grafeno.....	140
8.5 Resultados de Al/grafeno (monovacancia) y Al ₂ /grafeno (monovacancia).....	145
8.6 Conclusiones.....	148
<u>Capítulo 9: Conclusiones Generales</u>	149
<u>Capítulo 10: Referencias</u>	152

CAPÍTULO 1

Introducción

El grafeno, una simple hoja de grafito, ha generado un marcado interés en la comunidad científica debido a sus extraordinarias propiedades térmicas, mecánicas y eléctricas, entre otras¹. Entre todas las mencionadas, las electrónicas constituyen el aspecto más intrigante del grafeno, como por ejemplo, las propiedades balísticas de transporte y el gran valor del camino libre medio a temperatura ambiente, su peculiar efecto Hall cuántico fraccionario y su alta movilidad electrónica, capaz de incrementar significativamente la velocidad de los dispositivos de los circuitos electrónicos integrados. En efecto, la movilidad electrónica del grafeno es significativamente más alta que la del ampliamente usado silicio. Su conductividad eléctrica es superior a la de la plata y su conductividad térmica a la del diamante. Por otra parte la tensión de ruptura del grafeno es 200 veces superior a la del acero.

Después del descubrimiento del grafeno y de sus extraordinarias propiedades electrónicas, su funcionalización química se ha vuelto un foco de especial interés en la química física contemporánea. Entre las principales causas de estos estudios se pueden mencionar²: 1) la modificación de las propiedades electrónicas a través de la apertura del “*gap*” de energía en el espectro del grafeno de una y dos hojas; 2) el potencial uso del grafeno como almacén de hidrógeno; 3) la decoración de varios tipos de defectos en grafeno; 4) la búsqueda de un camino para hacer magnético al grafeno con vistas a su potencial uso en spintrónica; 5) la búsqueda de caminos para producir grafeno económicamente mediante la reducción química de óxido de grafito y la manipulación de sus propiedades electrónicas y mecánicas; 6) la funcionalización de los bordes en las nanocintas de grafeno; 7) la oxidación y ruptura de grafeno como herramientas para crear nanoestructuras de grafeno de una dada forma.

Por otra parte el grafeno es altamente prometedor para el desarrollo de nuevos tipos de sensores químico/biológicos con ultra alta sensibilidad debido a las siguientes razones³: 1) el grafeno es un material bidimensional y por lo tanto cada átomo puede ser expuesto a adsorbatos en su superficie, lo que maximiza el efecto sensor; 2) las propiedades de alta conductividad y cristalinidad pueden asegurar un bajo nivel de ruido electrónico $1/f$ (debido a fluctuaciones en cuasi equilibrio de los defectos de la red cristalina); 3) las propiedades electrónicas del grafeno son sensibles a moléculas dadoras o aceptoras de electrones.

El objetivo del trabajo que se presenta en esta Tesis es estudiar la interacción entre grafeno y adsorbatos atómicos y diatómicos. Esta interacción es modelada con el uso de cálculos “*ab initio*” y los resultados son contrastados con otros cálculos *ab initio* y, en lo posible, con resultados experimentales. El modelado mecanocuántico es el método computacional más correcto usado en el cálculo de energías y en la predicción de estructuras de equilibrio del estado sólido y de sistemas moleculares. Tal modelado provee predicciones cuantitativas para un amplio rango de sistemas y no se limita a ningún tipo de materiales. Esto nos da la certeza que, resolviendo las ecuaciones mecanocuánticas del sistema, podemos llegar a entender un gran número de fenómenos físicos relacionados a las propiedades de sistemas materiales reales. Específicamente, en este trabajo empleamos métodos de la Teoría del Funcional de la Densidad (*Density Functional Theory, DFT*) para determinar las energías de sistemas átomo/grafeno y molécula/grafeno, donde el grafeno actúa como sustrato.

Esta tesis está dividida en diez secciones. En el Capítulo 2 se discuten algunas propiedades del grafeno y del grafeno funcionalizado. Los Capítulos 3 y 4 se dedican a los métodos teóricos y modelos utilizados. En el Capítulo 5 se analiza la interacción de un átomo de H con el grafeno. En los Capítulos 6 y 7 se analizan la interacción de un monómero y de un dímero de Al con el grafeno, respectivamente. En el Capítulo 8 se realiza una comparación entre los modelos de “*cluster*” y de “*slab*” aplicados al sistema Al/grafeno. En

el Capítulo 9 se ofrece una síntesis de las principales conclusiones, y en el último capítulo se encuentran las referencias bibliográficas.

CAPÍTULO 2

El grafeno como nuevo material y su funcionalización

Los alótopos de carbono, esto es, aquellos materiales formados enteramente por átomos de carbono, se pueden dividir en tres clases, de acuerdo al tipo de enlace que une sus átomos entre sí. A su vez, los distintos tipos de enlaces dependen de la hibridación de los orbitales moleculares del carbono, la cual es (normalmente) sp^2 o sp^3 . Cuando todos los átomos de C de un material tienen hibridación sp^3 , se forma una estructura de diamante, mientras que si tienen hibridación sp^2 (Figura 2.1), se obtiene una estructura gráfica. La tercera clase de alótopos consiste en átomos con una mezcla de hibridación sp^2 y sp^3 , lo que forma estructuras amorfas (no cristalinas). En la Figura 2.2, se puede observar un esquema de los diferentes tipos de alótopos de C.

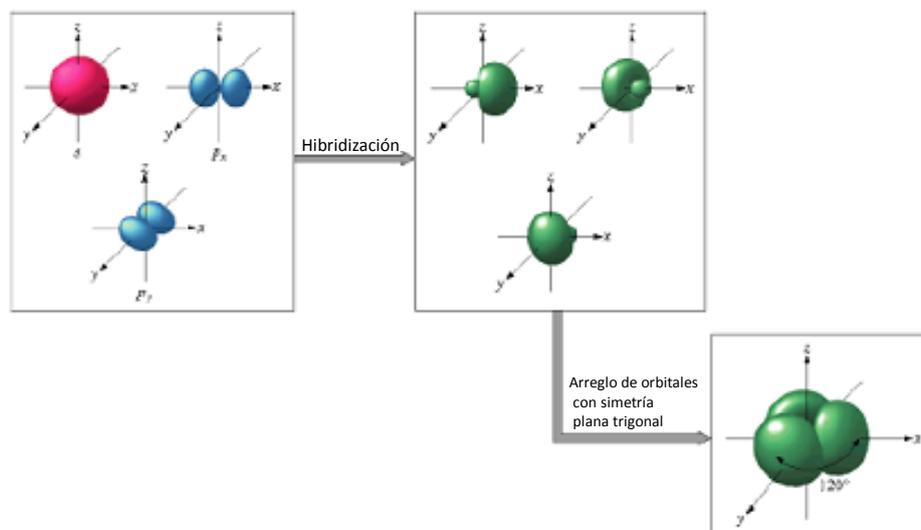


Figura 2.1. Hibridación sp^2 (ref. ⁴).

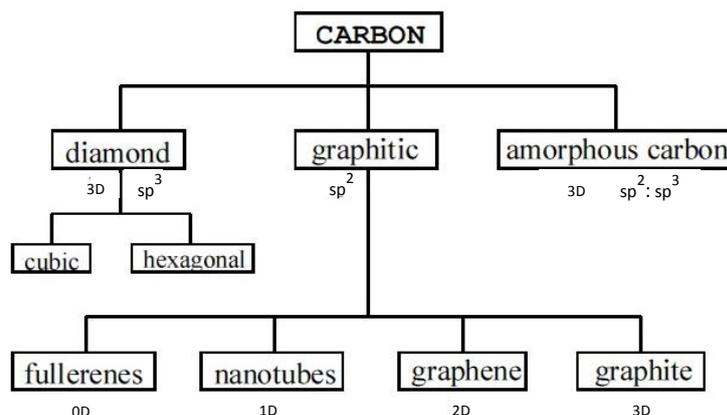


Figura 2.2. Esquema con los diferentes alótropos de carbono: se indican la dimensionalidad y las principales hibridaciones⁵.

El grafito es el alótropo de carbono más estable, y por lo tanto, es el material más común en la naturaleza, por lo que se conoce su existencia desde hace siglos. Debido a su inusual estructura formando capas (a nivel nanoscópico), sus primeros usos fueron como material para construir elementos de escritura (lápices) y como lubricantes. En la Figura 2.3, se muestra la estructura del grafito, consistente en planos de átomos de C enlazados covalentemente, los primeros a su vez atraídos entre sí por débiles fuerzas de van der Waals. Como resultado, los enlaces C-C (con una longitud de 1.42 Å) de cada capa son varios órdenes de magnitud más fuertes que los enlaces entre planos (con una longitud de 3.35 Å). Las propiedades eléctricas y térmicas del grafito son altamente anisotrópicas, ya que los electrones y los fonones se pueden propagar mucho más rápido a lo largo de un plano que entre los planos.

En las últimas décadas, ha habido un enorme interés en estudiar los alótropos de carbono, con el descubrimiento de los fullerenos (0D o estructura puntual) en 1985, los nanotubos de carbono (1D) (*Carbon Nanotubes, CNTs*) en 1991, y el grafeno (2D) en 2004⁶. Los fullerenos y los nanotubos de carbono de pared simple pueden ser pensados como capas de grafeno enrolladas, y, consecuentemente, muchas de sus propiedades derivan del grafeno.

En especial, los nanotubos de gran diámetro pueden ser considerados como grafeno, a los cuales se les aplican condiciones de borde periódicas en la dirección perpendicular al eje del tubo. Debido a esto, gran parte de los resultados que se han obtenido para el grafeno, pueden también extrapolarse a dichos sistemas.

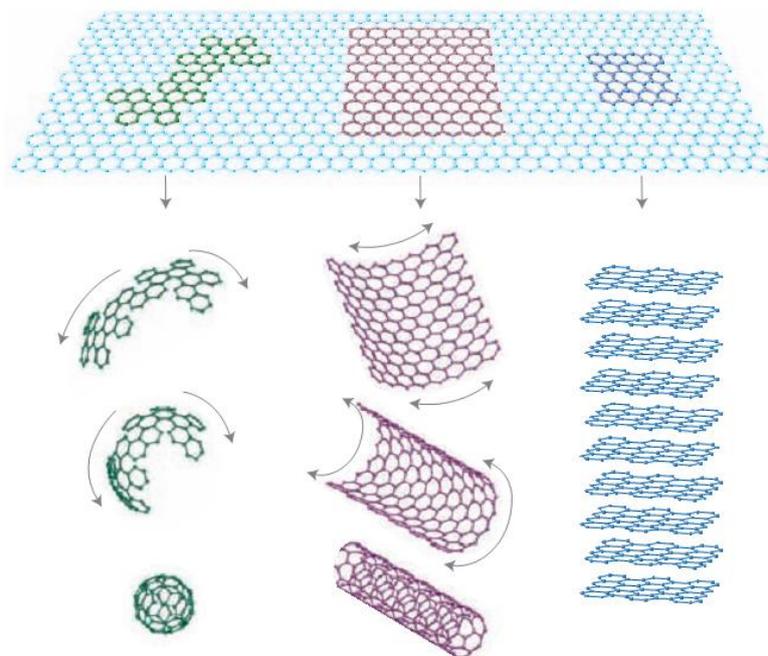


Figura 2.3. El grafeno forma la base del resto de los alótropos de carbono; de izquierda a derecha: fullerenos, nanotubos de carbono y grafito⁷.

En el pasado fue muy aceptada la creencia de que no podían existir los materiales bidimensionales, ya que se había demostrado que los cristales estrictamente 2D son termodinámicamente inestables debido a que las fluctuaciones térmicas inducirían desplazamientos comparables a los espaciamentos interatómicos⁸. Por lo tanto fue toda una sorpresa cuando, en 2004, Novolosoov y col.⁶ observaron varios materiales 2D, entre los que se encontraba el grafeno. A partir de ese momento, se ha producido un largo debate sobre las causas de la estabilidad de las monocapas de grafeno.

En la estructura cristalina del grafeno se puede observar una celda unidad compuesta por dos átomos de carbono, formando dos subredes diferentes (Figura 2.4a). En la Figura 2.4b se puede ver la primera zona de Brillouin en el espacio recíproco.

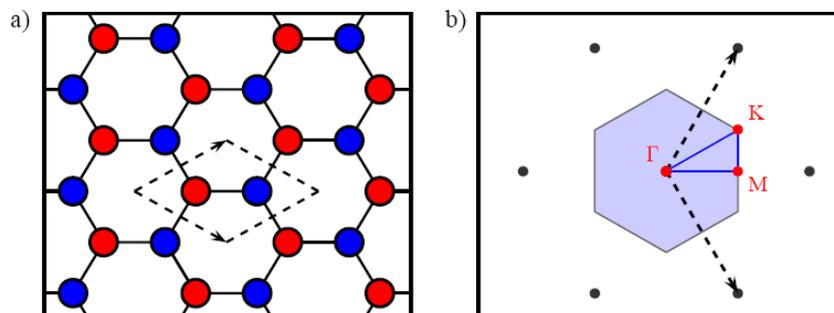


Figura 2.4: a) estructura cristalina del grafeno; b) espacio recíproco correspondiente y la primera zona de Brillouin. Se indican los puntos de alta simetría: Γ , K y M .

Las propiedades electrónicas del grafeno se pueden describir bien utilizando un cristal de grafeno perfecto, plano e infinito. En la Figura 2.5, se observan los resultados para la estructura de bandas y la densidad de estados (*Density of States, DOS*), obtenidos para este modelo con distintas aproximaciones teóricas: teoría del funcional de la densidad (DFT), el modelo “*tight-binding*” (TB) de primeros vecinos (considerando solamente los orbitales atómicos p_z), y la ecuación de Dirac-Weyl (*Quantum Electrodynamics, QED*) para fermiones sin masa.

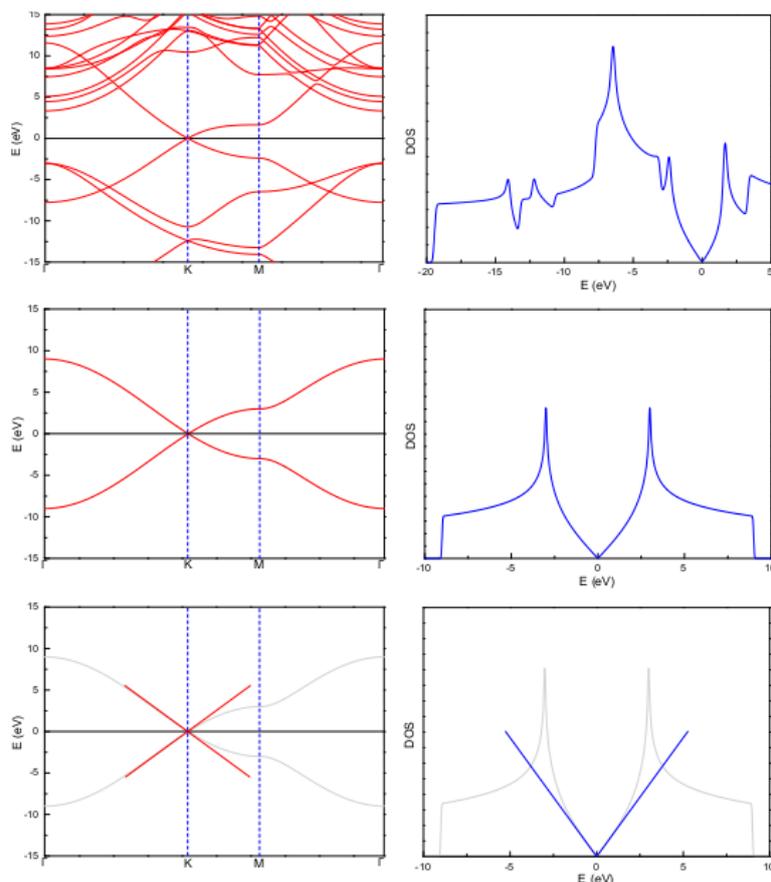


Figura 2.5. Estructura de bandas electrónicas (izquierda) y densidad de estados (derecha) para el grafeno intrínseco, calculadas con diferentes modelos teóricos: teoría del funcional de la densidad (DFT) (arriba), teoría tight-binding (TB) de primeros vecinos (centro) y teoría de Dirac (QED) para fermiones sin masa. La energía de Fermi está fijada en cero⁵.

Si bien los cálculos más precisos son los realizados con DFT, en la figura se puede ver que la aproximación TB brinda una descripción cualitativa correcta de las bandas de conducción y de valencia. Para pequeñas excitaciones desde el nivel de Fermi, en un sistema neutro, se puede obtener una buena descripción de la DOS mediante un espectro lineal, el cual se puede deducir a partir del hamiltoniano 2D de Dirac-Weyl⁵:

$$H \approx \hbar v_F \begin{pmatrix} 0 & p_z - ip_y \\ p_z + ip_y & 0 \end{pmatrix} = \hbar v_F \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \quad (2.1)$$

donde v_F es la velocidad de Fermi (constante) y σ representa el vector 2D de las matrices de Pauli, (σ_x, σ_y) . La velocidad de Fermi es isotrópica para pequeñas excitaciones, y se puede aproximar a un valor de $1 \times 10^6 \text{ ms}^{-1}$, el cual es unas 300 veces inferior a la velocidad de la luz en vacío. El punto en el espectro de energía que coincide con el nivel de Fermi del sistema neutro se denomina punto de Dirac, denominación que también es utilizada para el punto correspondiente en el espacio recíproco de la red hexagonal. En el punto de Dirac, la DOS es cero, pero al mismo tiempo, no hay ningún gap en la estructura de bandas, por lo que el grafeno es considerado como un semiconductor de gap cero.

2.1 Defectos intrínsecos

Hasta el momento, se han discutido las propiedades del grafeno sin defectos estructurales. Sin embargo, la introducción de defectos tiene una profunda influencia en la mayoría de las propiedades del material, como por ejemplo, la estructura electrónica, ya que se introducen nuevos estados electrónicos cuasi localizados alrededor del nivel de Fermi⁹. En términos de conductancia eléctrica, ésta se ve disminuida debido a los defectos en la red, ya que los mismos perturban la propagación de las ondas de los electrones, actuando como centros de dispersión¹⁰. En la Figuras 2.6 y 2.7, se presentan ejemplos de defectos intrínsecos (defectos que no están causados por átomos ajenos al sistema), entre los que se encuentran la monovacancia y la divacancia, los cuales serán tratados en esta tesis.

El “*band-gap*” cero del grafeno sin imperfecciones presenta algunos desafíos a la hora de construir componentes electrónicos, como por ejemplo, la baja relación “*on-off*” de los transistores basados en grafeno¹¹. Si la hoja de grafeno se encoje en una dirección para formar una nanocinta, es posible abrir un *band-gap* el cual depende de la orientación de la red hexagonal en la cinta y de la estructura de los bordes⁹. Esto se puede aprovechar para la construcción de transistores de efecto campo con una alta relación *on-off*¹². También se

pueden construir puntos cuánticos (transistores de un solo electrón) de grafeno, donde una pequeña isla de grafeno se utiliza como estructura de confinamiento. Se ha demostrado que estos componentes trabajan como transistores con una alta relación on-off. Asimismo, otro camino para la fabricación de componentes electrónicos basados en grafeno son las redes “*anti-dot*”, en donde una red periódica de huecos se introduce dentro del grafeno¹³.

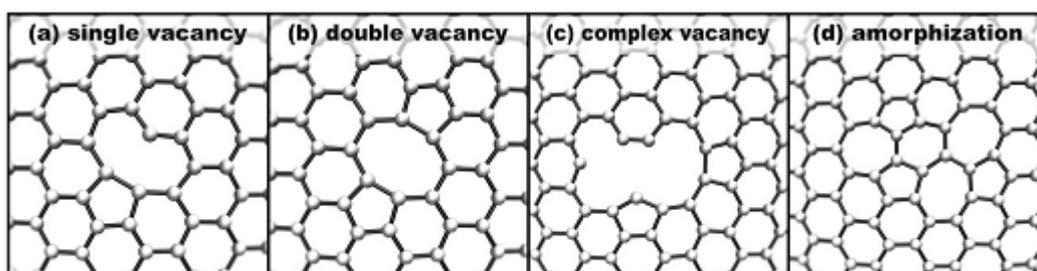


Figura 2.6. Ejemplos de configuraciones de defectos puntuales en grafeno: a) vacancia simple o monovacancia: se produce la ausencia de un átomo de carbono, dejando intacto el resto de la estructura; b) vacancia doble o divacancia: se produce la ausencia de dos átomos de carbono, dejando intacto el resto de la estructura; c) vacancia compleja: se produce la ausencia de más de dos átomos de carbono; d) amorfización: defecto estructural sin ausencia de átomos¹⁴.

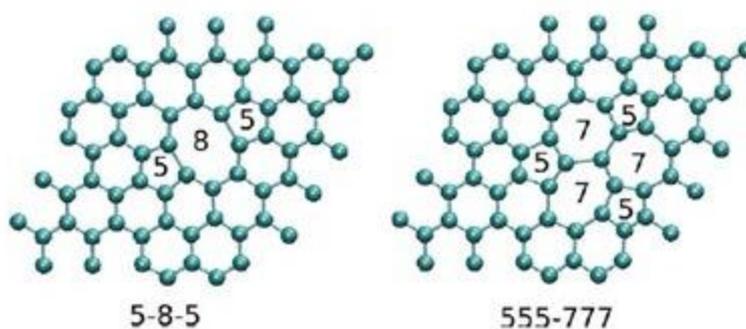


Figura 2.7. Configuraciones estructurales de las reconstrucciones 5-8-5 y 555-777 de una divacancia en grafeno¹⁵.

La presencia de vacancias no compensadas (en donde las vacancias están presentes sólo en una o dos subredes del grafeno, siendo el caso más simple una única vacancia) pueden llevar a la apertura de un band-gap con modos de frecuencia cero cuasilocalizados a nivel de Fermi, con la posibilidad de formar momentos magnéticos locales⁸. Experimentalmente, se ha observado ferromagnetismo a una temperatura de Curie muy por encima de la temperatura ambiente en estructuras de carbono sp^2 con defectos, como el grafito¹⁶, fullerenos polimerizados¹⁷, nanotubos de carbono hidrogenados¹⁸, nanodiamantes¹⁹ y grafeno²⁰. Sin embargo, en otro estudio realizado²¹ no se encontró rastro de ferromagnetismo en nanocristales de grafeno obtenidos mediante exfoliación sónica. Éstos deberían presentar muchos defectos, ya que tienen una gran proporción de átomos de carbono localizados en los bordes debido a que las escamas individuales de grafeno son de tamaño muy pequeño. Por lo tanto, las propiedades magnéticas del grafeno con defectos quedan sujetas a la realización de nuevos estudios.

2.2 El grafeno como sensor químico

F. Schedin y col.²² realizaron un trabajo donde muestran un sensor basado en grafeno, con la particularidad de poder detectar una molécula individual de gas. Este dispositivo fue preparado mediante segmentación micromecánica de grafito en un sustrato de óxido de Si, seguido por la fabricación de electrodos de Ti/Au utilizando litografía por haz de electrones (Figura 2.8a). Para evaluar el efecto de compuestos químicos gaseosos en este dispositivo de grafeno, se midió la respuesta a NO_2 , NH_3 , H_2O y CO , con una concentración fija de 1 ppm. En la Figura 2.8b, la región I corresponde al dispositivo previo a la exposición a los compuestos químicos. En la región II, luego de 1 minuto de exposición, se comienzan a ver los cambios esperados, hasta que se llega a un nivel de saturación (región III). En la región IV, se puede ver cómo, luego de un templado en vacío, el dispositivo recupera su estado

inicial. Para monitorear el límite fundamental de los sensores de gases de grafeno, se han utilizado una serie de técnicas, incluyendo altas corrientes controladoras para suprimir el ruido Johnson, dispositivos templados cercanos al punto de neutralidad y dispositivos con pocas capas de grafeno que tienen baja resistencia de contacto. Luego de aplicar estas técnicas, se observaron señales eléctricas provenientes de moléculas individuales (Figura 2.8c), lo que implica la adsorción y desorción de moléculas individuales de gas. Cuando el dispositivo es expuesto a NO_2 diluido, los cambios en la conductividad Hall longitudinal ρ_{xy} inducidos químicamente ocurren de manera escalonada. Al detener el suministro de NO_2 y evacuar la cámara de muestra, se observó una variación similar pero en el sentido opuesto.

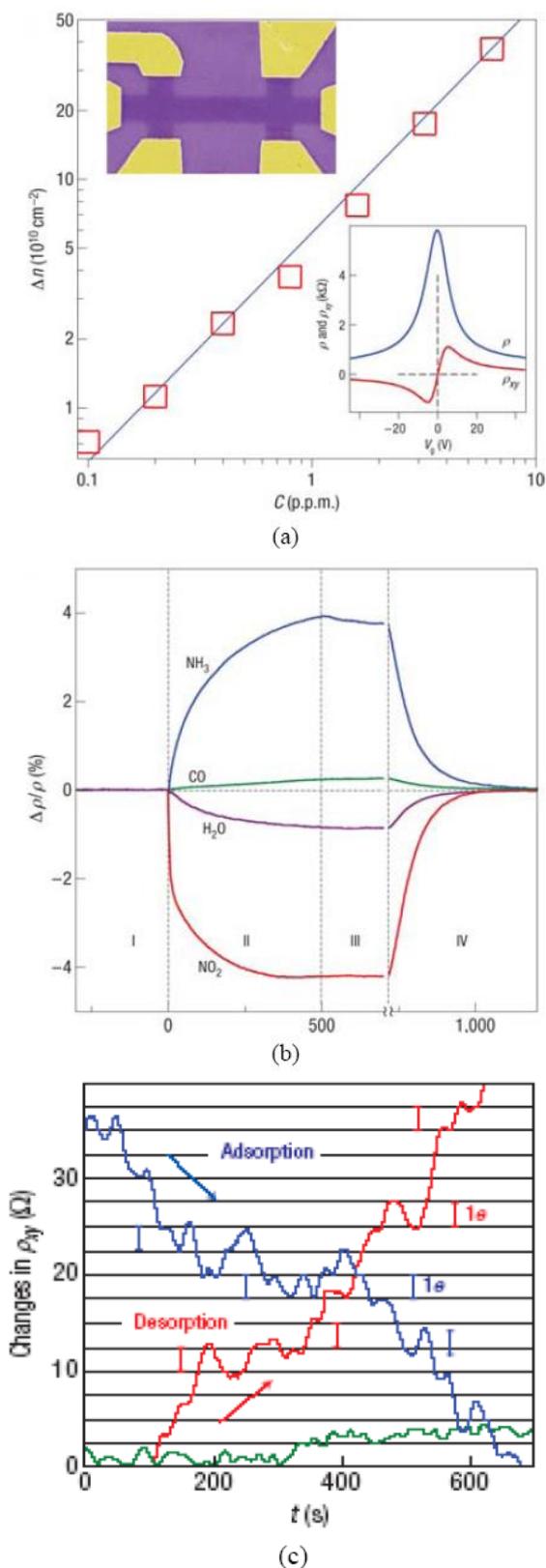


Figura 2.8. Medición eléctrica del sensor de gases de grafeno: a) concentración de los portadores de carga inducidos químicamente (Δn) en función de la concentración gaseosa); b) cambios en la resistividad ρ por exposición a diferentes gases con una concentración de 1 ppm; c) detección de moléculas individuales mediante ρ_{xy} ²².

Después de la primera demostración de los sensores de gas de grafeno, se han realizado importantes investigaciones en este campo. Recientemente, Chen y col. reportaron un sensor de gas de grafeno mediante el uso de óxido de grafeno reducido²³. El transistor de óxido de grafeno mostró una baja respuesta a los gases químicos como el NO₂, y un comportamiento típico tipo p. Sin embargo, mediante el templado del dispositivo, se redujo parcialmente el óxido de grafeno, logrando incrementar la conductancia y exhibiendo ahora una alta sensibilidad a la exposición del NO₂ en concentraciones de entre 1.55 a 100 ppm.

Robinson y col. mostraron que el óxido de grafeno reducido puede utilizarse como un sensor químico de alto rendimiento²⁴. Estos sensores son fabricados a partir de una red de óxido de grafeno producida mediante el método Hummers, donde el óxido de grafeno se reduce con hidrato de hidracina. La conductancia del dispositivo de óxido de grafeno fue altamente sensible a la exposición de acetona y otras sustancias químicas tóxicas, como el cianuro de hidrógeno (HCN) y el dinitrotolueno (DNT). También se logró la detección de sustancias químicas explosivas a niveles de concentración de ppb.

2.3 Funcionalización del grafeno

Existen dos tipos de funcionalización del grafeno: una covalente, con la formación de enlaces covalentes, y otra no covalente, debida solamente a las fuerzas de van der Waals. La mayoría de los trabajos tratan con la funcionalización covalente, y sólo unos pocos lo hacen con la no covalente²⁵. Esto se debe a que la funcionalización covalente produce modificaciones en la geometría y estructura electrónica del grafeno mucho más marcadas que la no covalente. Además, la mayoría de los códigos que utilizan DFT no incluyen los efectos de las interacciones de van der Waals²⁶, las cuales son cruciales en la funcionalización no covalente. Para estos casos, la aproximación de la densidad local (*Local Density*

Approximation, LDA) resulta ser la más usada²⁷, en lugar de la aproximación del gradiente generalizado de la densidad (*Generalized Gradient Approximation, GGA*) (ver Capítulo 3).

A veces, la funcionalización química en el grafeno se relaciona con la presencia de enlaces iónicos. Por ejemplo, las capas de grafeno en los compuestos intercalados de grafito²⁸, o las capas de grafeno en superficies metálicas²⁹. Este tipo de funcionalización es importante para el estudio de la superconductividad en grafeno, por analogía con los superconductores con CaC_6 y YbC_6 intercalados³⁰.

Es de mencionar que, en la referencia³¹, se estudiaron las barreras de potencial de difusión para un átomo de hidrógeno adsorbido en grafeno y en distintos tipos de nanotubos, así como la formación de cadenas de hidrógeno en grafeno y alrededor de nanotubos. En la referencia³² se discutió la modificación de la estructura electrónica al adsorber un átomo de hidrógeno sobre grafeno perfecto y sobre grafeno con el defecto “*Stone-Wales*” (donde un enlace C-C sufre una rotación de 90°). Los autores de la referencia³³ investigaron la relación del magnetismo con la quimisorción de hidrógeno en grafeno sin defectos y con dos tipos de defectos: monovacancia y átomos de carbono ubicados entre las capas de grafito. Sluiter y Kawazoe³⁴ usaron el algoritmo de expansión de cluster (“*cluster expansion method*”, *CEM*) para encontrar la configuración más estable del grafeno cubierto en su totalidad con hidrógeno (grafano), para luego modelar la hidrogenación de nanotubos.

Luego del descubrimiento del grafeno, se llevaron a cabo varios trabajos teóricos sobre su hidrogenación, con el objeto de modificar sus propiedades físicas. Al respecto, en la referencia³⁵ se estudió teóricamente, con más detalle que lo que se había realizado previamente, la quimisorción de un átomo de hidrógeno en grafeno, así como también la interacción de los momentos magnéticos, debido a electrones desapareados que aparecen en la hidrogenación de los átomos de carbono pertenecientes a la misma subred.

Sofo y col.³⁶ realizaron estudios en grafano, el cual tiene una estructura de capa tipo diamante, con uniones débiles e hibridización sp^3 , en lugar de la sp^2 del grafito. Este cambio en la hibridización resulta en la apertura de un gap en el espectro de energía del orden de 3 eV, debido a la transformación de los orbitales π y π^* en orbitales σ y σ^* . Se encontró que la energía de cohesión es relativamente pequeña (en el orden de 0.4 eV por átomo de hidrógeno), lo cual indica que el proceso de hidrogenación es reversible. Roman y col.³⁷ consideraron diferentes configuraciones de hidrógeno en grafeno, y encontraron que la configuración más estable resulta cuando los átomos de hidrógeno se enlazan con subredes diferentes (Figura 2.9).

Los átomos de carbono en el grafeno tienen hibridización sp^2 , con tres orbitales σ y un orbital π . En contraste con numerosos hidrocarburos aromáticos, los enlaces químicos del grafeno están deslocalizados, y todos sus enlaces conjugados son equivalentes. La quimisorción de un átomo de hidrógeno implica la ruptura de uno de los enlaces π , cambiando la hibridización de sp^2 a sp^3 . Al mismo tiempo, uno de los electrones desapareados que formaba el enlace π permanece en el átomo de carbono vecino, formando un momento magnético (ver Figura 2.10). Sin embargo, la quimisorción del próximo átomo de H se enlaza con el electrón desapareado, eliminando dicho momento. De este modo, se define el primer principio de la funcionalización química del grafeno como la ausencia de electrones desapareados (enlaces no saturados). De este principio se concluye que la quimisorción de grupos funcionales en diferentes subredes es energéticamente mucho más favorable que en la misma subred.

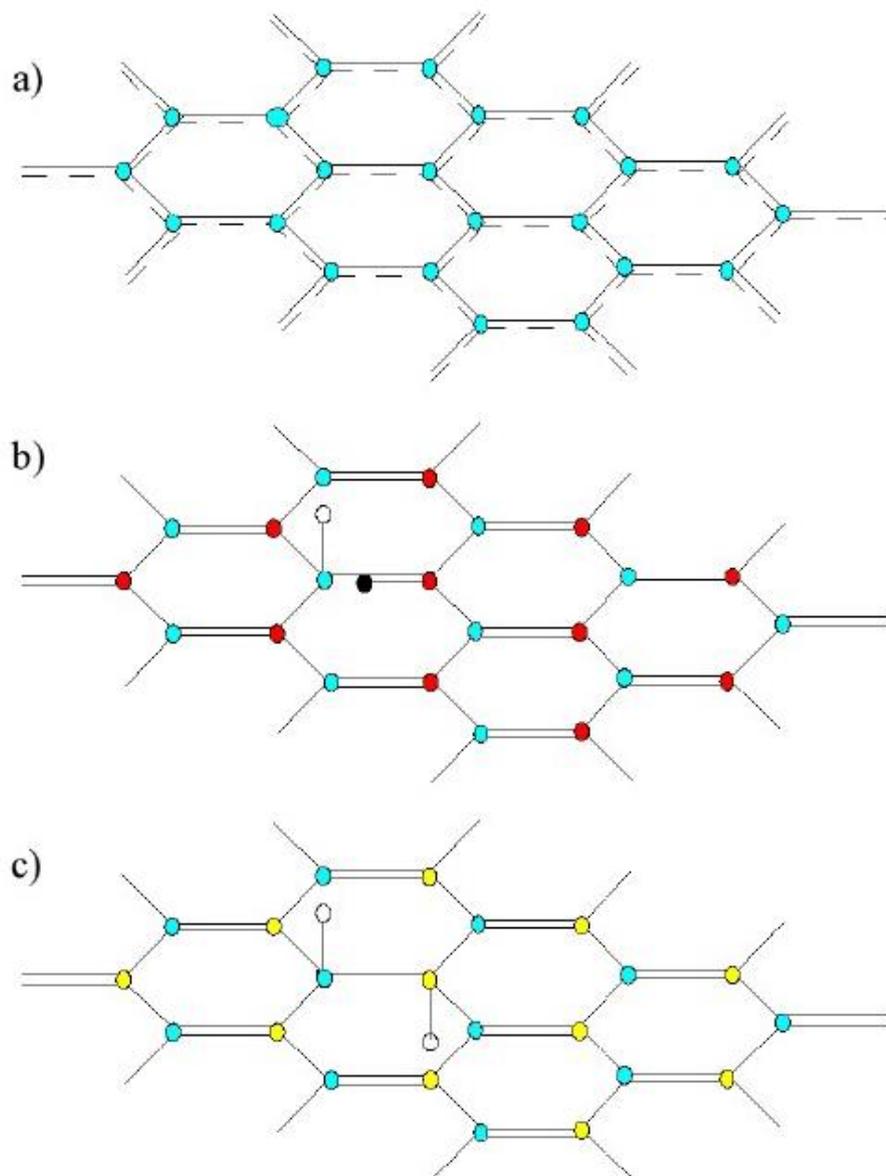


Figura 2.9. Representación esquemática de los enlaces químicos en: a) grafeno puro, donde las líneas punteadas representan los dobles enlaces deslocalizados; b) grafeno con un solo átomo de hidrógeno quimisorbido (círculo blanco), en donde también se representa el electrón desapareado debido al enlace roto (círculo negro), distribuido en la subred que aparece en rojo; c) grafeno con un par de átomos de hidrógeno quimisorbidos en subredes no equivalentes (representadas con distintos colores)³⁸.

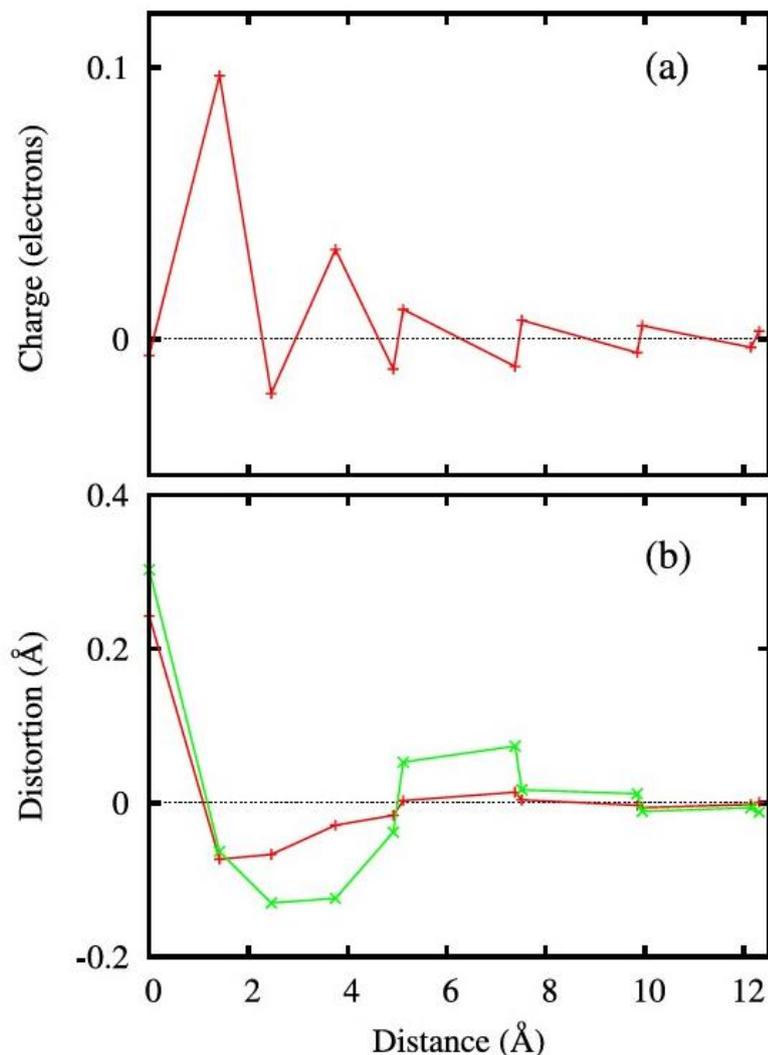


Figura 2.10 a) Distribución de carga para electrones desapareados como una función de la distancia desde el átomo de carbono central, en donde fue adsorbido el hidrógeno. b) Desviaciones respecto de una configuración plana de los átomos de carbono, para los casos de quimisorción de un átomo de hidrógeno (línea roja) y dos átomos de hidrógeno (línea verde), en sitios vecinos de diferentes lados de la hoja de grafeno³⁸.

El próximo principio se refiere a la minimización de las frustraciones geométricas. En la Figura 2.10 b, se puede ver que la quimisorción de un átomo de hidrógeno produce un sustancial desplazamiento vertical de los átomos de C dentro de un radio de 5 Å (aproximadamente 2 períodos de la red cristalina del grafeno), y pequeñas pero perceptibles distorsiones dentro de un radio característico de 10 Å. Esto se esquematiza en la Figura 2.11. También produce un fuerte elevamiento del átomo de carbono enlazado al hidrógeno, y un

corrimiento hacia debajo de los dos átomos vecinos. En cambio, en otros cálculos, se ha obtenido que el desplazamiento de los primeros y segundos vecinos son hacia arriba³⁹.

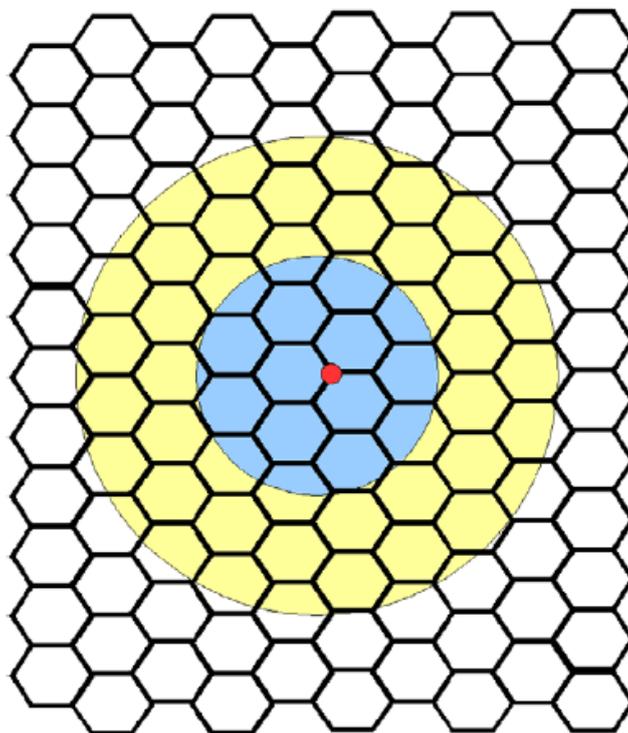


Figura 2.11. Regiones de distorsión fuerte (zona celeste) y débil (zona amarilla) de la red del grafeno, debido a la quimisorción de un átomo de hidrógeno (punto rojo)³⁸.

La quimisorción de un segundo átomo de hidrógeno puede dar como resultado una configuración energética más estable, siempre y cuando ambos átomos de H estén quimisorbidos en carbonos vecinos, y en diferentes lados de la hoja de grafeno. Si solamente está disponible uno de los lados, la configuración más favorable se produce con los H adsorbidos en los C ubicados en esquinas opuestas de uno de los hexágonos que forman la red (según la terminología química, sitios para o sitios 1-4)⁴⁰. Debido a la distorsión geométrica que se produce, la región que se forma alrededor del par de átomos de H, cuyo radio es de 5 Å, es químicamente más activa que el grafeno puro, algo similar a lo que se produce en el grafeno con defectos. En el caso de que los átomos de hidrógeno se encuentren más lejanos, para poder migrar hacia las posiciones óptimas deben superar barreras de

potencial, las cuales que fueron observadas experimentalmente, tanto para el grafito⁴¹ como para el grafeno⁴².

2.4 Estudios teóricos recientes de la adsorción de átomos y moléculas sobre grafeno y grafeno dopado

El estudio teórico de la adsorción sobre grafeno y grafeno con y sin vacancias ha sido objeto de numerosos trabajos. Aquí se exponen algunos de ellos con la idea de mostrar los aspectos más relevantes de esta problemática.

En la referencia⁴³, se estudió la adsorción en grafeno de 12 metales distintos, utilizando el formalismo DFT bajo la aproximación GGA. Para simular estos sistemas, se utilizaron un modelo periódico y una base de ondas planas, mediante el código VASP. Para cada sistema adátomo/grafeno, se hicieron cálculos de energía de adsorción, geometría, densidad de estados, momento dipolar y función trabajo. Los sitios considerados están esquematizados en la Figura 2.12. Los resultados indican que los adátomos de los grupos I-III exhiben características de enlace iónico, incluyendo una pequeña distorsión de la hoja de grafeno, cambios mínimos en la estructura electrónica del grafeno, una importante transferencia de carga y significativos cambios en la función trabajo (Figura 2.13). La energía de adsorción y la geometría de equilibrio son similares para los sitios “*bridge*” y “*top*”, mientras que para el sitio “*hollow*” se obtuvieron mayores energías y menores distancias.

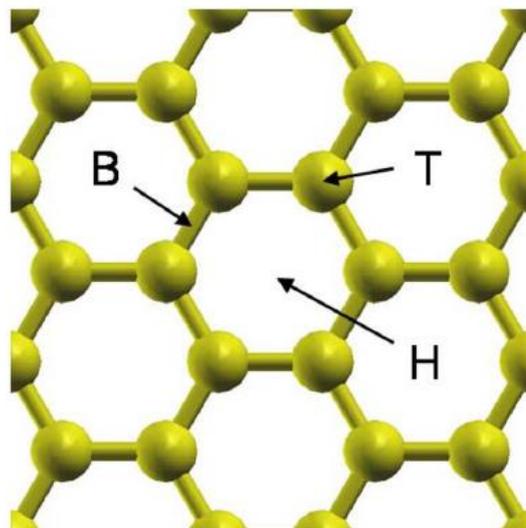


Figura 2.12. Los tres sitios de adsorción considerados para la adsorción metal/grafeno: hollow (H), bridge (B) y top (T).

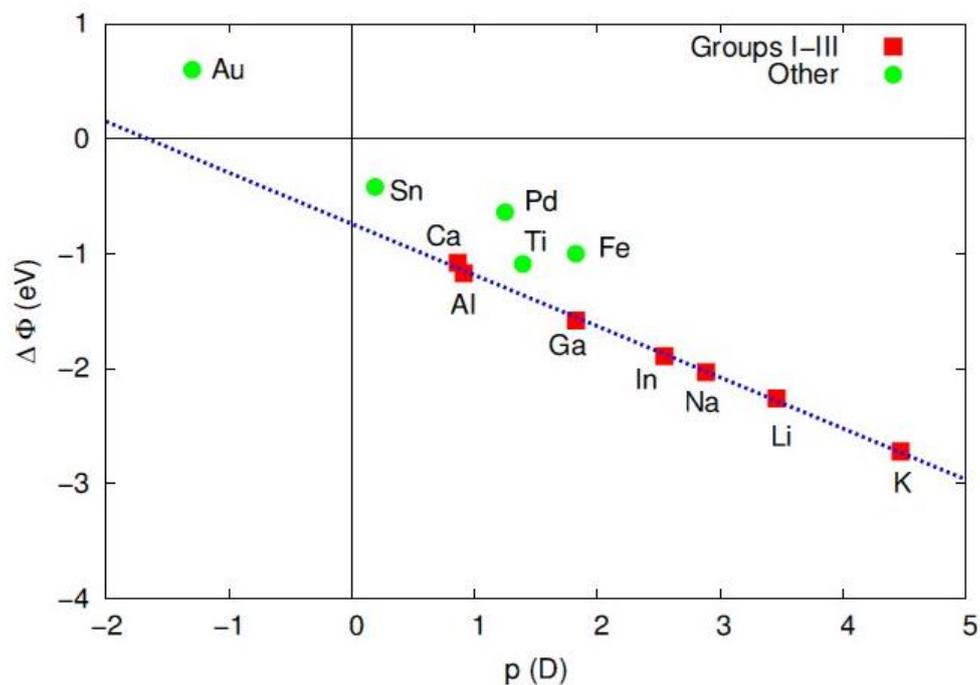


Figura 2.13. Gráfico de la función trabajo $\Delta\Phi$ relativa al grafeno aislado vs. el momento dipolar ρ (representada por la línea de puntos) para un cubrimiento 4x4 de los adátomos. Las marcas rojas representan los elementos de los grupos I-III, mientras que el resto de los elementos están representados por marcas verdes⁴³.

Para un adátomo enlazado iónicamente, la distancia de equilibrio resulta del balance entre la atracción electrostática existente entre las cargas opuestas del adátomo y la superficie, y la repulsión electrónica a distancias cortas. Y dado que la densidad electrónica del grafeno es menor en el sitio hollow que en los sitios top y bridge, esto produce que el adátomo se estabilice en dicho sitio a una distancia menor a la superficie.

Para los elementos alcalinos, la relativamente alta relación (energía de adsorción)/(energía cohesiva de *bulk*) sugiere que estos adátomos son capaces de formar capas 2D en la superficie del grafeno, en oposición a los clusters 3D, en acuerdo con experimentos en donde se observó la formación de capas 2D alcalinas en grafito.

Por otro lado, los metales de transición con electrones de valencia d y elementos del grupo IV mostraron características correspondiente a adátomos enlazados en forma covalente, con una fuerte hibridización de los estados electrónicos del adátomo y del grafeno. El Ti (metal de transición 3d) fue, de los elementos considerados, el de mayor magnitud de energía de adsorción y, en la mayoría de los casos, el sitio hollow resultó ser el más favorable.

En otro trabajo relacionado, se estudió la adsorción de 15 adátomos de distintos metales de transición en grafeno, utilizando el formalismo DFT bajo la aproximación GGA, empleando un modelo periódico y ondas planas. En este caso, los cálculos fueron realizados mediante el paquete quantum-ESPRESSO⁴⁴. Los resultados muestran que, para los adátomos ubicados en la Tabla Periódica entre el Sc y el Zn, además de los metales nobles, se produce una distorsión significativa de la hoja de grafeno en los sitios top y bridge, y una adsorción caracterizada por una fuerte hibridización entre los estados electrónicos del grafeno y de los adátomos. Para la adsorción de Sc, Ti, V, Cr, Fe, Co y Ni, el sitio hollow fue el más favorable, mientras que top y bridge fueron los sitios más estables para los metales de transición con la capa d llena o casi completa. Otros metales de transición con cinco

electrones en esta capa, además de Au, Ag y Zn, presentaron valores relativamente bajos de energía de enlace (definida como el cambio energético en el proceso inverso a la adsorción, es decir, numéricamente igual a la energía de adsorción pero con signo positivo), menores a 0.2 eV. También se encontró que Ti, Ni, Co, Pt y Pd, los cuales tienen altas energías de enlace (~ 4 a 6 eV), pueden ser usados como materiales funcionales para cubrir de forma uniforme tanto grafeno como CNT, y en el caso de Ti, Co, Pt, que poseen grandes barreras de difusión, éstos podrían adsorberse fuertemente sobre grafeno, sin difundir.

Es interesante el hecho que la DOS para el sistema metal alcalino/grafeno tiene, en general, el mismo perfil que para el grafeno puro (Figura 2.14) cuando se superponen los puntos de Dirac de ambos sistemas. Se señala, sin embargo que el perfil de la DOS (incluyendo el punto de Dirac) para el sistema metal alcalino/grafeno se desplaza hacia menores energías, en comparación con el grafeno puro (la energía de Fermi pasa por el punto de Dirac en este último caso).

La mayoría de las aplicaciones electrónicas de grafeno se ven desfavorecidas por la ausencia de un gap propio de un semiconductor. Un método muy útil para abrir un band-gap en el grafeno es el dopado sustitucional con elementos como B, N y Bi, como se indica en referencia⁴⁵. En dicho trabajo se estudió el efecto del dopado sustitucional en la estructura del grafeno y en sus propiedades electrónicas, a través de la teoría del funcional de la densidad (DFT) y cálculos ab-initio. Los resultados muestran que la linealidad en la relación de dispersión de las bandas electrónicas, en un entorno de 1 eV alrededor de la energía de Fermi, permanece sin cambios con el dopado de B y N, lo que indica que el grafeno dopado tiene una estructura de bandas con una relación de dispersión lineal, similar a la estructura de bandas del grafeno puro. Sin embargo, luego de un dopado sustitucional con átomos de B y N, se produce en el grafeno la apertura de un band-gap. Para el caso del dopado con B, el nivel de Fermi permanece en la banda de valencia, y el sistema muestra propiedades

electrónicas de un semiconductor ideal tipo p. En cambio, cuando se produce el dopado con N, el nivel de Fermi pasa a la banda de conducción, y el sistema muestra propiedades electrónicas de un semiconductor ideal tipo n (Figura 2.15).

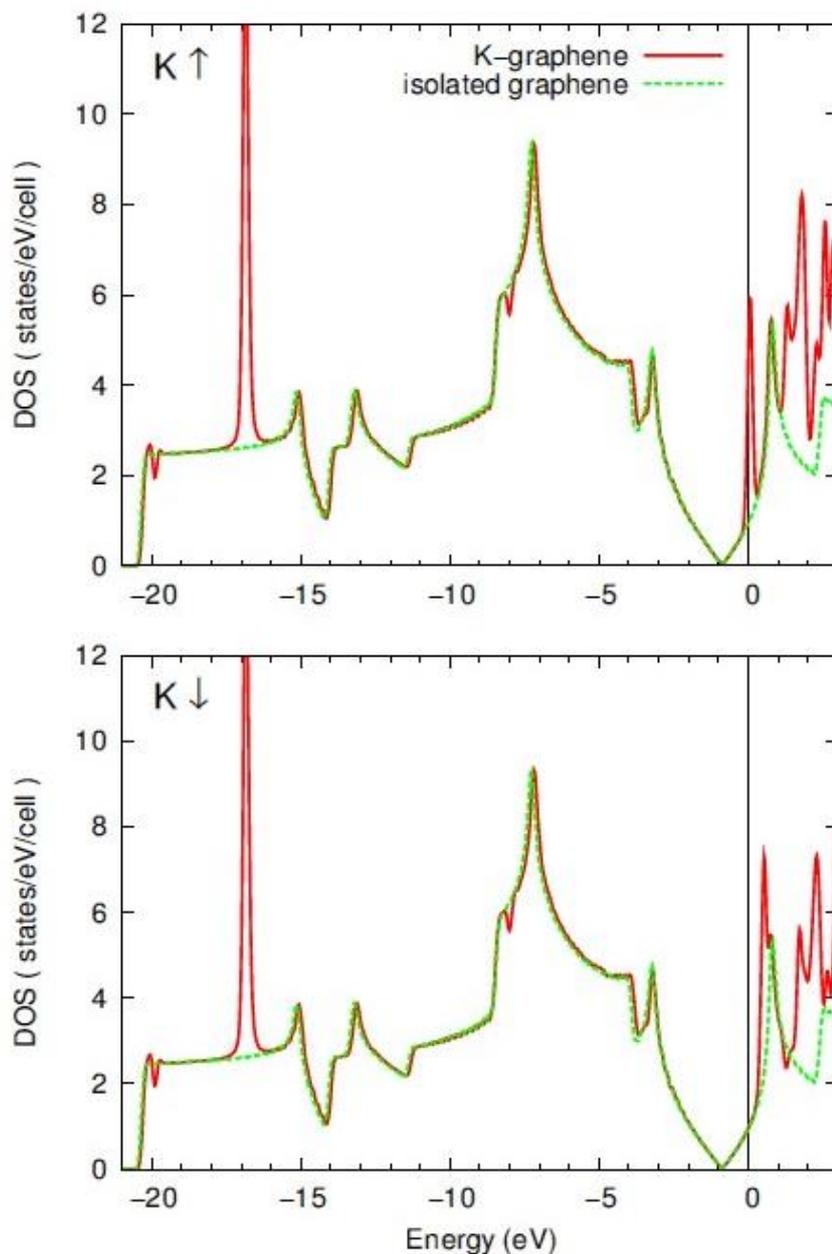


Figura 2.14. DOS total de los estados con “*spin-up*” (panel superior) y “*spin-down*” (panel inferior) para el sistema K/grafeno (sitio hollow) y para el grafeno puro⁴³.

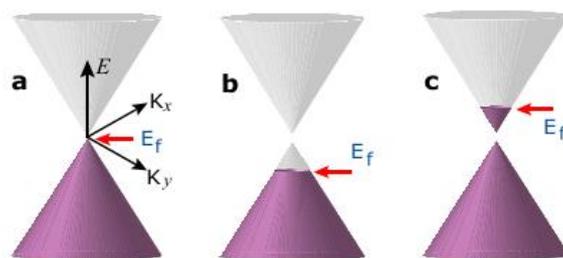


Figura 2.15. Esquema de la estructura de bandas del grafeno: a) grafeno puro, con band-gap cero y con el nivel de Fermi (E_f) ubicado en el punto donde se cruzan las bandas; b) tipo p, con E_f ubicado en la banda de valencia; c) tipo n, con E_f ubicado en la banda de conducción⁴⁶.

En la referencia⁴⁷, se investigó el dopado químico de grafeno en monocapa y bicapa con aluminio, silicio, fósforo y azufre (Figura 2.16), mediante cálculos DFT, empleando los funcionales PBE y LDA. Se utilizó un modelo periódico y un conjunto de bases localizadas gaussianas, implementado en el paquete SIESTA. Los resultados muestran que el P es el elemento de la segunda fila de la Tabla Periódica que puede abrir el mayor band-gap en el grafeno (Figura 2.17). Además, variando la cantidad de fósforo introducido, es posible llevar este band-gap desde 0.66 a 0.1 eV. El material muestra un momento magnético que depende de la ubicación de los átomos de P. En el caso de dos átomos de fósforo colocados en una supercelda de 6x6 en diferentes subredes, el momento magnético tiende a anularse. Sin embargo, si pertenecen a la misma subred, el momento magnético tiende a mantenerse. Se observó que el silicio sustitucional posee la menor energía de reacción (definida como: grafeno perfecto + heteroátomo \rightarrow grafeno dopado + átomo de carbón), y no fue lo suficientemente efectivo como para abrir un gap en la estructura de bandas del grafeno. La energía de formación del P sustitucional fue menor que la del S sustitucional. El Al sustitucional tuvo la mayor energía de formación y la mayor distancia interatómica sustituyente-grafeno.

En el trabajo⁴⁸, se investigó la adsorción en grafeno de moléculas no magnéticas como H_2O , NH_3 , CO , y paramagnéticas como NO_2 y NO , utilizando el formalismo DFT bajo

la aproximación GGA. Se utilizaron un modelo periódico y ondas planas, mediante el código ABINIT. Los resultados muestran que las distancias a la superficie del grafeno son relativamente altas (3-4 Å), mientras que la magnitud de las energías de adsorción obtenidas es baja (décimas de eV). La intensidad de la interacción del dopado molecular se discutió recurriendo a la densidad de estados y a las posiciones del último orbital molecular ocupado (HOMO) y del primer orbital molecular desocupado (LUMO) del adsorbato. La posición de estos orbitales, visible en la DOS, es prácticamente independiente de la orientación y los sitios de adsorción de la molécula. En la Figura 2.18, se muestra la geometría correspondiente al caso del H₂O.

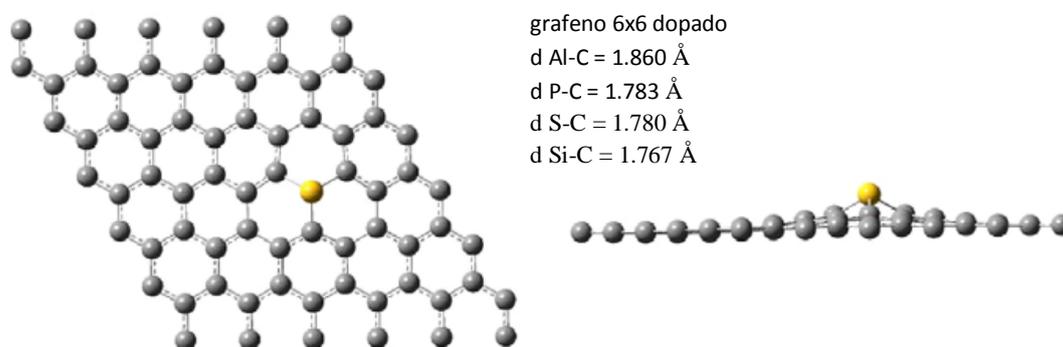


Figura 2.16. Celda unidad de grafeno 6x6 optimizada, dopada con un átomo de la segunda fila de la TP, Al, P, Si o S⁴⁷.

Se han propuesto dos mecanismos de transferencia de carga: i) la transferencia se vincula con la posición relativa del HOMO y el LUMO del adsorbato en la DOS (Figura 2.19). Si el HOMO está por encima del nivel de Fermi del grafeno puro (punto de Dirac), se producirá una transferencia de carga hacia el grafeno. Si el LUMO está por debajo del punto de Dirac, la transferencia de carga se producirá hacia la molécula; ii) la transferencia de carga entre el adsorbato y el grafeno se determina parcialmente por la mezcla del HOMO y el LUMO con los orbitales del grafeno (hibridización). Esta mezcla escala con el solapamiento

de los orbitales interactuantes y la inversa de su diferencia de energía. La transferencia de carga entre los adsorbatos considerados y el grafeno resultó ser independiente de los sitios de adsorción, pero fuertemente dependiente de la orientación del adsorbato con respecto a la superficie del grafeno. Se encontró que el NO_2 induce un dopado de carga relativamente fuerte (-0.1 e), contrariamente al NO (0.02 e). En el caso del NO_2 en grafeno, la transferencia de carga se debe principalmente a que el LUMO se encuentra por debajo del punto Dirac, mientras que para el resto de los casos estudiados, se debe a la mezcla de los orbitales HOMO y LUMO con los orbitales del grafeno.

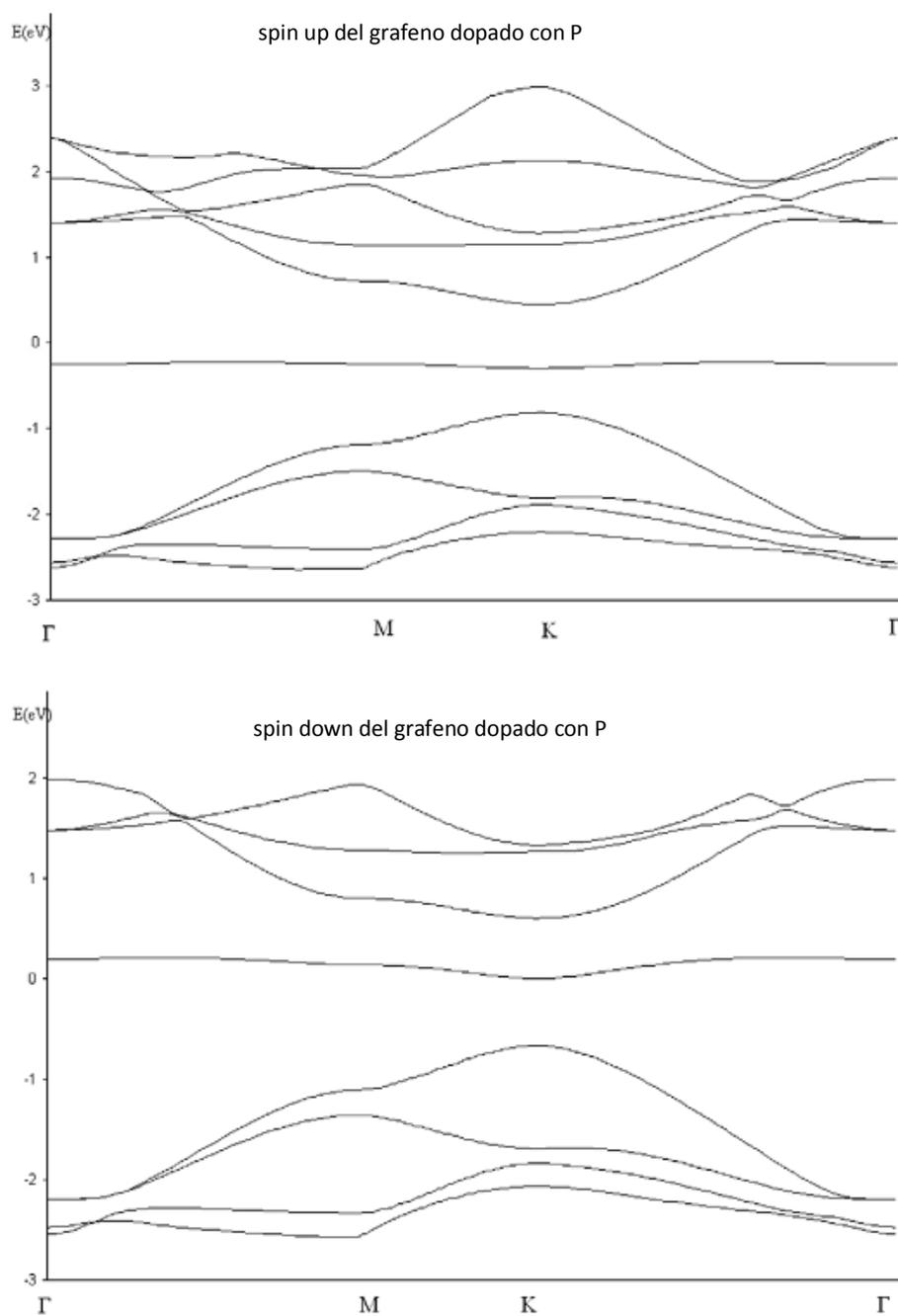


Figura 2.17. Estructura de bandas de una monocapa de grafeno 4x4 dopado con P (0 eV es el nivel de Fermi).

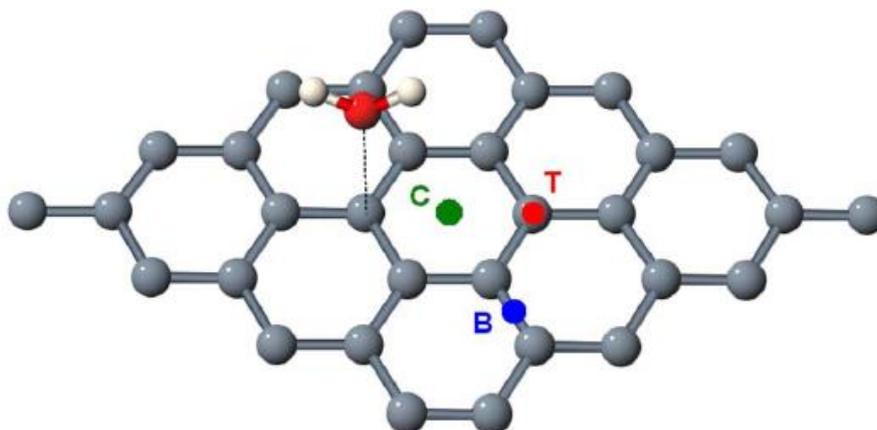


Figura 2.18. Celda de grafeno 4x4 con una molécula de H₂O adsorbida⁴⁸.

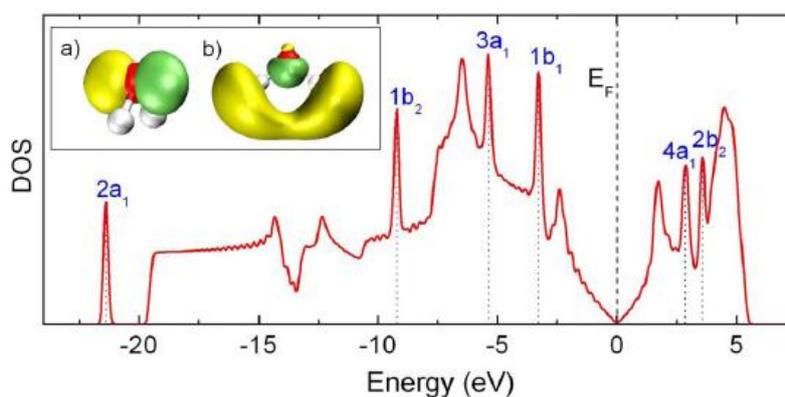


Figura 2.19. En la figura principal, se muestra la DOS del H₂O en grafeno. Las líneas punteadas muestran la posición de los orbitales moleculares de la molécula de agua. Dentro de la figura, se observa a) el HOMO y b) el LUMO del H₂O (los átomos de H están en blanco, mientras que el átomo de O está en rojo)⁴⁸.

En la referencia⁴⁹, se estudió en forma teórica la adsorción de varias moléculas de gas (H₂, H₂O, O₂, CO₂, CO, NO₂, NO, SO₂, NH₃ y N₂) sobre grafeno dopado con B, N, Al y S (Figura 2.20), usando el formalismo DFT bajo la aproximación GGA, y empleando un modelo periódico y ondas planas, mediante el paquete quantum-ESPRESSO⁴⁴. Los resultados obtenidos para las energías de adsorción (E_a) y las distancias molécula-grafeno se resumen en la Tabla 2.1, donde se puede observar que, en general, se trata de procesos exotérmicos. Para el grafeno dopado con B, N y S, los valores de ($-E_a$) son, en su mayoría,

menores a 0.5 eV, mientras que para el dopado con Al, resultaron mayores a 0.5 eV, y en algunos casos, incluso mayores a 1 eV. Los casos más fuertes de adsorción correspondieron a distancias de alrededor de 2 Å, mientras que para el resto fueron mayores a 3 Å. En forma más específica, los resultados mostraron que solamente el NO y el NO₂ se enlazaron al grafeno dopado con B, mientras que sólo el NO₂ se enlazó al grafeno dopado con S. El grafeno dopado con Al es mucho más reactivo, por lo que enlaza la mayoría de los gases, incluido el O₂, mientras que el grafeno dopado con N parece que no alcanzar la reactividad suficiente. Cabe destacar que, previo a la adsorción, el grafeno dopado con B tiene carácter metálico, con un electrón desapareado. Luego de la adsorción, se produce la desaparición de la polarización del spin y la apertura de un band-gap de aproximadamente 0.6 eV, como se muestra en la Figura 2.21. Por otro lado, la adsorción de NO₂ en grafeno dopado con S induce una polarización de spin en el sistema, con un momento magnético de 0.74 μB .

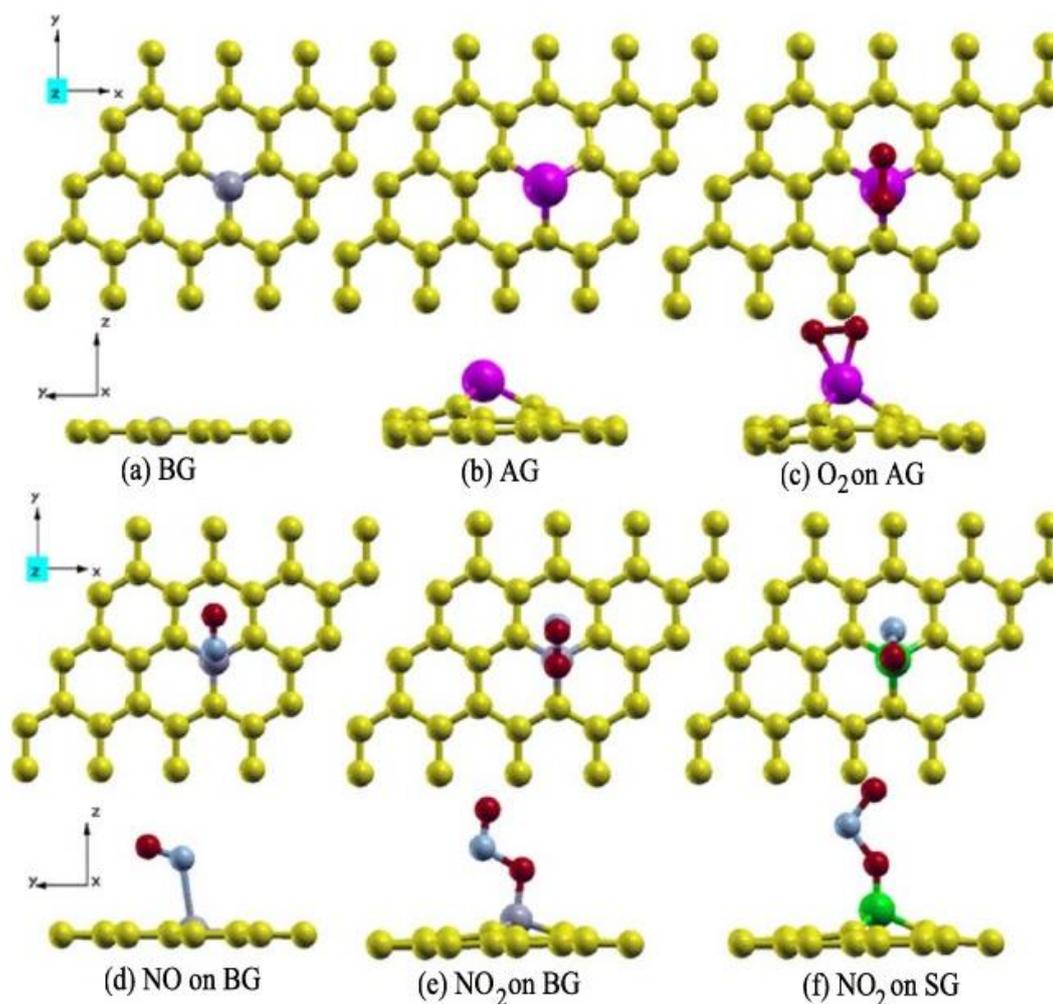


Figura 2.20. Configuraciones más estables de a) BG, b) AG, c) AG con O_2 adsorbido, d) BG con NO adsorbido, e) BG con NO_2 adsorbido y f) SG con NO_2 adsorbido (BG, AG, SG indican dopado con B, Al y S, respectivamente)⁴⁹.

		NO	NO_2	NH_3	CO	CO_2	H_2O	SO_2	O_2	H_2	N_2
B-doped	E_a	-0.341	-0.325	-0.016	-0.019	-0.007	-0.040	-0.030	-0.01	-0.014	-0.004
	d	2.38	1.56	3.37	3.81	3.57	3.73	3.63	3.45	3.22	4.11
N-doped	E_a	-0.093	-0.260	-0.015	-0.013	-0.025	-0.060	-0.189	-0.149	-0.008	0.017
	d	3.56	3.03	3.49	3.89	3.27	3.47	3.21	3.30	3.22	4.02
Al-doped	E_a	-1.351	-2.476	-1.374	-0.662	-0.218	-0.809	-1.538	-1.661	-0.013	-0.202
	d	1.90	1.79	2.03	2.05	2.10	1.99	1.79	1.88	2.92	1.98
S-doped	E_a	-0.122	-0.831	-0.003	-0.006	-0.004	-0.019	-0.092	-0.034	-0.006	-0.0001
	d	2.89	1.47	4.03	4.15	3.60	3.88	3.224	3.45	3.60	4.20

Tabla 2.1. Energías de adsorción E_a (eV) y distancias d (Å) más cortas entre la molécula y el átomo dopante, para las configuraciones más estables de los cuatro casos de grafeno dopado⁴⁹.

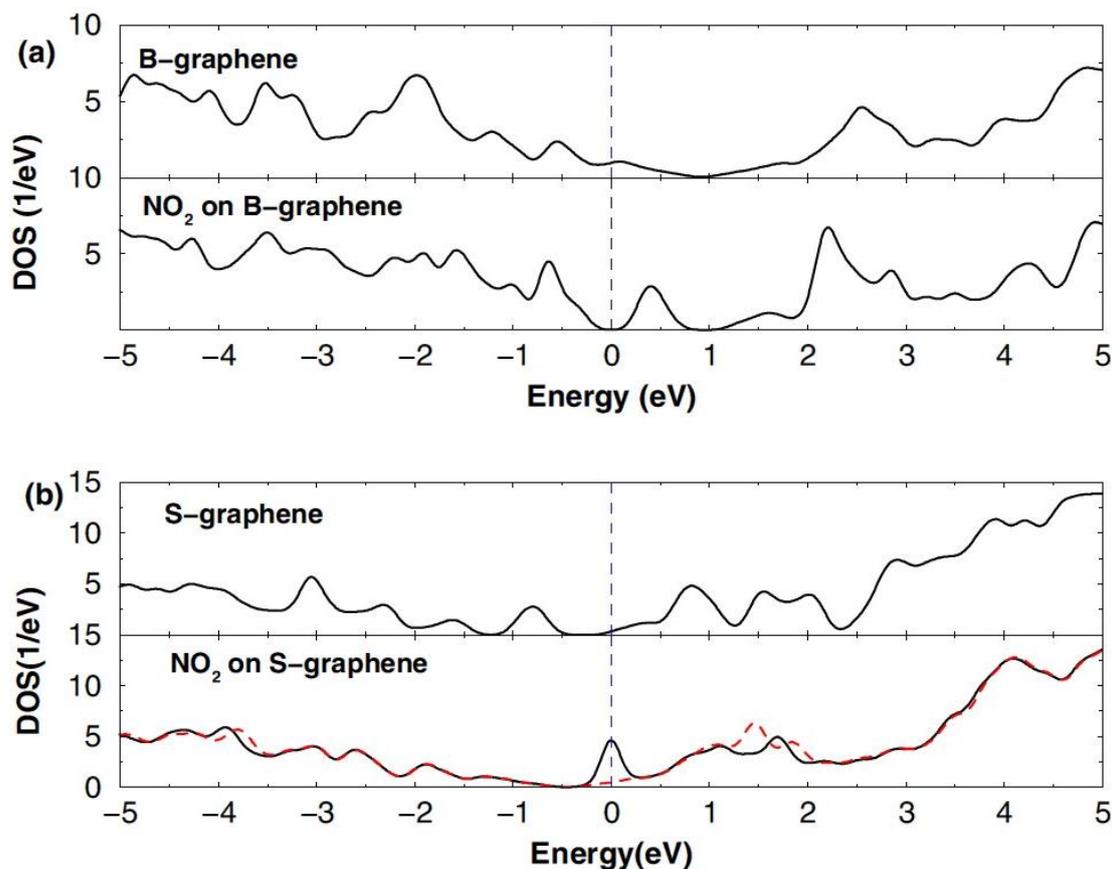


Figura 2.21. DOS para a) NO₂ en grafeno dopado con B; b) NO₂ en grafeno dopado con S. La línea llena representa al spin mayoritario, mientras que la punteada representa el spin minoritario. La línea vertical representa el nivel de Fermi, el cual está fijado en cero⁴⁹.

Por último, en la referencia¹⁵ se realizó un estudio teórico sobre el enlace de nanoclusters de Pt en defectos puntuales de grafeno. Para esto, se empleó una combinación de DFT y simulaciones con potenciales empíricos (EP), más específicamente, los potenciales Tersoff-Brenner. Las simulaciones EP permiten realizar extensas corridas de “recocido”, empleando dinámica molecular (Molecular Dynamics, MD). En esta técnica se comparan distintas geometrías considerando su peso estadístico dado por la exponencial de Boltzmann a la temperatura T y luego se baja la temperatura a $T=0$. Así se generan candidatos de estructura de baja simetría para la posterior realización de cálculos DFT con la aproximación GGA. Estos últimos se efectuaron considerando un modelo periódico, mediante del código VASP. Los resultados muestran que los defectos puntuales en grafeno actúan como fuertes

trampas para los clusters de Pt, ya que se observó que dichos clusters se enlazaron mucho mejor sobre los defectos que sobre el grafeno puro, con una diferencia de varios eV en la energía de adsorción. Los clusters de Pt soportados no son estructuras de alta simetría, ni tampoco derivan fácilmente de ellas, contrariamente a lo que habitualmente se asume cuando se realiza modelado computacional. Por el contrario, los clusters pequeños tienden a adoptar morfologías más abiertas, de baja simetría, similares a aquellas observadas en estudios DFT previos sobre el “recocido” de clusters en vacío. Aún cuando los clusters tengan inicialmente alta simetría, pueden sufrir severas distorsiones estructurales debido a los efectos de relajación y enlazado con los defectos del grafeno soportado, como se puede observar en las Figuras 2.22 y 2.23. Sus contrapartes “recocidas” de baja simetría tienen una energía de adsorción considerablemente más baja, pudiendo ser a veces de varios eV. Además, la estructura electrónica estudiada revela una clara tendencia a transferir carga desde los clusters de Pt hacia el grafeno.

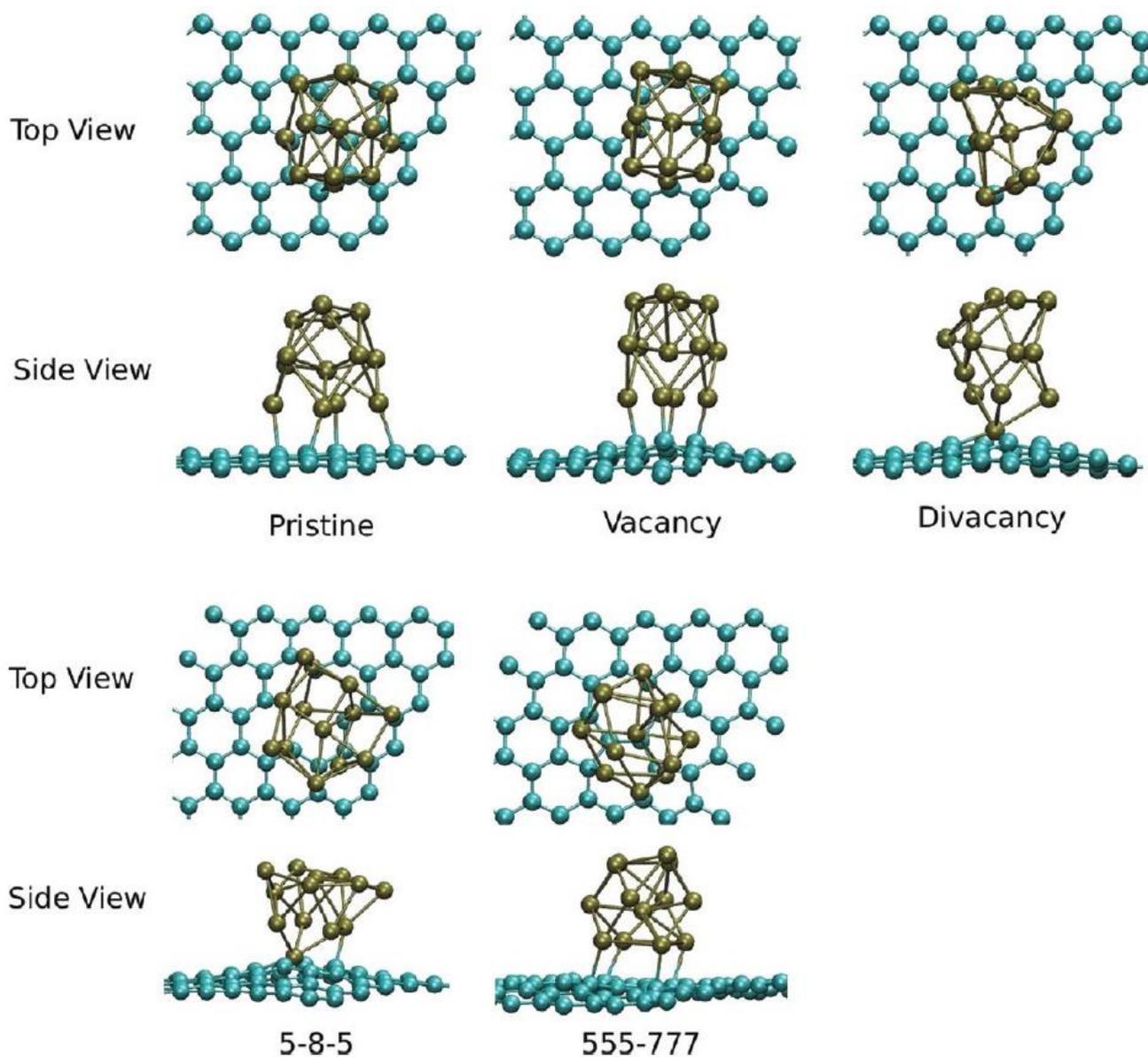


Figura 2.22. Configuraciones de menor energía para un cluster de Pt₁₃ en grafeno, obtenidas por relajación estructural con DFT. Las esferas celestes representan al C, mientras que las doradas representan al Pt¹⁵.

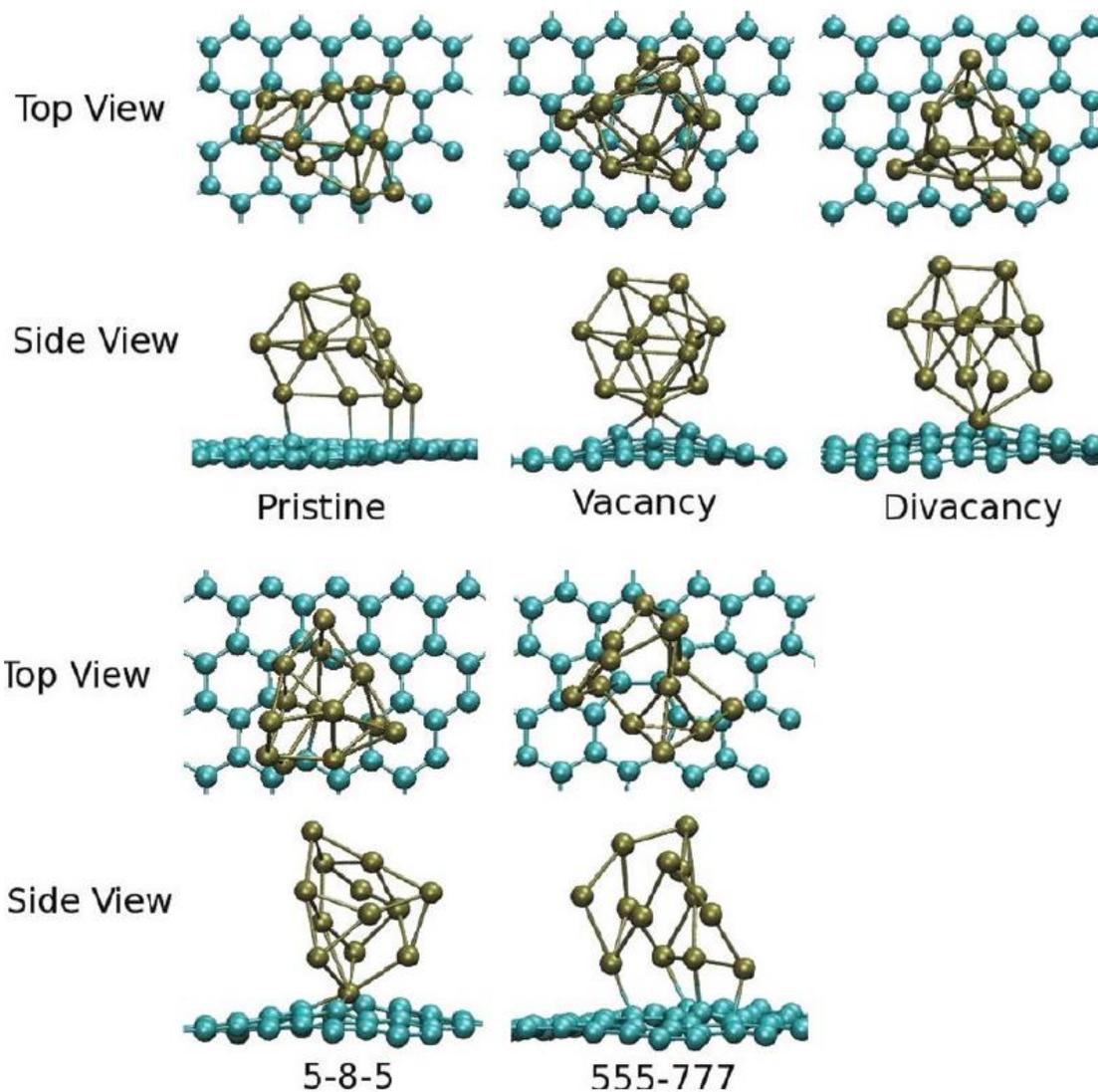


Figura 2.23. Configuraciones de menor energía obtenidas por relajación estructural con DFT después del “recocido” MD con simulaciones EP de clusters de Pt₁₃ en grafeno. Las esferas celestes representan el C, mientras que las doradas representan el Pt¹⁵.

CAPÍTULO 3

Conceptos teóricos sobre métodos de orbitales moleculares

La simulación teórica de procesos químicos sobre superficies se plantea como una alternativa para obtener información que no es fácilmente accesible a través de técnicas experimentales. El gran incremento en la potencia computacional en los últimos años y el desarrollo de códigos teóricos eficaces, está convirtiendo a la denominada “Química Computacional” en un área de importancia en aumento en Ciencia de Superficies y en Catálisis Heterogénea. Los métodos teóricos permiten explicar la naturaleza del enlace adsorbato-superficie y obtener propiedades importantes como sitios preferenciales de adsorción del adsorbato, superficies de energía potencial, frecuencias de vibración, caminos de reacción, barreras energéticas, y otras propiedades interesantes.

Existen muchos métodos de cálculo con distintos niveles de complejidad. Actualmente, los más utilizados son los que provienen de la aproximación denominada Teoría del Funcional de la Densidad. El método DFT se ha popularizado en estos últimos años para el estudio de sistemas de tamaño considerable, no sólo superficies, sino también complejos de metales de transición y moléculas orgánicas. Este amplio campo de aplicación tiene su origen en su versatilidad y en su eficiencia computacional, dando en muchos casos resultados comparables con métodos post-Hartree Fock, más sofisticados. En este capítulo se expondrán resumidamente las principales características de DFT, no sin antes repasar algunos conceptos básicos de la Mecánica Cuántica aplicada a átomos y moléculas.

3.1 Métodos mecanocuánticos

Según la Mecánica Cuántica, la energía y las propiedades de un sistema molecular pueden determinarse resolviendo la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$H\Psi = E\Psi \quad (3.1)$$

donde H es el operador de energía (Hamiltoniano) del sistema y da cuenta de la energía cinética de los núcleos y de los electrones, así como de los términos de energía potencial debidos a la interacción entre las partículas; E es la energía del sistema y Ψ la función de estado (o función de onda) que contiene toda la información accesible del sistema y depende de todas las coordenadas de las partículas (incluidas las de spin).

La ecuación de Schrödinger no puede resolverse de manera sencilla para sistemas que contengan varios electrones de manera que hay que acudir a distintas aproximaciones de diferente grado. El término *ab initio* indica que la resolución de dicha ecuación se hace a partir de primeros principios.

La primera aproximación realizada para resolver la ecuación (3.1) es la aproximación de Born-Oppenheimer, la cual supone que, debido a que los núcleos son mucho más pesados que los electrones, el movimiento de ambos se puede considerar en forma independiente. Esta aproximación simplifica los cálculos teóricos al permitir la separación de variables fijando la posición de los núcleos y resolver únicamente la ecuación electrónica, la cual describe el movimiento de los electrones dentro del campo de los núcleos fijos. Por lo tanto, la energía electrónica es función de la posición de los núcleos.

El hamiltoniano puede escribirse como la suma del operador de energía cinética y el operador de energía potencial

$$H = T + V = T_e + T_N + V_{ee} + V_{NN} + V_{Ne} \quad (3.2)$$

donde se han separado las contribuciones de cada operador. Los dos primeros términos corresponden a los operadores de energía cinética de los electrones y de los núcleos, respectivamente. El tercero es el operador de energía potencial de repulsión electrón-electrón, el cuarto el de repulsión núcleo-núcleo y el quinto el de atracción electrón-núcleo.

La aproximación de Born- Oppenheimer permite reducir el hamiltoniano total a uno de tipo puramente electrónico:

$$H^{el} = T_e + V_{Ne} + V_{ee} \quad (3.3)$$

o de forma explícita, y utilizando unidades atómicas:

$$H^{el} = -\frac{1}{2} \sum_i^n \nabla_i^2 - \sum_i^n \sum_{\alpha}^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.4)$$

El uso de este hamiltoniano nos permite describir la ec. (3.1) como:

$$H^{el} \Psi^{el}(\vec{r}, \vec{R}) = E^{el}(\vec{R}) \Psi^{el}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (3.5)$$

donde $\Psi^{el}(\vec{r}, \vec{R})$ es la función de estado electrónica y E^{el} es la energía electrónica efectiva. $\Psi^{el}(\vec{r}, \vec{R})$ depende explícitamente de las coordenadas electrónicas (\vec{r}) y paraméricamente de

las coordenadas nucleares (\vec{R}). Para cada estructura geométrica de los núcleos R tenemos una $\Psi^{el}(\vec{r}, \vec{R})$ diferente.

La energía total del sistema resulta entonces de sumar a la energía electrónica, la repulsión nuclear:

$$E_{tot} = E^{el} + V_{NN} = E^{el} + \sum_{\alpha < \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} \quad (3.6)$$

Dado que la función de onda Ψ de una molécula de n electrones depende de $3n$ coordenadas espaciales y n coordenadas de spin, el cálculo de las propiedades en una molécula de muchos átomos resulta muy complicado por lo que se hacen distintas aproximaciones.

La resolución de la ec. (3.5) utilizando el hamiltoniano (3.4) se complica en sistemas con varios electrones debido a los términos de interacción electrónica $(r_{ij})^{-1}$, de modo que hay que acudir a nuevas aproximaciones. La más drástica consiste en desprestigiar dicha interacción y considerar un modelo de partículas independientes o no interactuantes.

Rescribimos la ec. (3.4) agrupando los operadores monoeléctricos (que son los dos primeros: el de energía cinética y el de atracción electrón-núcleo) en un solo término:

$$H = \sum_i^n h(i) + \sum_{i < j}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.7)$$

donde hemos omitido el superíndice "el". Despreciando el último término (para un sistema de electrones no interactuantes) tenemos:

$$H_0 = \sum h(i) \quad (3.8)$$

donde cada uno de estos operadores poseen un conjunto de funciones propias monoeléctricas (u orbitales) según:

$$h(i)\Psi(\vec{r}) = \mathcal{E}\Psi(\vec{r}) \quad (3.9)$$

La ventaja que posee esta simplificación es que ahora la función de estado total es separable y puede escribirse como un producto de funciones de onda de cada partícula (producto de Hartree):

$$\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n; \vec{R}) = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2)\dots\psi_n(\vec{r}_n) \quad (3.10)$$

de manera de satisfacer $H_0\psi_0 = E_0\psi_0$, con $E_0 = \sum \epsilon_k$.

La descripción completa de los electrones requiere además la especificación de su spin, que se representa mediante dos funciones de spin $\alpha(\omega)$ y $\beta(\omega)$, siendo ω las coordenadas de spin. La función de estado de un electrón que describe su distribución espacial y su spin, recibe el nombre de orbital-spin, $\chi(x)$, donde con x denota la dependencia con las coordenadas espaciales y de spin. A partir de cada orbital espacial $\Psi(\vec{r})$ se pueden formar dos orbitales-spin: $\Psi(\vec{r})\alpha(\omega)$ y $\Psi(\vec{r})\beta(\omega)$, de manera que, en realidad, el producto de Hartree no es un producto de orbitales, sino de orbitales-spin.

Por otra parte, la función total escrita como el producto de Hartree no satisface el llamado Principio de Antisimetría que establece que la función de onda total debe ser antisimétrica respecto del intercambio de las coordenadas de espacio y spin de dos electrones cualesquiera. Este principio, que es una forma de expresar el Principio de Exclusión de Pauli, constituye un postulado independiente de la Mecánica Cuántica.

El requisito de antisimetría se cumple si se adopta un determinante de Slater, que para n electrones es:

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) & \dots & \chi_n(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) & \dots & \chi_n(x_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \chi_1(x_n) & \chi_2(x_n) & \dots & \chi_n(x_n) \end{vmatrix} \quad (3.11)$$

El determinante de Slater tiene n orbitales-spin ocupados por n electrones, sin especificar qué electrón está en qué orbital-spin. Tener dos electrones ocupando el mismo orbital-spin corresponde a tener dos columnas iguales, lo que hace que el determinante sea igual a cero, y por lo tanto ψ sea nula. Así, dos electrones en el mismo orbital-spin tienen probabilidad nula de encontrarse en el mismo punto del espacio.

Pero el modelo de partículas no interactuantes es claramente insuficiente debido a que despreciar la repulsión interelectrónica es una aproximación muy burda. La forma más eficaz de representar el potencial interelectrónico consiste en suponer que cada electrón se mueve en el seno de un potencial electrostático promedio:

$$f(i) = h(i) + v^{HF}(i) \quad (3.12)$$

donde $v^{HF}(i)$ es el potencial promedio que ejerce sobre el electrón i el resto de los electrones, y $f(i)$ es un operador efectivo monoelectrónico que recibe el nombre de operador de Fock.

Este es el *método Hartree-Fock (HF)*, que es uno de los métodos aproximados más sencillos para resolver el problema del hamiltoniano con varios electrones y ha sido la base para el desarrollo de otros métodos ab initio más eficaces.

La ventaja que posee el operador de Fock radica en que al ser monoelectrónico da lugar a ecuaciones de valores propios para los estados $f(i)$:

$$f(i)\chi(i) = \varepsilon\chi(i) \quad , \quad i=1,2,\dots,n \quad (3.13)$$

Como el potencial de Hartree-Fock $v^{HF}(i)$ para el electrón i depende de la distribución espacial de los demás electrones, el sistema de ecuaciones es no lineal y debe resolverse en forma iterativa. La manera de resolver este sistema se conoce como método autoconsistente (*Selfconsistent Field, SCF*). La idea básica es la siguiente: a partir de un conjunto inicial de orbitales-spin se calcula el campo promedio experimentado por cada electrón y se resuelven las ecuaciones de HF. Ello da lugar a nuevos orbitales-spin que se utilizan para determinar un nuevo campo promedio. El procedimiento se repite hasta que los orbitales-spin de entrada sean los mismos que los de salida.

La esencia del método HF es reemplazar el problema de muchos electrones por un problema uni-electrónico en el cual la interacción entre los electrones se trata como promedio.

La resolución de las ecuaciones de HF da lugar a un conjunto de orbitales-spin $\{\chi_k\}$ y un conjunto correspondiente de energías $\{\varepsilon_k\}$. Los orbitales-spin de menor energía constituyen los orbitales ocupados y el resto los virtuales o vacantes. El determinante de Slater, formado por los orbitales-spin ocupados que surge de la resolución de las ecuaciones de HF, constituye la función de onda total de HF para el estado fundamental del sistema.

Cuando todos los orbitales moleculares están doblemente ocupados, no es necesario establecer las ecuaciones de HF en términos de orbitales-spin, sino que basta con considerar la parte espacial. Cada orbital ψ está ocupado por dos electrones con spines opuestos:

$$f(1)\psi(1) = \varepsilon_\alpha \psi(1) \quad \alpha = 1, 2, \dots, n/2 \quad (3.14)$$

Por otra parte, el operador de Fock puede expresarse por medio de dos nuevos operadores:

$$f(1) = h(1) + \sum_j^{n/2} [2J_j(1) - K_j(1)] \quad (3.15)$$

donde J_j es el operador de Coulomb y representa la interacción clásica entre los electrones.

Este operador da lugar a las integrales de Coulomb.

$$J_{ij} = \langle \psi_i(1)\psi_j(2) | 1/r_{ij} | \psi_i(1)\psi_j(2) \rangle \quad (3.16)$$

Por su parte, K_{ij} recibe el nombre de operador de intercambio y a diferencia del anterior, éste no tiene significado físico, sino que surge de la necesidad de respetar el principio de antisimetría. Las energías a la que da lugar son del tipo:

$$K_{ij} = \langle \psi_i(1)\psi_j(2) | 1/r_{ij} | \psi_i(2)\psi_j(1) \rangle \quad (3.17)$$

La energía electrónica del sistema se obtiene como el valor medio esperado del hamiltoniano electrónico:

$$E_{SCF} = \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle \quad (3.18)$$

Este método es relativamente simple de implementar para átomos, ya que su simetría esférica permite que las ecuaciones de HF resuelvan numéricamente el orbital-spin. Sin embargo, para sistemas moleculares resulta muy complejo de aplicar, por lo que se debe modificar para poder implementarse. En 1951, C.J. Roothaan (EE.UU) y G.G. Hall (Inglaterra) combinaron las ideas de Hartree y Fock con la hipótesis de que los orbitales moleculares se pueden expresar como una combinación lineal de funciones de base que pueden ser orbitales atómicos (*LCAO, Linear Combination of Atomic Orbitals*):

$$\psi_j = \sum_{\mu=1}^M \phi_{\mu} c_{\mu j} \quad (3.19)$$

Las M funciones ϕ_{μ} constituyen el conjunto de base o simplemente *la base*. Los coeficientes $c_{\mu j}$ se determinan aplicando el principio variacional.

Al sustituir la expansión (3.19) en la ecuación (3.14), obtenemos:

$$f(1) \sum_{\mu=1}^M \phi_{\mu} c_{\mu j}(1) = \epsilon_{\alpha} \sum_{\mu=1}^M \phi_{\mu} c_{\mu j}(1) \quad (3.20)$$

Multiplicando ambos lados de la ecuación por $\phi_j^*(1)$, e integrando sobre r_1 :

$$\sum_{\mu=1}^M c_{\mu j} \int \phi_j^*(1) f(1) \phi_{\mu}(1) d\vec{r}_1 = \epsilon_{\alpha} \sum_{\mu=1}^M c_{\mu j} \int \phi_j^*(1) \phi_{\mu}(1) d\vec{r}_1 \quad (3.21)$$

Renombrando:

$$S_{\mu j} = \int \phi_j^*(1) \phi_{\mu}(1) d\vec{r}_1 \quad (3.22)$$

y

$$F_{\mu j} = \int \phi_j^*(1) f(1) \phi_\mu(1) d\vec{r}_1 \quad (3.23)$$

la ecuación (3.21) queda:

$$\sum_{\mu=1}^M c_{\mu j} F_{\mu j} = \varepsilon_\alpha \sum_{\mu=1}^M c_{\mu j} S_{\mu j} \quad (3.24)$$

Esta expresión es una de las M ecuaciones simultáneas (una para cada valor de j) conocidas como ecuaciones Roothaan. La totalidad de las ecuaciones pueden ser escritas como una matriz de ecuación:

$$Fc = Sc\varepsilon \quad (3.25)$$

donde c es una matriz M x M compuesta por los elementos $c_{\mu j}$, y ε es una matriz diagonal de las energías orbitales ε_α .

La limitación más grave del método SCF radica en que describe la repulsión electrón-electrón a través de un campo promedio y por lo tanto, desprecia la interacción instantánea que hace que un electrón permanezca siempre alejado de los demás; es decir, su movimiento está correlacionado.

La correlación puede introducirse utilizando funciones monoeléctricas si se construye una función de estado que posea la flexibilidad necesaria para permitir que los electrones puedan permanecer alejados entre sí. Esto significa que se precisa de funciones en regiones del espacio diferentes a las cubiertas por las funciones SCF. Puesto a que estas últimas se refieren a los orbitales ocupados, se puede acceder a otras regiones del espacio si se introducen los orbitales virtuales, es decir, aquellos no ocupados en la función de

referencia SCF. Esto se consigue mezclando configuraciones mediante el procedimiento conocido como interacción de configuraciones (CI, “*Configuration Interaction*”).

Los métodos más importantes para el estudio de propiedades moleculares se pueden clasificar en: ab initio, semiempíricos y los derivados de la teoría del funcional de la densidad (DFT). Los cálculos semiempíricos usan un hamiltoniano más simple que el correcto y parámetros cuyos valores se ajustan a datos experimentales o a resultados de métodos ab initio. En cambio, los cálculos ab initio utilizan el hamiltoniano molecular correcto sin usar datos experimentales (por ejemplo el método autoconsistente Hartree-Fock). El método del funcional de la densidad calcula la densidad de probabilidad electrónica en lugar de la función de onda molecular.

La limitación de los métodos ab initio es que implican un alto costo computacional el cual crece exponencialmente con el número de electrones (n) en el sistema. (Por ejemplo, Hartree Fock escala con n^4 , y HF con interacción de configuraciones escala con n^7 ó n^8).

El desarrollo de la teoría del funcional de la densidad (DFT) creó una alternativa a estos métodos debido a que el costo computacional es menor y además se logró reducir el número de variables de $3N$ a simplemente 3, siendo N el número de electrones del sistema. Además, los métodos basados en DFT introducen una parte importante de la correlación electrónica obteniendo de esta forma resultados muy satisfactorios. Estos dos motivos han producido que, en los últimos años, los métodos basados en DFT estén siendo tan utilizados en Química Computacional.

En este trabajo de tesis se utilizó la teoría del funcional de la densidad para desarrollar los cálculos teóricos, por lo cual es el único método que se describe en mayor detalle.

3.2 Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

La metodología asociada a la teoría DFT permite introducir los efectos de correlación electrónica de una forma alternativa a como lo hacen los métodos ab initio convencionales. En esta aproximación, la energía del estado fundamental de un sistema polieletrónico se expresa a partir de la densidad electrónica $\rho(\vec{r})$, en lugar de referirse a la función de onda del sistema Ψ . Los métodos convencionales utilizan la función de onda para hallar la densidad electrónica. En principio, expresar a la energía en función de $\rho(\vec{r})$ supone una gran ventaja, dado que la densidad electrónica es sólo función de tres variables (x, y, z), mientras que la función de onda de un sistema de n -electrones es función de $3n$ variables. Esta teoría esta basada en los teoremas de Pierre Hohenberg y Walter Kohn (1964), y el teorema de Walter Kohn y Lu Sham (1965)^{50,51}.

La $\rho(\vec{r})$, llamada “función densidad electrónica” o “función distribución de la densidad electrónica”, es una función tridimensional. Se define $\rho(\vec{r})d\vec{r}$ como la probabilidad de encontrar un electrón en un pequeño elemento de volumen $d\vec{r}$, en un punto del espacio \vec{r} .

La normalización requiere que

$$\int \rho(\vec{r})d\vec{r} = n \quad (3.20)$$

donde n es el número total de electrones.

3.2.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

El primer teorema establece que todas las propiedades del sistema en el estado fundamental pueden ser descritas a partir de la densidad electrónica. De esta forma la energía del estado fundamental puede escribirse como un funcional de la densidad electrónica del estado fundamental $\rho_0(x, y, z)$. El problema se simplifica debido a que reemplazamos el

problema de buscar la función de onda que depende de $3n$ variables por el de buscar la densidad electrónica que depende únicamente de las tres coordenadas espaciales.

La función de onda electrónica para el estado fundamental, ψ_0 , de una molécula de n electrones es una autofunción del hamiltoniano puramente electrónico (ec. 3.5).

La $v(\vec{r}_i)$ es la función energía potencial de la interacción entre el electrón i localizado en la posición \vec{r} , y los núcleos. Depende de las coordenadas x_i, y_i, z_i de ese electrón y de las coordenadas del núcleo:

$$v(\vec{r}_i) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \quad (3.21)$$

donde $r_{i\alpha}$ es la distancia electrón-núcleo.

Ya que la ecuación de Schrödinger electrónica se resuelve para posiciones fijas de los núcleos, $v(\vec{r}_i)$ es sólo función de x_i, y_i, z_i . En DFT, $v(\vec{r}_i)$ se denomina *potencial externo* que actúa sobre el electrón i , ya que está producido por cargas externas al sistema de electrones.

Una vez especificado el potencial externo $v(\vec{r}_i)$ y el número de electrones, se determinan las funciones de onda electrónicas y las energías permitidas de la molécula como soluciones de la ecuación de Schrödinger electrónica (3.5). Hohenberg y Kohn demostraron que para sistemas con un estado fundamental no degenerado, la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental, $\rho_0(x, y, z)$, determina el potencial externo (excepto en una constante aditiva arbitraria) y el número de electrones. De aquí que ρ_0 fija el hamiltoniano electrónico molecular y por lo tanto la función de onda para el estado fundamental, la energía y otras propiedades moleculares. Así la energía electrónica del estado fundamental E_0 es un funcional de $\rho_0(x, y, z)$ y se expresa como:

$$E_0 = E_v[\rho_0(x, y, z)] \quad (3.22)$$

donde el subíndice “v” enfatiza la dependencia de E_0 con el potencial externo $v(\vec{r}_i)$, el cual es diferente para cada molécula. Tomando los valores medios para el estado fundamental en la ecuación (3.3) tenemos:

$$E = \bar{T} + \bar{V}_{Ne} + \bar{V}_{ee} \quad (3.23)$$

Cada uno de estos valores medios es una propiedad determinada por la función de onda electrónica del estado fundamental, la que a su vez está determinada por ρ_0 . Dado que cada una de estas propiedades es un funcional de ρ_0 , podemos expresar la energía electrónica total del sistema de n electrones en términos de la densidad electrónica como:

$$E_0 = E_0[\rho_0] = \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{Ne}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0] \quad (3.24)$$

El $\bar{V}_{Ne}[\rho_0]$ es conocido, ya que

$$\bar{V}_{Ne}[\rho_0] = \left\langle \Psi_0 \left| \sum_i^N v_i(\vec{r}_i) \right| \Psi_0 \right\rangle = \int \rho_0(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.25)$$

donde $v(\vec{r})$ es la función energía potencial presentada en (3.21). En cambio, los funcionales de la energía cinética y de la repulsión electrónica, $\bar{T}[\rho_0]$ y $\bar{V}_{ee}[\rho_0]$, son desconocidos aunque independientes del potencial externo. Reemplazando en la ecuación (3.23) queda,

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \bar{T}[\rho_0] + \int \rho_0(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r} + \bar{V}_{ee}[\rho_0] \quad (3.26)$$

Para resolver la ecuación (3.25) fue necesario un segundo teorema, el teorema Variacional de Hohenberg-Kohn, en el cual se demuestra que para una función densidad de prueba cualquiera $\rho_{prueba}(\vec{r})$ que satisface

$$\int \rho_{prueba}(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (3.27)$$

y

$$\rho_{prueba}(\vec{r}) \geq 0 \text{ para todo } r, \quad (3.28)$$

se cumple

$$E_0 \leq E_v[\rho_{prueba}(\vec{r})], \quad (3.29)$$

donde E_v es el funcional de la energía en (3.26). Como $E_0 = E_v[\rho_0(\vec{r})]$, la densidad electrónica verdadera en el estado fundamental, $\rho_0(\vec{r})$, minimiza el funcional de la energía $E_v[\rho_{prueba}]$:

$$E_v[\rho_0(\vec{r})] \leq E_v[\rho_{prueba}(\vec{r})] \quad (3.30)$$

Las ecuaciones (3.26) y (3.30) sientan las bases de la Teoría del Funcional de la Densidad, pero sin determinar aún el funcional desconocido $F_{HK}[\rho_0] \equiv \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0]$.

3.2.2 Ecuaciones de Kohn y Sham (KS)

En 1965 Kohn y Sham idearon un método práctico para hallar la ρ_0 , y a partir de ella, la E_0 . Aunque en principio el método es exacto, las ecuaciones de KS contienen un funcional desconocido que se debe aproximar. En este método se considera un sistema de referencia ficticio de n electrones no interactuantes (denotado por el subíndice s), afectados por el mismo potencial $v_s(\vec{r}_i)$. Este potencial es tal que hace que la densidad de probabilidad

electrónica de este sistema de referencia en su estado fundamental sea igual a la densidad electrónica exacta en el estado fundamental para el sistema molecular que nos interesa:

$$\rho_s(\vec{r}_i) = \rho_0(\vec{r}_i) \quad (3.31)$$

Una vez definida la $\rho_s(\vec{r}_i)$ para el sistema de referencia, el $v_s(\vec{r}_i)$ es determinado según lo demuestra el primer teorema de HK.

Dado que los electrones no interactúan entre sí, el hamiltoniano para el sistema de referencia está dado por la suma de los h_i^{KS} , hamiltonianos de un electrón de Kohn-Sham,

$$H_s = \sum_{i=1}^N h_i^{KS} \text{ con } h_i^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(\vec{r}_i) \quad (3.32)$$

Podemos relacionar el sistema no interactuante ficticio de KS con el de la molécula real por medio del siguiente hamiltoniano:

$$H_\lambda = T + \sum_i v_\lambda(\vec{r}_i) + \lambda V_{ee} \quad (3.33)$$

donde el parámetro λ vale cero en el sistema de referencia (sin considerar las repulsiones interelectrónicas) y vale 1 en el caso de la molécula real. El $v_\lambda(\vec{r}_i)$ está definido como el potencial externo que haría la densidad electrónica del estado fundamental del sistema con H_λ igual al de la molécula real en el estado fundamental.

Las funciones de onda $\Psi_{s,0}$ en el estado fundamental del sistema de referencia s están dadas por el producto antisimetrizado (determinante de Slater) de los orbitales-spin de KS de

menor energía del sistema de referencia u_i^{KS} , donde la parte espacial $\theta_i^{KS}(\vec{r}_i)$ de cada orbital-spin en una autofunción del operador h_i^{KS} , esto es

$$\Psi_{s,0} = |u_1 u_2 u_3 \dots u_n| \text{ con } u_i^{KS} = \theta_i^{KS}(\vec{r}_i) \sigma_i \quad (3.34)$$

$$h_i^{KS} \theta_i^{KS}(\vec{r}_i) = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS}(\vec{r}_i) \quad (3.35)$$

siendo σ_i una función de spin (α para el *up* o β para el *down*) y las ε_i^{KS} son las energías de los orbitales de KS. Para el estado fundamental de un sistema de capa cerrada, los orbitales de KS son ocupados por dos electrones de spin opuesto.

La ecuación (3.13) reformulada por Kohn y Sham, queda:

$$E_v[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r} + \bar{T}_s[\rho_0] + \frac{1}{2} \iint \rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2) / r_{12} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \Delta \bar{T}[\rho_0] + \Delta \bar{V}_{ee}[\rho_0] \quad (3.36)$$

donde

$$\Delta \bar{T}[\rho_0] \equiv \bar{T}[\rho_0] - \bar{T}_s[\rho_0] \quad (3.37)$$

es la diferencia de la energía cinética electrónica media del sistema molecular real y la del sistema de referencia de electrones no-interactuantes en el estado fundamental.

Por otra parte,

$$\Delta \bar{V}_{ee}[\rho_0] \equiv \bar{V}_{ee}[\rho_0] - \frac{1}{2} \iint \rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2) / r_{12} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (3.38)$$

corresponde a la diferencia entre el funcional exacto correspondiente a la energía de repulsión interelectrónica calculada cuánticamente y el funcional de la repulsión interelectrónica calculada como en el método de Hartree (distribución cuasiclásica de la densidad electrónica).

Si ahora se define el funcional de la energía de correlación e intercambio como

$$E_{xc}(\rho_0) \equiv \Delta \bar{T}[\rho_0] + \Delta \bar{V}_{ee}[\rho_0] \quad (3.39)$$

con las definiciones (3.37), (3.38) y (3.39), la ecuación (3.26) se expresa según

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r} + \bar{T}_s[\rho_0] + \frac{1}{2} \iint \rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2) / r_{12} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}(\rho_0) \quad (3.40)$$

El problema de autovalores y autofunciones monoeléctricas correspondiente es

$$\begin{aligned} h^{KS} \psi_i(\vec{r}) &= \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \\ \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_S(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) &= \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}), \quad \text{con } \sum_{i=1,N} |\psi_i(\vec{r})|^2 = \rho(\vec{r}) \\ v_S(\vec{r}) &= v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{XC}([\rho]; \vec{r}) \\ v_H(\vec{r}) &= \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'; \quad v_{XC}([\rho]; \vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(\vec{r})}[\rho] \end{aligned} \quad (3.41)$$

El mismo se resuelve de manera iterativa. Se comienza dando un valor de ρ_0 y construyendo el hamiltoniano “ h^{KS1} ” con ese valor. Una vez resuelto el problema de los autovalores, se tiene un conjunto de funciones monoeléctricas ϕ_1 a partir de las cuales se calcula una nueva ρ_1 . ρ_0 es distinta a ρ_1 . Ahora ρ_1 es usada para construir el hamiltoniano

“ h^{KS2} ”, etc. El proceso se repite hasta la convergencia, dando como resultado la densidad electrónica final.

Las principales contribuciones a la energía del estado fundamental están incluidas en los tres primeros términos, los cuales son fáciles de evaluar a partir de ρ_0 . Desafortunadamente la forma exacta de $E_{xc}(\rho_0)$ no se conoce y solo ha podido ser determinada para unos pocos sistemas simples. La calidad del cálculo DFT está limitada a la aproximación del funcional de correlación e intercambio y ello ha conducido a un gran esfuerzo en desarrollar aproximaciones a este término.

3.2.3 Funcionales de correlación e intercambio

Como se dijo anteriormente, para realizar los cálculos cuánticos se deben encontrar aproximaciones útiles para el funcional de intercambio y correlación.

La idea básica consiste en que, dado que esencialmente el potencial de correlación e intercambio contiene todas las correcciones asociadas a la interacción electrón-electrón (ya que éstas no están presentes en el sistema de electrones independientes de referencia), se puede pensar como que a cada electrón independiente le “acompaña” un agujero o zona donde la presencia de otros electrones está excluida a consecuencia de la interacción electrón-electrón. Esta región del espacio es la llamada agujero de correlación e intercambio. Se puede interpretar como que un electrón situado en r_1 excluiría en mayor o menor medida a los otros electrones que se acerquen dentro de la distancia s . Esta función contiene toda la información sobre el intercambio y la correlación, así como la influencia de la correlación en la energía cinética de los electrones. Mediante modelos aproximados de esta función, se puede obtener una buena estimación de la energía y la densidad electrónica, resolviendo las ecuaciones de Kohn-Sham.

El agujero de correlación e intercambio también se llama agujero de Fermi-Coulomb porque tiene dos contribuciones. Por una parte, el agujero de Fermi, que nos da idea de hasta qué punto el electrón de referencia impide el acercamiento de un electrón del mismo spin. Este hueco se incorpora al realizar los cálculos Hartree-Fock y tiene naturaleza estática, es decir, su forma no varía al cambiar la posición del electrón de referencia, ya que impide que un electrón del mismo spin ocupe el mismo orbital (Principio de Pauli). Por otra parte, el agujero de Coulomb da cuenta de la zona en la que la presencia de un electrón β estaría excluida o favorecida, para un electrón de referencia de espín α situado en r_1 . Este agujero no se contempla a nivel HF (ya que no hay correlación entre los electrones de spin diferente) y tiene naturaleza dinámica, esto es, su forma varía según sea la posición del electrón de referencia. Su integración da cero, de manera que, a la vez que disminuye la probabilidad de encontrar un electrón de spin diferente en la región cercana al de referencia, aumenta la probabilidad de encontrarlo en regiones alejadas.

Para construir funciones modelo del agujero de correlación e intercambio se buscan expresiones que satisfagan las principales propiedades que se conocen de estos huecos.

A continuación se exponen las aproximaciones más relevantes para los funcionales de intercambio y correlación:

3.2.4 Aproximación local de la densidad (LDA)

Es el formalismo más sencillo y consiste en reemplazar la energía de correlación-intercambio en cada punto por la de un gas de electrones homogéneo (ϵ_{xc}), ya que se supone que la densidad electrónica varía lentamente. La densidad electrónica de un gas de electrones homogéneo es constante en todo el espacio. La expresión de la energía de correlación e intercambio toma la forma:

$$E_{xc} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (3.42)$$

donde ε_{xc} es la densidad de energía de intercambio y correlación de un gas uniforme de electrones con densidades de spin $\rho_{\alpha}(\vec{r})$ y $\rho_{\beta}(\vec{r})$ iguales a los valores atómicos o moleculares locales. Para sistemas de capa abierta, las densidades $\rho_{\alpha}(\vec{r})$ y $\rho_{\beta}(\vec{r})$ no coinciden, por lo que es necesario minimizarlas por separado, y en este caso la aproximación pasa a denominarse aproximación local de la densidad de spin (LSDA).

En esta aproximación, la energía de intercambio y correlación es un funcional que depende únicamente de la densidad. Habitualmente se divide en los términos de intercambio $\varepsilon_x^{\text{LDA}}[\rho]$ y de correlación $\varepsilon_c^{\text{LDA}}[\rho]$. El intercambio actúa solamente entre electrones del mismo spin, mientras que la correlación describe las interacciones entre todos los electrones. La parte de intercambio se describe mediante el modelo de un gas uniforme de electrones, con densidad homogénea y constante. Slater⁵², propuso una ecuación para obtener la energía de intercambio a partir de este modelo. Para la parte de correlación, Vosko, Wilk y Nusair⁵³, desarrollaron una expresión analítica a partir de la interpolación de una serie de valores de energías de correlación obtenidas con cálculos Quantum Monte Carlo.

Los resultados obtenidos con este funcional son, en general, sorprendentemente buenos, teniendo en cuenta que la representación del hueco de intercambio-correlación a la que se llega es cualitativamente pobre. Se consiguen buenas geometrías, buenas frecuencias vibracionales y densidades de carga razonables, excepto en las regiones cercanas al núcleo. Las energías de enlace obtenidas no son tan precisas y tienden a sobreestimarse en un 30% aproximadamente.

3.2.5 Aproximación de gradiente generalizado (GGA)

En la aproximación LDA los efectos de intercambio-correlación son locales, es decir, dependen sólo del valor de la densidad en cada punto. El siguiente paso para mejorar la descripción de la energía de correlación es añadir los efectos del gradiente de la densidad. En estos métodos conocidos como GGA (*Generalized Gradient Approximation*), se tiene en cuenta tanto la densidad como la variación de la densidad alrededor de cada punto y por lo tanto se trata de una corrección semilocal. El potencial de intercambio-correlación incluye ahora una componente con el gradiente de la densidad:

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(\vec{r})} - \nabla \cdot \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial (\nabla \rho(\vec{r}))} \quad (3.43)$$

La introducción de los efectos de gradiente conduce a una mejora en las geometrías calculadas, las frecuencias y las densidades de carga, en comparación con la aproximación LDA. No obstante, el principal argumento a favor del método GGA es la mejora en las energías de enlaces obtenidas.

Algunos de los funcionales GGA más empleados son: Perdew-Wang 86 (PW86)^{54,55}, Becke-Perdew (BP)⁵⁶, Lee-Yang-Parr (LYP)⁵⁷, Perdew-Wang 91 (PW91)^{58,59}, Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)⁶⁰ y Revised Perdew-Burke-Ernzerhof (RPBE)⁶¹.

La mayoría de los funcionales contienen algún parámetro ajustado de forma que se reproduzcan las energías de una serie de átomos. El funcional PW91 es el único puramente ab initio, ya que fue construido utilizando datos del gas uniforme de electrones y condiciones exactas. El funcional PBE corrige algunos defectos del anterior, pero las energías resultantes son prácticamente las mismas. El funcional RPBE modifica la parte local de intercambio del

funcional PBE, y conduce, por ejemplo, a una mejora en las energías de adsorción de átomos y moléculas sobre superficies de metales de transición.

3.2.6 Funcionales Híbridos

Usualmente, las contribuciones de intercambio son significativamente más grandes en valores absolutos que los correspondientes efectos de correlación. Por tanto, una expresión exacta para el funcional de intercambio, es un prerequisite a cumplir para poder obtener resultados significativos con la teoría del funcional de la densidad.

Estos métodos híbridos introducen el intercambio exacto (HF) en las expresiones de la energía de correlación e intercambio. La expresión de la energía queda como:

$$E_{xc} = E_x^{exacta} + E_c^{KS} \quad (3.44)$$

Esta estrategia se justifica mediante la fórmula de conexión adiabática:

$$E_{xc} = \int_0^1 U_{xc}^\lambda d\lambda \quad (3.45)$$

donde λ es un parámetro de acoplamiento que introduce progresivamente la repulsión Coulómbica de los electrones $\frac{1}{r_{12}}$. U_{xc} es la energía potencial de intercambio y correlación

para todos los acoplamientos intermedios; la energía cinética se genera mediante la integración sobre λ , resultando así la energía total de intercambio y correlación E_{xc} . $\lambda=0$ corresponde a un sistema sin interacciones electrón-electrón (sistema modelo). Como éste corresponde a las contribuciones de intercambio del determinante de Slater (HF

convencional), entonces $E_{xc}^{\lambda=0}$ está compuesto sólo de intercambio, no tiene correlación. Recordemos que el $E_{xc}^{\lambda=0}$ puede ser computado exactamente una vez conocidos los orbitales de KS.

Por otro lado, $\lambda=1$ corresponde a un sistema en que los electrones interactúan a través de un potencial coulombico. Esta energía de correlación e intercambio del sistema interactuante no se conoce, pero se puede aproximar mediante algún funcional E_{xc} .

De esta manera, λ conecta de manera continua el sistema modelo sin interacciones electrón-electrón con el real; entonces, la verdadera energía de correlación e intercambio está dada por la ecuación anterior conociendo el valor exacto para $\lambda=0$ y teniendo una buena aproximación para $\lambda=1$. Para evaluar exactamente esta integral necesitaríamos U_{xc}^{λ} para valores intermedios de λ , pero esta información no está disponible y tenemos que encontrar una aproximación para esta integral. Alternativamente podemos analizar esta integral desde diferentes puntos de vista.

Una aproximación simple para resolver la integral es asumir que U_{xc}^{λ} es una función lineal con λ . Esto es,

$$E_{xc} \cong \frac{U_{xc}^0 + U_{xc}^1}{2} \quad (3.46)$$

donde U_{xc}^0 y U_{xc}^1 son las energías potenciales de intercambio y correlación del sistema no interactuante y el sistema original (interactuante) respectivamente. U_{xc}^0 es simplemente la energía que solo tiene intercambio, es decir la que se deduce del determinante de Slater de los orbitales convergidos de KS, que puede evaluarse exactamente. El término U_{xc}^1 podemos calcularlo aproximadamente por LSDA.

De esta manera, se llega a una primera aproximación de la energía de correlación e intercambio que utiliza el intercambio exacto para la teoría de KS y la aproximación local de la densidad LSDA de manera híbrida.

El funcional híbrido más popular es el llamado B3LYP (el “3” indica un funcional de tres parámetros), el cual es una combinación de los siguientes funcionales: intercambio exacto tipo Hartree Fock, intercambio local (LSDA) con corrección de gradiente (GGA) para términos de intercambio y correlación^{62,63} (B88) y correlación con corrección de gradiente (LYP). Además, como LYP no tiene una separación sencilla de la componente local de la funcional de correlación⁶⁴, se utiliza la expresión de correlación local VWN^{65,66}. De esta manera la expresión general para el funcional híbrido B3LYP queda como:

$$E_{xc}^{B3LYP} \cong (1-a_0)E_x^{LSDA} + a_0E_x^{HF} + a_xE_x^{B88} + a_cE_c^{LYP} + (1-a_c)E_c^{VWN} \quad (3.47)$$

donde $a_0 = 0.2$, $a_x = 0.72$ y $a_c = 0.81$. Estos parámetros se eligieron de forma que se obtuviera un buen ajuste de las energías de disociación molecular experimentales.

Este funcional se ha aplicado a una amplia variedad de cálculos de distintas propiedades moleculares y tiene un muy buen cociente precisión/costo computacional respecto de los métodos ab initio. B3LYP reproduce muy bien geometrías y energías de enlace de moléculas al mismo nivel que el método de perturbaciones de segundo orden (MP2)⁶⁷, insumiendo mucho menos tiempo de cálculo.

3.3 Tipo de Funciones Base

Los métodos mecano-cuánticos moleculares comienzan el cálculo con la elección de las funciones de base χ_r , que se usan para expresar los orbitales moleculares (OM) ϕ_i como $\phi_i = \sum_i c_{ri} \chi_r$. El uso de una base adecuada es un requisito esencial para el éxito del cálculo.

Las funciones más utilizadas para representar los OM son las funciones de Slater STO (Slater Type-Orbitals) y las Gaussianas GTF (Gaussian Type-Functions). Tienen la forma

general $\phi \approx e^{-\zeta r}$ y $g \approx e^{-\alpha r^2}$, respectivamente. A valores grandes de r , la GTF decae mucho más rápidamente (Figura 3.1). Obviamente, como el nombre lo sugiere, el programa GAUSSIAN 03 usado en parte de este trabajo de tesis usa funciones GTF.

En principio, para el cálculo de la función de onda electrónica se prefiere el uso de las STO. Con ellas se describen mejor los orbitales moleculares. Además, se necesita menor número de STO que de GTF para representar correctamente un orbital molecular. Sin embargo, matemáticamente es más fácil trabajar con las GTF que con las STO, ya que el producto de dos GTF da otra GTF, lo cual se traduce en un menor tiempo de cálculo.

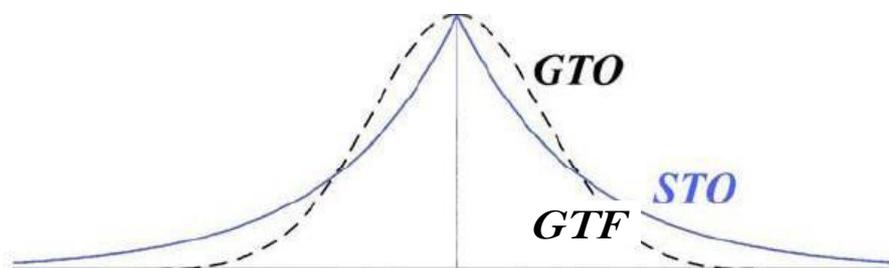


Figura 3.1

En lugar de utilizar funciones Gaussianas individuales (que no describen bien un orbital), se usan combinaciones lineales de Gaussianas:

$$\chi_r = \sum d_{ur} g_u \quad (3.48)$$

donde las g_u son las funciones GTF. Los coeficientes de contracción d se mantienen fijos en el cálculo SCF. A las χ_r se las denomina Funciones Gaussianas Contraídas (*Contracted Gaussian Type-Functions*, CGTF) y a las g_u Funciones Primitivas.

3.3.1 Funciones Gaussianas de Pople

Hay una gran variedad de bases que utilizan GTFs. Las más usadas de todas ellas, en particular cuando se emplea el código GAUSSIAN, son las llamadas “Funciones de Pople”. A continuación describimos algunas de ellas.

Funciones 3-21G: en este tipo de notación se separa la parte de “core” de la parte de valencia. Las capas internas están representadas por una simple CGTF que es una combinación lineal de tres (3) primitivas. Cada orbital de valencia se representa por una combinación lineal de dos CGTFs: una que es una combinación lineal de dos (2) Gaussianas primitivas y una (1) simple (más difusa).

Funciones 6-31G: las capas internas están representadas por una simple CGTF que es una combinación lineal de seis (6) primitivas. Para cada orbital de valencia hay dos funciones de base: una que es una combinación lineal de tres (3) Gaussianas primitivas y una (1) simple (más difusa).

Funciones de polarización: al agregar las funciones de polarización se permite que las formas de los orbitales atómicos puedan variar, desplazando la densidad de carga desde la región cercana al núcleo a regiones más alejadas donde se forman enlaces con otros átomos. Estas funciones tienen el número cuántico angular mayor que la base original. Por ejemplo, la base 6-31G** indica que a la base original se le agrega un conjunto de funciones d para elementos del primer y segundo período, y un conjunto de funciones p para el H. Escribir 6-31G** es equivalente a 6-31G(d,p).

Funciones Difusas: Las funciones difusas son normalmente necesarias para el cálculo de propiedades de aniones, compuestos que tienen pares de electrones libres y dímeros enlazados por puente hidrógeno, ya que éstos tienen la densidad electrónica muy distante del núcleo. Las funciones de base son frecuentemente desarrolladas en sistemas atómicos neutros. Cuando son utilizadas en sistemas aniónicos, la nube electrónica de esos sistemas presenta una tendencia a la expansión, además de que la descripción del comportamiento de este electrón adicional no fue tomada en cuenta en la obtención del conjunto de bases atómicas. Conociendo la facilidad con que la distribución electrónica se expande y que está directamente relacionada al conjunto de bases utilizado, se puede verificar que el conjunto de bases original debe ser aumentado en la región de valencia, o sea, deben ser incluidas funciones de base del mismo tipo de las funciones ya existentes, pero con exponentes que describan mejor la región de valencia. Son funciones con el mismo número cuántico angular pero más difusas, es decir con exponentes más pequeños. En cuanto a la notación, el agregado de una función difusa se identifica con el signo “+”. Por ejemplo, una base del tipo 6-31++G**, indica que se ha adicionado a la base 6-31G original, un conjunto de funciones difusas p para los elementos del primer y segundo período, y un conjunto de difusas s para el H (además de las de polarización ya indicadas).

3.4 Error de Superposición de Bases

El error de superposición de bases (*Basis Set Superposition Error*, BSSE) siempre se pone de manifiesto en el cálculo de interacciones intermoleculares con bases finitas. Supongamos que dos “monómeros” se unen para formar un “dímero” y deseamos calcular la energía de interacción. Se podría esperar que esta energía corresponda a la diferencia de la energía total de la supermolécula “dímero”, E , menos la energía de los monómeros a distancia infinita, $2E_i$. Sin embargo, la energía calculada de esta manera sobreestimaré el

valor real debido a que en el dímero, las funciones de base de un monómero son utilizadas por el monómero contrario para describir mejor su distribución electrónica, produciendo un efecto de pseudoextensión de base en el dímero.

El error de superposición de base consiste en que cada uno de los fragmentos de la supermolécula (para obtener E , la energía total del dímero formado), puede usar parte de las funciones de base del otro fragmento mejorando así su propia descripción. Sin embargo, al calcular cada una de las partes del agregado por separado, estas funciones adicionales no existen de manera que el término E se sobreestabiliza artificialmente con respecto a la suma de los E_i , con lo que la energía de interacción obtenida sin corregir este error es mayor de la que verdaderamente debería ser.

Está claro que cuanto más pobre sea la base más importante será este efecto, debido a que la distribución electrónica del monómero en cuestión buscará mayor flexibilidad y empleará las funciones de base del otro monómero. También será importante cuando en la función de onda se introduzcan efectos de correlación electrónica dado que los electrones tenderán a relajar su repulsión alojando densidad de carga en los orbitales atómicos del monómero adyacente.

La forma más usual de corregir este efecto es utilizar el método “*counterpoise*” (CP) de Boys y Bernardi⁶⁸, desarrollado para dimerizaciones atómicas o de monómeros rígidos. Éste se basa en calcular la energía de un monómero en presencia de las funciones de base de todo el dímero y luego restarle la energía del monómero calculada sólo con sus funciones de base. Luego se repite este cálculo para el segundo monómero. Esto permite cuantificar la estabilización artificial en el dímero.

Para un dímero A-B la energía de interacción no corregida por el *BSSE* viene dada por la ecuación (3.48). En las energías, el subíndice indica geometría, el superíndice las funciones de base usadas y entre paréntesis el sistema objeto del cálculo.

$$E_{\text{int}} = E_{AB}^{AB}(AB) - E_A^A(A) - E_B^B(B) \quad (3.49)$$

El error de superposición de base viene dado por la siguiente ecuación

$$BSSE = E_{AB}^{AB}(A) - E_{AB}^A(A) + E_{AB}^{AB}(B) - E_{AB}^B(B) \quad (3.50)$$

Finalmente, la energía corregida por el *BSSE* viene dada por la ecuación

$$E_{\text{int}}^{CP} = E_{\text{int}} - BSSE \quad (3.51)$$

Esta manera se considera una buena aproximación para obtener la energía de interacción exacta, aunque a veces tiende a sobre corregir este error. Por otro lado, esta corrección implica realizar una serie de cálculos adicionales (por lo menos tantos como fragmentos diferentes haya) y tiene un comportamiento difícil de prever, ya que por una parte depende del tamaño y calidad de la base que se emplee, pero también de la distancia y de la orientación de los fragmentos.

3.5 Análisis Poblacional de Mulliken

El método de análisis de población electrónica más popular es sin duda el de Mulliken⁶⁹. Esta aproximación asigna la población electrónica de un orbital molecular dado a los átomos que forman la molécula. La población se divide en una parte neta para cada átomo y una de solapamiento, siendo esta última repartida equitativamente entre los átomos que se solapan. El análisis de Mulliken depende mucho de la base empleada y en modelos de

clusters para modelar superficies suele proporcionar cargas netas un tanto elevadas en los átomos de la región local.

Existen alternativas a las poblaciones de Mulliken, que permiten calcular las cargas atómicas de una forma más rigurosa. Entre ellas se pueden destacar el Método NBO (*Natural Bond Orbital*)⁷⁰ y el análisis topológico de la densidad electrónica (*Electron Localization Function, ELF*)⁷¹.

3.6 Método NBO (Natural Bond Orbital)

El concepto de la deslocalización de electrones π ha sido utilizado durante mucho tiempo para interpretar la estructura molecular, estabilidad, propiedades magnéticas y reactividad química de las moléculas π -conjugadas. Adicionalmente, la localización electrónica resulta esencial para la química descriptiva ya que el químico necesita conocer dónde se encuentran los grupos locales de electrones tales como los electrones de core y de valencia, pares libres y de enlace, electrones desapareados y subsistemas de electrones π . Ante esta necesidad, dentro de la Química Cuántica se han propuesto multitud de herramientas auxiliares para localizar los pares electrónicos y, de este modo, explicar la naturaleza del enlace químico tendiendo un puente entre la rigurosa pero abstracta función de onda y los conceptos químicos clásicos derivados de la Teoría de Lewis y del Modelo de Repulsión de Pares (*Valence Shell Electron Pair Repulsion, VSEPR*). Además, no hay que perder de vista que la localización/deslocalización electrónica juega un papel fundamental en el análisis de la fluctuación electrónica y en los efectos de la correlación electrónica, lo que convierte este concepto en una clave del desarrollo de nuevos funcionales de la densidad.

El hecho de que la localización/deslocalización electrónica no sea un observable físico hace que no exista una definición aceptada de manera general para esta propiedad, aunque sí se han desarrollado varios intentos desde la Química Cuántica para tratar de darle

base teórica. Dentro de la Teoría de Orbitales Moleculares, se han empleado técnicas de localización de orbitales moleculares para determinar las regiones del espacio molecular en el que se disponen los pares electrónicos. Los orbitales localizados resultantes no son más que una transformación unitaria de los orbitales moleculares que no modifica la densidad electrónica ni la energía total.

La técnica preferida para la localización electrónica de orbitales moleculares es el método NBO desarrollada por Weinhold y col.⁷²⁻⁷⁵ Esta aproximación no se basa en una transformación unitaria de los orbitales moleculares ocupados, sino en una mezcla de los espacios de orbitales ocupados y virtuales que localizan los enlaces y los pares libres como unidades básicas de la estructura molecular. El análisis NBO ofrece un modo de cuantificar las energías de deslocalización y aromaticidad a través de las energías de interacción de segundo orden. Pero, a pesar de ser una técnica poderosa para el estudio de la hibridización y del enlace molecular, esta metodología tiene el inconveniente de que la función de onda derivada de los NBO con los mayores números de ocupación, da una energía significativamente menor a la de la función de onda construida a partir de los orbitales moleculares originales.

De acuerdo con la simple imagen de los enlaces⁷⁶, cada σ_{AB} enlazante puede escribirse en términos de dos orbitales híbridos de valencia (*Natural Hybrid Orbitals*, NHOs) h_A y h_B dirigidos hacia los átomos A y B, con los correspondientes coeficientes de polarización c_A y c_B ,

$$\sigma_{AB} = c_A h_A + c_B h_B \quad (3.52)$$

que varían gradualmente desde el límite covalente ($c_A = c_B$) hasta el iónico ($c_A \gg c_B$).

Cada NBO enlazante debe estar a su vez apareado con el correspondiente NBO antienlazante:

$$\sigma_{AB}^* = c_B h_A - c_A h_B \quad (3.53)$$

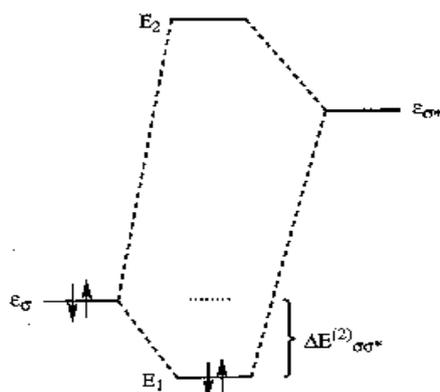
para completar el espacio de valencia.

Los antienlazantes representan la capacidad no utilizada de la capa de valencia, abarcando porciones del espacio atómico de valencia que está formalmente insaturado por la formación del enlace covalente.

La energía asociada con los orbitales antienlazantes puede ser evaluada numéricamente por la eliminación de estos orbitales del conjunto de bases y recalculando la energía total para determinar la disminución asociada a la energía variacional. Por este camino se obtiene una descomposición de la energía total E en los componentes asociados con las contribuciones covalentes $E_{\sigma\sigma}$ (Lewis) y no covalentes $E_{\sigma\sigma}^*$:

$$E = E_{\sigma\sigma} + E_{\sigma\sigma}^* \quad (3.54)$$

La descomposición NBO puede ser obtenida para un gran número de especies moleculares de capa abierta y cerrada. Aquí las contribuciones no covalentes $E_{\sigma\sigma}^*$ son menores al 1% de las contribuciones covalentes, reflejando así la dominancia del componente tipo Lewis en el orbital enlazante. Estas correcciones a la idea de Lewis son usualmente tan pequeñas que se pueden aproximar bien por una expresión perturbativa de segundo orden tal como la que se ilustra en la Figura 3.2. En la misma, se describe la interacción del orbital σ lleno de la estructura formal de Lewis con uno de los orbitales antienlazantes σ^* vacío, para dar una disminución de la energía de segundo orden $\Delta E_{\sigma\sigma}^{(2)*}$.


Figura 3.2

En la teoría de orbitales moleculares SCF esta disminución de energía está dada por la fórmula:

$$\Delta E^{(2)}_{\sigma\sigma^*} = -2 \frac{\langle \sigma | F | \sigma^* \rangle^2}{\epsilon_{\sigma^*} - \epsilon_{\sigma}} \quad (3.55)$$

donde F es el operador de Fock y ϵ_{σ^*} y ϵ_{σ} son las energías orbitales NBO.

3.7 Modelo de Clusters

Este modelo se basa en la hipótesis de que algunas propiedades tienen un marcado carácter local y, por lo tanto, se pueden determinar con un reducido número de átomos de la superficie⁷⁷⁻⁷⁸.

El objetivo de este modelo es representar la superficie sólida mediante un número finito de átomos, tal que puedan describir el sitio activo y ser tratados como una gran molécula. Con ello, se consigue estudiar no sólo las propiedades del estado fundamental, como es habitual en los métodos periódicos, sino también procesos relacionados con estados excitados.

Las superficies reales distan mucho de ser perfectas, ya que contienen una gran cantidad de irregularidades (dislocaciones, terrazas, defectos puntuales, etc). Para estas situaciones parece más apropiado el uso de los modelos de clusters que el modelo periódico, ya que para este último se requerirían celdas extremadamente grandes.

Por otra parte, hay que tener en cuenta que se utiliza un grupo finito de átomos para representar todo el sólido, y que un buen modelo debería contener de alguna manera la influencia del resto de los átomos no incluidos. Si ésta no se contemplara, el modelo conduciría con seguridad a resultados erróneos debido a los llamados efectos de borde. Las técnicas utilizadas para incluir los efectos del sólido en la estructura electrónica del modelo de clusters se conoce como técnicas de “*embedding*”. Como las interacciones entre los átomos de un sólido dependen directamente de su naturaleza, la forma de diseñar los modelos de clusters y su *embedding* varía de acuerdo con el tipo de sólido a estudiar, ya sea covalente, iónico o metálico. Para un sistema covalente, como es el caso del grafeno, se utilizan átomos de hidrógeno para saturar los “*dangling bonds*” de los carbonos ubicados en el borde del modelo de cluster.

Algunas limitaciones de este modelo:

- * Puede ser inadecuado para estudiar sistemas metálicos, cuya densidad electrónica se caracteriza por su gran deslocalización, y que sólo se logra alcanzar a un cierto tamaño de partícula.

- * El tamaño del modelo está dentro de la escala nanoscópica, donde cada átomo cuenta, y puede cambiar completamente la estructura electrónica del cluster.

- * Si se estudia un sistema de capas cerradas, éste puede condicionar la estructura del cluster, a fin de que el número de electrones a describir sea par.

* Sólo permite calcular con precisión propiedades de carácter local, como geometrías de adsorción o frecuencias de vibración de moléculas adsorbidas. Las propiedades con carácter no-local pueden no converger con el tamaño⁷⁹⁻⁸¹.

Como ventajas de este modelo, podemos destacar:

- * Ha demostrado su efectividad al obtener propiedades locales⁸².
- * Su tamaño limitado permite aplicar todos los métodos de la química cuántica, ya sean basados en la función de onda, como los basados en la densidad electrónica. Esto permite evaluar la exactitud de los funcionales de intercambio-correlación actuales⁸³, explorar los efectos de la correlación electrónica^{84,85} y estudiar estados excitados de adsorbatos⁸⁶.
- * Al tratarse de un sistema aislado, no se pueden producir interacciones ficticias, como sucede con los sistemas periódicos.

CAPÍTULO 4

Conceptos teóricos sobre métodos periódicos

La importancia de los métodos periódicos reside en que aplicando las condiciones de periodicidad se simplifica notablemente el problema mecanocuántico de la estructura electrónica de 10^{23} átomos. Si se considera que los sólidos cristalinos se extienden hasta el infinito, en la resolución de la ecuación de Schrödinger sólo intervienen los átomos de la celda unidad (porción mínima de sólido cuya repetición en el espacio genera todo el cristal), bajo la condición de que la función de onda que describe una celda ubicada en un determinado punto no se vea afectada por la traslación de la misma a un punto equivalente.

Como se verá luego, el costo matemático de tal propiedad de simetría será la incorporación de un número cuántico extra relativo al vector de onda de los electrones.

4.1 Estructuras cristalinas

Los sólidos cristalinos tienen la propiedad que sus átomos adoptan una estructura perfectamente ordenada y periódica (a 0 K). Este ordenamiento y periodicidad son la clave para poder describirlos de manera sencilla, centrando el estudio en una porción del sistema, conocida como celda unidad, la cual repetida traslacionalmente en el espacio reproduce la totalidad del sólido. Asimismo son la base para establecer modelos adecuados para estudiar las propiedades del interior del sólido o bulk. Esta celda contiene una serie de átomos denominados base atómica. El arreglo o patrón periódico se llama red cristalina o red de Bravais, y viene definida por los tres vectores ortogonales \mathbf{a}_i de la celda unidad, sobre los que se aplica el operador de traslación \hat{T} de la siguiente forma:

$$\hat{T} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (4.1)$$

De esta manera, cualquier punto dentro de la celda unidad se puede ver replicada a base de translaciones (con n_i entero) sobre los vectores \mathbf{a}_i de la celda. La combinación de la base atómica, cuya posición es la que tiene que ser replicada traslacionalmente en el espacio, con la red cristalina, definida por los vectores de celda de la red de Bravais, forma lo que se llama estructura cristalina (Figura 4.1).

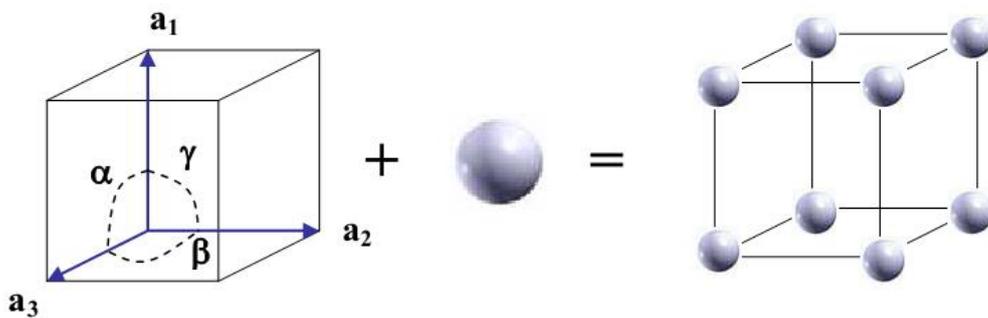


Figura 4.1. Concepto de estructura cristalina.

4.2 El espacio recíproco

El espacio recíproco es un espacio alternativo al espacio real de la red de Bravais, que resulta muy útil para el estudio de sólidos, experimentalmente al utilizar las técnicas de difracción y teóricamente para describir los estados no localizados electrónicos. Este espacio se construye considerando translaciones de una unitaria definida por sus vectores de celda \mathbf{b} , quienes están relacionados con los vectores \mathbf{a} de la celda real (Figura 4.2) de la siguiente manera:

$$\vec{b}_i = 2\pi \frac{\vec{a}_j \times \vec{a}_k}{\vec{a}_i \cdot (\vec{a}_j \times \vec{a}_k)} \quad \forall_{i,j,k} \in \{1,2,3\} \quad (4.2)$$

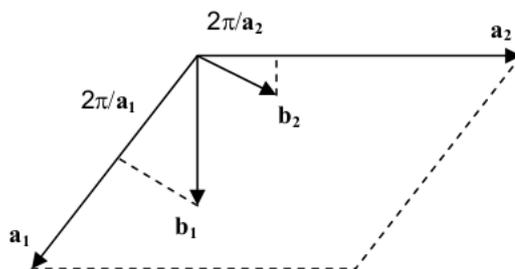


Figura 4.2. Vectores unitarios de la red recíproca.

En el espacio directo se suele emplear la llamada celda de Wigner Seitz, que es un polihedro definido por los planos perpendiculares a los vectores \mathbf{a}_i . Su homóloga del espacio recíproco se denomina primera zona de Brillouin. En la Figura 4.3 se ejemplifican las celdas correspondientes a una estructura FCC. Obsérvense los puntos de alta simetría dentro de la primera zona de Brillouin. (En el Capítulo 2 se describieron las respectivas celdas del grafeno)

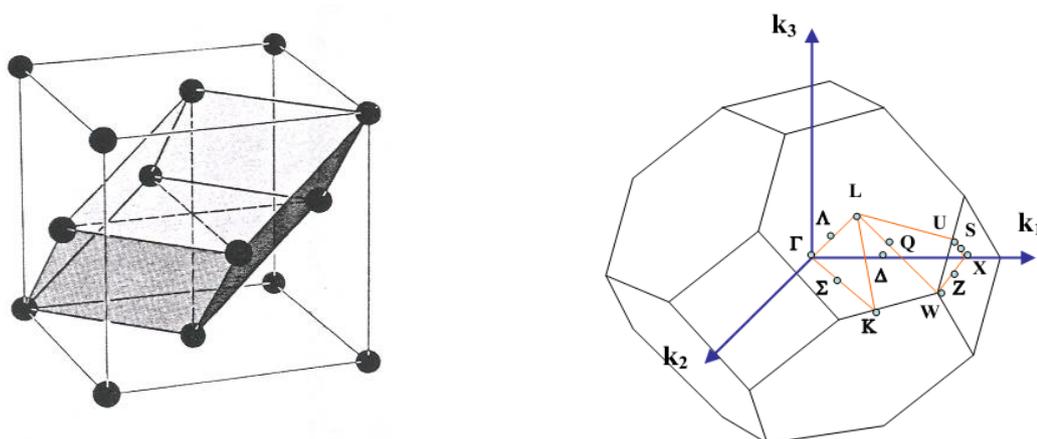


Figura 4.3. Celda Wigner Sietz en el espacio directo (izq.) y 1ra. Zona de Brillouin (der.) para una red FCC.

4.3 El Teorema de Bloch

Para describir el problema mecanocuántico de un electrón dentro de una celda unidad de un sólido se necesita tener una función de onda que represente el estado del electrón en la celda, y que además cumpla con las condiciones periódicas de dicha celda. Así, si trasladamos un punto \mathbf{r} a un punto equivalente $\mathbf{r} + \mathbf{R}$ de una celda replicada, al aplicar el operador de traslación \hat{T} tendríamos la misma expresión de la función de onda, salvo por un posible cambio de fase:

$$\hat{T}\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + \vec{R}) = \psi(\vec{r}); \quad \mathbf{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \quad (4.3)$$

El causante de esta periodicidad de la función de onda es el potencial de los núcleos, $V(\vec{r})$, el cual también es periódico. Sin entrar todavía en los aspectos propios de dicha función de onda, observemos aquí que visto como potencial externo del sistema de electrones, $V(\vec{r})$, éste determina la densidad electrónica dentro de la celda unidad y, en general, de toda la estructura electrónica (como se explicó con los teoremas de Hohenberg y Kohn⁵⁰).

Se puede demostrar que el operador de traslación \hat{T} conmuta con el Hamiltoniano electrónico. Por lo tanto, las funciones de onda pueden ser funciones propias (eigenfunctions) de los dos operadores.

El teorema de Bloch postula que en un sistema periódico cada función de onda electrónica se puede expresar como un producto de dos funciones, una que es una onda plana y la otra que es una función con la periodicidad intrínseca de la celda:

$$\psi_i(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_i(\vec{r}) \quad (4.4)$$

Aplicando las llamadas condiciones de Born Von Karman,

$$\psi_i(\vec{r}) = \psi_i(\vec{r} + \vec{a}_1) = \psi_i(\vec{r} + \vec{a}_2) = \psi_i(\vec{r} + \vec{a}_3) \quad (4.5)$$

resulta que los valores permitidos del vector de onda \mathbf{k} forman una red de $N_1 \times N_2 \times N_3$ nodos ($N_i =$ número de sitios en la dirección \mathbf{a}_i) equiespaciados dentro de la 1ra. Zona de Brillouin de manera tal que a cada nodo le corresponde un volumen $(\Delta k)^3 = (2\pi/N_1 a_1) (2\pi/N_2 a_2) (2\pi/N_3 a_3)$.

4.4 Ondas planas

La función $v_i(\vec{r})$ a su vez se puede expandir utilizando un conjunto de funciones base localizadas en los átomos, por ejemplo una base Gaussiana. Una alternativa al uso de una base atómica localizada para expandir los orbitales cristalinos es un conjunto de ondas planas. En efecto la función $v_i(\vec{r})$ a su vez se puede expandir como una combinación lineal de ondas planas, pero cuyos vectores de onda \mathbf{G} son recíprocos a los vectores de la red directa:

$$v_i(\vec{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} ; \vec{G} = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3 \quad (4.6)$$

Combinando las ecuaciones (4.3) y (4.4), obtenemos una expresión donde la función de onda se escribe como una suma de ondas planas:

$$\psi_{i,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{i,\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}}; \quad \sum_{\vec{G}} |c_{i,\vec{k}+\vec{G}}|^2 = 1 \quad (4.7)$$

De esta manera, vemos la utilidad de representar las funciones de onda del sistema real como una suma de ondas planas del espacio recíproco. Cada onda plana viene caracterizada por una energía cinética concreta $|\vec{k} + \vec{G}|^2 \hbar^2 / 2m$. Los coeficientes de expansión $c_{i,\vec{k}+\vec{G}}$ se aproximan a cero para valores altos de energía cinética. Esto sugiere que el número de ondas planas en la expansión (4.6) puede ser truncado, incluyendo sólo aquellas por debajo de una cierta cota superior de energía. Este procedimiento permite obtener una base finita, y por tanto, manejable computacionalmente. Es usual aumentar la base hasta observar convergencia en un observable sensible, como es la energía total de la celda.

4.5 El problema de KS en ondas planas

Usando la expansión de la ecuación (4.7) en las ecuaciones de KS (3.41), se tiene

$$\sum_{\vec{G}'} \left[\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}'|^2 + v_s(\vec{G} - \vec{G}') \right] c_{i,\vec{k}+\vec{G}'} = \epsilon_{i,\vec{k}} c_{i,\vec{k}+\vec{G}} \quad (4.8)$$

$$v_s(\vec{G} - \vec{G}') = v(\vec{G} - \vec{G}') + v_H(\vec{G} - \vec{G}') + v_{XC}(\vec{G} - \vec{G}')$$

donde $v(\mathbf{G}-\mathbf{G}')$, etc, son las transformadas de Fourier de los potenciales respectivos.

A partir de una cierta densidad electrónica $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$, este problema se resuelve separadamente para cada punto \mathbf{k} de la primera zona de Brillouin, generando un conjunto de estados monoeléctricos, de los cuales en el estado fundamental del sistema se ocupan los de más baja energía, siguiendo el principio de exclusión de Pauli. Con los correspondientes

coeficientes $c_{i,\vec{k}+\vec{G}}$ se puede generar una nueva densidad electrónica $\rho^{(2)}(\mathbf{r})$ y seguir el procedimiento autoconsistente.

Notemos que si bien cada estado monoeléctrico se resuelve en forma independiente, necesitamos todos los estados ocupados para calcular la densidad electrónica $\rho(\vec{r})$:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{N_k}{N} \sum_{i,k}^{\text{ocup}} \rho_{i,k}(\vec{r}); \quad \rho_{i,k}(\vec{r}) = \sum_{G,G'} c_{i,\vec{k}+\vec{G}}^* c_{i,\vec{k}+\vec{G}'} e^{i(\vec{G}-\vec{G}')\cdot\vec{r}} \quad (4.9)$$

En la evaluación de $\rho(\mathbf{r})$ y de otras magnitudes como la DOS(ϵ) y la energía total E es preciso sumar sobre todos los puntos \mathbf{k} de la de la primera zona de Brillouin. Como esto es costoso computacionalmente se recurre, cuando el sistema posee alta simetría, a utilizar un número limitado de puntos de la llamada zona irreducible (IBZ). A través de una serie de operaciones de simetría (rotaciones, reflexiones, inversiones, por ejemplo) actuando sobre esta IBZ se puede cubrir toda la 1ra. ZB. Entonces el resultado completo de la sumatoria se obtiene multiplicando la suma parcial sobre la IBZ por el número de operaciones necesarias para cubrir la 1ra. ZB. En la Figura 4.4 se muestra el caso de una red 2D hexagonal.

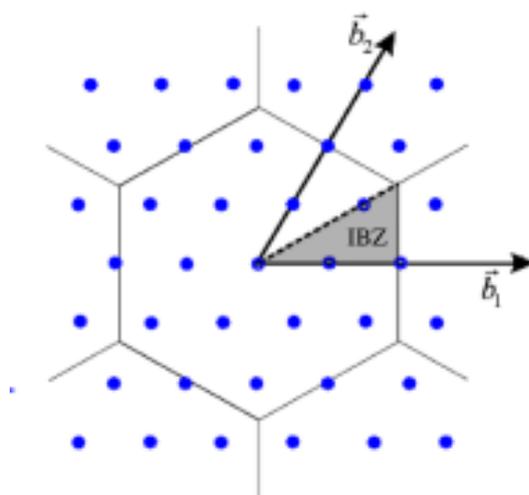


Fig. 4.4. Zona irreducible da la 1ra. ZB de una red 2D hexagonal.

Un procedimiento práctico para sistemas de baja simetría consiste en tomar malla uniforme de puntos. En el método de Monkhorst-Pack⁸⁷, los puntos k se definen por la fórmula:

$$\vec{k}_{n_1, n_2, n_3} = \sum_{i=1}^3 \frac{2n_i - N_i - 1}{2N_i} \vec{b}_i; \quad 1 \leq n_i \leq N_i \quad (4.10)$$

donde N_i es el número de puntos en la dirección del vector \mathbf{b}_i . En la práctica, se va aumentando N_i hasta que se consigue que la energía total tenga un valor estable numéricamente. Cabe destacar que el volumen del espacio recíproco se reduce en cuanto se aumenta el del espacio directo, y viceversa. Esto significa que se necesitarán muchos puntos k para celdas unidades de volumen pequeño, y solo un punto k , el llamado punto Γ , para celdas unidades de un gran volumen.

4.6 Los pseudopotenciales

Uno de los problemas al usar ondas planas para expandir los orbitales cristalinos es que, para obtener una buena descripción de los mismos cerca de los núcleos atómicos, se requiere un gran número de ondas planas, debido a que el potencial atómico es muy elevado en las regiones donde se encuentran los electrones más internos (zona de los carozos internos). Esto conlleva a que la energía cinética también será muy elevada y a la presencia de muchos nodos en la función de onda.

Es sabido que los electrones internos no contribuyen al enlace en la mayoría de los sistemas, y que la energía absoluta de estos electrones depende tan solo del potencial electrostático promedio en la región interna. Por lo tanto, queda justificado el uso de la llamada aproximación “*frozen-core*”, donde los electrones internos se calculan en una

configuración de referencia y se mantienen posteriormente fijos. En el método de pseudopotenciales, las funciones de onda para los electrones de valencia son sustituidas por unas pseudofunciones tales que reproduzcan los niveles de energía obtenidos con la función que incluye explícitamente todos los electrones (“*all-electron*”). Dichas pseudofunciones se diferencian de las funciones *all-electron* tan sólo en el interior de una región cercana al núcleo, y están diseñadas de forma tal que no contienen nodos. El uso de pseudofunciones de onda anodales reduce considerablemente el número de ondas planas requeridas. Los potenciales que generan estas pseudofunciones tienen un comportamiento suave en la región del carozo interno del átomo.

Para obtener los pseudopotenciales, inicialmente se resuelve la ecuación de Schrödinger radial para un átomo en su configuración electrónica de referencia:

$$-\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r\psi_{nl}(r)) + \frac{l(l+1)}{r^2} \psi_{nl}(r) + V \psi_{nl}(r) = \varepsilon_{nl} \psi_{nl}(r) \quad (4.11)$$

Con esta expresión se obtienen las energías y funciones de onda de los estados electrónicos. Seguidamente, las funciones de valencia ψ_{nl} se sustituyen en el interior de un cierto radio por las pseudofunciones $\tilde{\psi}_{nl}$, normalmente expandidas en polinomios o funciones esféricas de Bessel. En el exterior del radio de corte, la función y la pseudofunción coinciden plenamente. Para finalizar, se calcula el pseudopotencial a partir de una ecuación similar a la ecuación (4.11) pero empleando las pseudofunciones de onda. Se obtienen diferentes pseudopotenciales para cada uno de los números cuánticos l :

$$V_{PS} = \frac{1}{\psi_{nl}(r)} \left[\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r\psi_{nl}(r)) - \frac{l(l+1)}{r^2} \psi_{nl}(r) + \varepsilon_{nl} \psi_{nl}(r) \right] \quad (4.12)$$

En la Figura 4.5 se esquematiza la forma del pseudopotencial y de la pseudofunción.

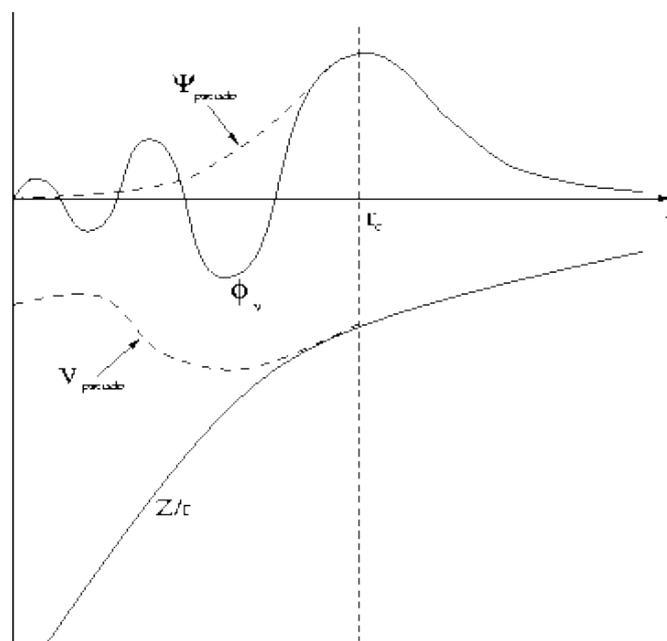


Fig. 4.5. Representación esquemática del pseudopotencial y la pseudofunción.

Los primeros pseudopotenciales disponibles fueron los conocidos como “*norm-conserving*”⁸⁸. Se denominan así porque el cuadrado de las pseudofunciones respectivas integrado hasta el radio de corte da el mismo valor que las funciones verdaderas. Esto es equivalente a decir que el pseudopotencial conserva exactamente las propiedades de dispersión del átomo en un rango de energías cercano a la energía de referencia⁸⁹. Cuanto más difiere el entorno químico del estado de referencia para el que se ha calculado el pseudopotencial, éste se comporta de manera menos exacta. Una manera de resolver este problema es con el método PAW.

4.7 El método PAW

El método PAW es un método frozen-core que pretende introducir las ventajas de los métodos all-electron (más exactos) dentro de la aproximación de pseudopotenciales (menos costosa computacionalmente)⁹⁰.

Este método se basa en una transformación lineal $\hat{\tau}$ que conecta la función de onda exacta $\psi_n(\vec{r})$ con una pseudofunción $\tilde{\psi}_n(\vec{r})$, que es la que se expande como combinación de ondas planas. Esta transformación nos conduce a las siguientes ecuaciones transformadas de KS:

$$\begin{aligned} |\psi_n\rangle &= \hat{\tau} |\tilde{\psi}_n\rangle \\ \hat{\tau}^\dagger \hat{H} \hat{\tau} |\tilde{\psi}_n\rangle &= \varepsilon_n \hat{\tau}^\dagger \hat{\tau} |\tilde{\psi}_n\rangle \end{aligned} \quad (4.13)$$

La transformación sólo modifica la función cerca de los núcleos. Entonces se adopta

$$\hat{\tau} = 1 + \sum_a \hat{\tau}_a \quad (4.14)$$

donde $\hat{\tau}_a$ no tiene efecto afuera de un cierto radio r_c^a , llamado radio de aumentación. Dentro de ese radio se emplean ondas parciales $\phi_i^a(\vec{r})$ que también se transforman en ondas más suaves $\tilde{\phi}_i^a(\vec{r})$ tales que

$$|\phi_i^a\rangle = (1 + \hat{\tau}_a) |\tilde{\phi}_i^a\rangle \quad (4.15)$$

La expansión de $|\tilde{\psi}_n\rangle$ en los $|\tilde{\phi}_i^a\rangle$ involucra unas funciones auxiliares $|\tilde{p}_i^a\rangle$:

$$|\tilde{\psi}_n\rangle = \sum_i \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\psi}_n \rangle |\tilde{\phi}_i^a\rangle; \quad |\vec{r} - \vec{R}^a| < r_c^a \quad (4.16)$$

tales que

$$\sum_i |\tilde{\phi}_i^a\rangle \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\psi}_n \rangle = 1; \quad |\vec{r} - \vec{R}^a| < r_c^a \quad (4.17)$$

Entonces, tenemos que

$$\begin{aligned} \hat{\tau} &= 1 + \sum_a \sum_i (|\phi_i^a\rangle - |\tilde{\phi}_i^a\rangle) \langle \tilde{p}_i^a | \\ \psi_n(\vec{r}) &= \tilde{\psi}_n(\vec{r}) + \sum_a \sum_i (\phi_i^a(\vec{r}) - \tilde{\phi}_i^a(\vec{r})) \langle \tilde{p}_i^a | \hat{\tau} | \tilde{\psi}_n \rangle \end{aligned} \quad (4.18)$$

La última expresión, que es la base de este método, indica que la pseudofunción de onda se “aumenta” dentro de las esferas de radio r_c^a de manera que coincida con la función all-electron. Para las regiones alejadas de los núcleos se mantiene la pseudofunción, ya que esta es idéntica a la función inicial. La descomposición en tres términos no sólo se realiza para la función de onda, sino también para la energía cinética, las densidades de carga y las energías de intercambio y correlación.

4.8 El modelo de *slab*

Este modelo se emplea sistemáticamente en problemas de superficies. Se construye a partir de la celda unidad del sólido, aumentándola en la direcciones x e y del plano que se quiere estudiar, incluyendo así las moléculas o defectos de interés, y creando un vacío suficientemente grande para evitar interacciones entre un dado slab y sus réplicas en la dirección normal a la superficie (Figura 4.6). Un vacío de 10 Å es un valor razonable para la mayoría de los sistemas.

El modelo de slab tiene limitaciones en algunos casos, debido al tamaño de la supercelda necesaria en los cálculos. Por ejemplo, puede ser inadecuado para estudiar

partículas dispersas en un soporte, constituidas por cientos de átomos agregados. Estas partículas soportadas son catalizadores habituales, y presentan defectos en su estructura cristalina, tales como lados y esquinas, que son precisamente más activos que los átomos en estructuras regulares⁹¹⁻⁹².

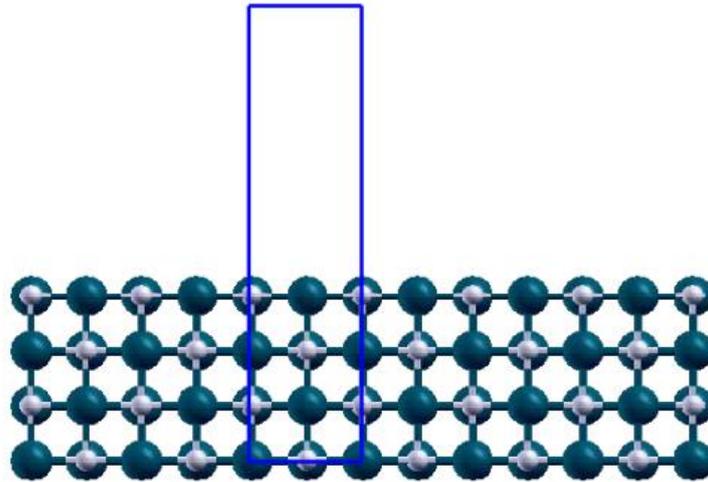


Figura 4.6: Vista lateral de un modelo de slab de 4 capas. Las líneas azules representan la celda unidad, a la que se le ha añadido un vacío suficiente para evitar las interacciones entre réplicas.

Sin embargo presenta varias ventajas:

- *Describe con gran precisión los materiales con superficies perfectas, obtenidos mediante cortes cristalinos en condiciones controladas.

- *Se requiere una celda unidad pequeña que describe perfectamente la naturaleza extendida de la superficie gracias al uso del teorema de Bloch. Esto se traduce en un bajo costo computacional.

- *Permite el estudio de propiedades no locales, tales como el nivel de Fermi, constantes elásticas del material, efectos de recubrimiento, y valores de la energía de adsorción independiente del tamaño.

CAPÍTULO 5

Cálculos preliminares: Estudio DFT de la fisorción de hidrógeno atómico en grafeno. Uso de correcciones empíricas de van der Waals

5.1 Descripción de las interacciones de van der Waals en DFT

Las aproximaciones actuales de la teoría del funcional de la densidad (DFT) son ineficaces a la hora de describir de forma adecuada las débiles interacciones de van der Waals (vdW), también llamadas fuerzas de dispersión. En los últimos años se ha hecho un importante esfuerzo para incluir estas interacciones de largo alcance usando diferentes métodos⁹³. Una estrategia posible para superar esta deficiencia de DFT es la inclusión de un término de amortiguación a modo de corrección empírica. Esta es una manera práctica para aprovechar la conocida versatilidad de DFT, en lugar de utilizar métodos más demandantes en términos computacionales, como los post Hartree-Fock, que describen las interacciones vdW de forma correcta. Esta aproximación generalmente se indica como “DFT-D”. Hoy en día, en las nuevas versiones de varios programas de química cuántica (como por ejemplo, VASP y ADF) este tipo de corrección empírica ha sido incluido dentro de sus cálculos DFT. Los métodos DFT-D están basados en correcciones de a pares atómicos de la forma C_6R^{-6} , donde C_6 representa el coeficiente de dispersión para un par atómico dado y R es la distancia entre esos átomos. Por otra parte, existen otros métodos que describen las interacciones vdW usando primeros principios a los que se refiere globalmente como “vdW-DF”. Dentro de éstos, altamente demandantes en tiempos de cálculo, el más prometedor probablemente sea el

desarrollado por Dion y col⁹⁴. Últimamente, se han propuesto otras aproximaciones como modificaciones de este funcional⁹³.

El objetivo de este capítulo es estudiar el rendimiento de los métodos DFT-D en un caso modelo de adsorción sobre grafeno. Elegimos el sistema H-grafeno ya que es un sistema que ha sido estudiado en años recientes usando diferentes metodologías. Estos cálculos preliminares se usarán como referencia para evaluar la importancia que pueden tener las interacciones de vdW en la adsorción sobre grafeno.

5.2 Uso de las correcciones empíricas de vdW en un caso modelo: fisisorción de H en grafeno

5.2.1 Introducción

El hidrógeno atómico puede interactuar física o químicamente sobre grafeno, con energías de adsorción del orden de 0.04 y 0.8 eV, respectivamente⁹⁵⁻⁹⁸. Mientras que el proceso de fisisorción es esencialmente independiente del sitio de adsorción, la quimisorción ocurre exclusivamente en el sitio top, pudiéndose observar que el átomo de C involucrado en el enlace se eleva considerablemente. En la transición desde el estado fisorbido al quimisorbido existe una barrera cercana a 0.2 eV.

La interacción física entre el hidrógeno atómico y la superficie de grafeno tiene una particular importancia en astroquímica. En general, se acepta que el hidrógeno molecular, H₂, se forma catalíticamente a partir del hidrógeno atómico en la superficie de granos de polvo presentes en el medio interestelar (*interstellar medium*, ISM), los cuales se cree que están constituidos por materiales carbonosos⁹⁹. Por esta razón, los sistemas H-grafito o H-grafeno se utilizan normalmente como sistemas representativos para investigar la adsorción de hidrógeno y la posterior formación de H₂ en el ISM. Debido a las temperaturas

extremadamente bajas presentes en el ISM, el hidrógeno atómico se fisisorbe sin la presencia de barrera alguna, pero es incapaz de superar la barrera de quimisorción. En estas condiciones, un átomo de hidrógeno es muy móvil sobre la superficie y eventualmente puede reaccionar con otro átomo de hidrógeno superficial a través del mecanismo de Langmuir–Hinshelwood¹⁰⁰.

Las interacciones de dispersión presentes en distintos sistemas químicos han sido recientemente estudiadas utilizando DFT-D. Por ejemplo, las interacciones intermoleculares de hidrocarburos¹⁰¹ y el apilamiento de bases de ADN¹⁰² fueron analizados usando diferentes funcionales de este tipo. Además, se han encontrado resultados muy confiables en el estudio de hidrógeno molecular sobre grafito, nanotubos de carbono de pared simple (*single walled carbon nanotubes*, SWCNTs) y empaquetamientos de SWCNTs¹⁰³. La adsorción de moléculas simples en la superficie de metales de transición también ha sido investigada mediante pruebas con diferentes aproximaciones empíricas del término de dispersión¹⁰⁴.

Recientemente, Bonfanti y col. han realizado cálculos Møller-Plesset de segundo orden (MP2) en el sistema modelo H-coroneno, para investigar la fisisorción de H en grafito⁹⁸, utilizando el conjunto de bases aug-cc-pVDZ (incrementado con las llamadas funciones de enlace) encontrándose al sitio hollow como el preferido energéticamente. Asimismo, las diferencias de energía con los otros sitios de adsorción indican que el átomo de hidrógeno adsorbido tiene gran movilidad en la superficie. Por otro lado, utilizando un sistema más simple como el H-benceno, encontraron que los resultados MP2 son muy similares a los obtenidos con el método “*Coupled-Cluster*” simples y dobles con correcciones perturbativas triples (CCSD(T)), el cual es altamente correlacionado pero muy costoso. Estos resultados con H-benceno brindan por lo tanto una cierta confianza para los resultados a nivel MP2 para el H-coroneno. En efecto, la energía de adsorción calculada en el sitio hollow, 39.7 meV, está en muy buen acuerdo con los resultados experimentales

disponibles para la adsorción en una superficie de grafito, $43.3 \pm 0.5 \text{ meV}^{105}$, un valor ligeramente distinto que el estimado en el mismo trabajo para una capa de grafeno, $39.2 \pm 0.5 \text{ meV}$.

Presentamos aquí un estudio detallado del rendimiento de la aproximación DFT-D utilizada para representar la muy débil interacción H-grafeno. Con el objeto de comparar nuestros resultados con aquellos publicados por Bonfanti y col. a nivel MP2⁹⁸, hemos utilizado la molécula de coroneno para modelar la superficie de grafeno.

5.2.2 Detalles del cálculo

La superficie de grafeno fue modelada utilizando la molécula de coroneno ($\text{C}_{24}\text{H}_{12}$), un hidrocarburo policíclico aromático. La distancia C-C de la molécula de coroneno se mantuvo fija en el valor del bulk para el grafito, 1.42 \AA . Previamente, se verificó que la interacción del coroneno con el hidrógeno fisisorbido no produce ningún cambio superficial relevante. La adsorción de H se estudió sobre los tres sitios de simetría, (top (T), bridge (B) y hollow (H)) a lo largo de una línea perpendicular a la superficie plana (Figura 5.1). Para cada sitio, se llevaron a cabo los cálculos variando la distancia H-superficie (z).

Hemos optado por el funcional de correlación e intercambio PW91-GGA, lo cual nos permite realizar una comparación directa con otros estudios similares que utilizan tanto modelos de clusters⁹⁵ como con superceldas periódicas⁹⁶, los cuales utilizaron este funcional. Para los átomos de C y el H adsorbido, se empleó el conjunto de bases de Pople 6-311++G(d,3pd). Los átomos de H pertenecientes a la molécula de coroneno fueron representados por el conjunto de bases 6-311++G(d,p). Los cálculos DFT fueron realizados mediante el código Gaussian03¹⁰⁶.

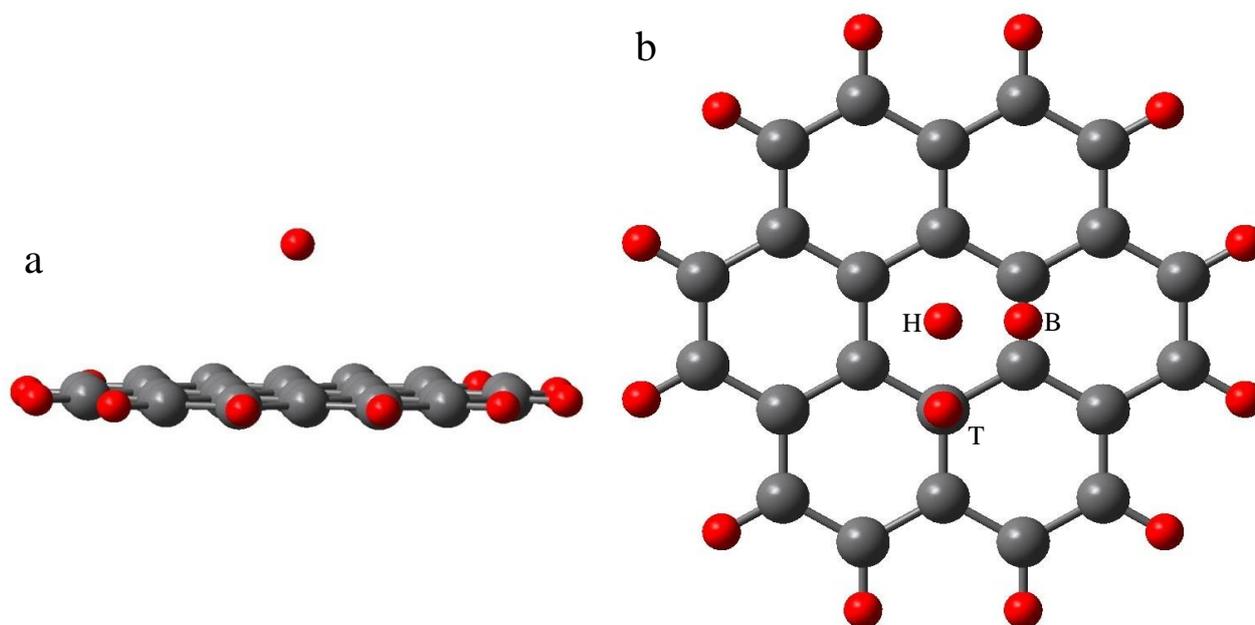


Figura 5.1. Modelo utilizado para representar la adsorción de hidrógeno atómico en los sitios de alta simetría de la superficie del grafeno. a) Vista lateral. b) Vista superior.

En la aproximación DFT-D, la energía total se obtiene añadiendo un término de energía de dispersión a la energía DFT:

$$E_{tot} = E_{DFT} + E_{dis} \quad (5.1)$$

El término de dispersión se construye usando la siguiente ecuación:

$$E_{dis} = -\sum_{i,j} f(R_{ij}) C_6^{ij} (R_{ij})^{-6} \quad (5.2)$$

donde R es la distancia interatómica para cada par de átomos que contribuye a la E_{dis} , y $f(R_{ij})$ es la función de “damping”, la cual es igual a uno a valores grandes de R , y cero a

valores pequeños. Las funciones de damping utilizadas fueron las propuestas por Mooij y col.¹⁰⁷, la cual recientemente proporcionó resultados alentadores en la adsorción de H₂ en grafito¹⁰³:

$$f(R_{ij}) = \left[1 - \exp\left(-c_{damp}(R_{ij}/R_0)^3\right) \right]^2 \quad (5.3)$$

R_0 es la suma de los radios atómicos de vdW¹⁰⁸. Para el término c_{damp} , utilizamos el valor de 3.54, sugerido por Wu and Yang¹⁰². El coeficiente atómico C_6 fue tomado del trabajo de Halgren¹⁰⁹ (2.8 y 19.1 hartrees \times bohr⁶ para el H y el C, respectivamente). El coeficiente diatómico H-C fue calculado de acuerdo con la regla de combinación de Slater-Kirkwood¹¹⁰.

$$C_6^{ij} = \frac{2C_6^i C_6^j \alpha_i \alpha_j}{\alpha_i^2 C_6^j + \alpha_j^2 C_6^i} \quad (5.4)$$

donde los coeficientes α son las polarizabilidades atómicas¹⁰⁹.

Cada punto de la curva de energía potencial $E(z)$ fue calculada como la siguiente diferencia de energías:

$$E(z) = E_{tot}(H / coroneno) - [E_{tot}(coroneno) + E_{tot}(H)] \quad (5.5)$$

La energía de adsorción E_a , corresponde al mínimo de la curva resultante, y se reporta aquí como un valor positivo.

5.2.3 Resultados y discusiones

Discutiremos primero la magnitud del error BSSE en la interacción hidrógeno-grafeno y el subsecuente efecto de la corrección CP.

La fisisorción del H en grafeno fue analizada previamente utilizando DFT puro, en combinación con modelos de clusters^{95,111} y con superceldas periódicas⁹⁶. Para la interacción H-coroneno, Sidis y col. calcularon una energía de adsorción sin corregir (E_a) de 74 meV para los sitios top y bridge, y de 67 meV para el sitio hollow, utilizando un conjunto de bases con polarización + doble $-\zeta$ (DZP) tipo Slater y el funcional PW91^{95,111}. Sin embargo, el valor de E_a cambia drásticamente a un valor aproximado de 8 meV utilizando un conjunto de bases con polarización + triple $-\zeta$ (TZP). De este modo, el cálculo de la energía de adsorción depende fuertemente de la calidad del conjunto de bases cuando el error BSSE no es corregido. Empleando un modelo periódico, el funcional PW91 y ondas planas (para los cuales el error BSSE es cero)⁹⁶, Sha y Jackson encontraron una región de fisisorción de H lejana a la superficie e independiente del sitio, cuyo valor de energía de adsorción es esencialmente el mismo (8 meV).

En la tabla 5.1, presentamos nuestros cálculos preliminares realizados solamente en el sitio hollow de coroneno, usando funciones tipo Pople de distintas calidades. A medida que el conjunto de bases se incrementa, la energía de adsorción con corrección CP tiende a un valor aproximado de 10.5 meV, el cual se alcanza con la base 6-311++G(d,3pd). Al mismo tiempo, la distancia entre el H y la superficie también alcanza un valor constante de 3.42 Å, aproximadamente. Además, hemos realizado un cálculo a punto fijo a $z = 3.42$ Å, pero utilizando la función ampliamente extendida de Dunning aug-cc-pVTZ, alcanzando un valor de E_a similar al obtenido con la corrección CP (10.2 meV).

Base ^(a)	Sin corrección		CP	
	z	E_a	z	E_a
6-31G ^(b)	3.36	12.4	4.00	5.2
6-31G(d,p) ^(c)	3.32	13.0	4.01	5.1
6-311++G(d,p) ^(d)	3.32	14.9	3.44	9.0
6-311++G(d,3pd) ^(d)	3.36	21.7	3.42	10.6
6-311++G(3df,3pd) ^(d)	3.42	15.2	3.43	10.4

Tabla 5.1. Energías de adsorción (en meV), con y sin corrección CP, para la fisisorción de H en grafeno sobre el sitio hollow, utilizando diferentes funciones de base tipo Pople a nivel DFT; z (en Å) es la distancia optimizada perpendicular a la superficie.

(a) Funciones bases utilizadas para el C y el H adsorbido.

(b) Se utilizó la función base 6-31G para los H de la molécula de coroneno.

(c) Se utilizó la función base 6-31G(d,p) para los H de la molécula de coroneno.

(d) Se utilizó la función base 6-311++G(d,p) para los H de la molécula de coroneno.

Por lo tanto, luego de realizar la corrección BSSE, o en el caso que BSSE sea cero debido al uso de funciones deslocalizadas (ondas planas), E_a parece tender a un valor entre 8 y 11 meV utilizando PW91. Sin embargo, estos valores son significativamente menores respecto a los experimentales obtenidos para fisisorción de H en una capa de grafeno, 39.2 ± 0.5 meV¹⁰⁵.

Utilizando el funcional RPBE y el conjunto de bases tipo Slater DZP, Bergeron y col.¹¹¹ obtuvieron un valor de E_a sin corrección CP de aproximadamente 46 meV, que está en relativo buen acuerdo con el valor experimental conseguido previamente. Como se mencionó antes, comparando las funciones DZP y TZP a nivel PW91, se encontró una diferencia notable en los valores de E_a (alrededor de 60 meV), debido al importante error BSSE que existe en el primero de los casos. De este modo, junto con la tendencia general que tiene el funcional RPBE de dar valores de E_a menores a los obtenidos con PW91, el valor razonable que se obtuvo a nivel RPBE/DZP parece ser el resultado de la compensación dos efectos

diferentes: la muy pobre descripción de la contribución de la dispersión por parte de DFT (que desestabiliza la interacción), la cual se compensa con la carencia de la corrección BSSE (que aumenta la magnitud de la diferencia de energías).

A partir de las tendencias obtenidas al variar el tamaño del conjunto de bases (Tabla 5.1), hemos elegido utilizar la base 6-311++G(d,3pd). En la Figura 5.2 se presentan los perfiles de energía potencial con corrección CP para los cálculos realizados en el sitio hollow con PW91, PW91-D y MP2. También reportamos los resultados obtenidos por Bonfanti y col.⁹⁸ con MP2/aug-cc-pVDZ, a modo de comparación.

Es claro que las curvas son bastante diferentes a nivel MP2, dependiendo del conjunto de bases elegido. Sin embargo, como se comentó anteriormente, la energía de adsorción aplicando PW91 alcanza el límite al utilizar 6-311++G(d,3pd), por lo que esos mismos perfiles energéticos son los esperados luego de la corrección BSSE con otros conjuntos de bases de calidad similar. Es interesante marcar que las diferentes tendencias relacionadas con el límite del conjunto de bases, comparando MP2 con DFT, también se han observado en otros sistemas^{112,113}. Por ejemplo, para dímeros de agua, la energía de interacción converge rápidamente a un cierto valor luego de aplicar CP en DFT, incluso utilizando un conjunto de bases relativamente pobre. Sin embargo, a nivel MP2, el hecho de enriquecer el conjunto de bases estabiliza continuamente la interacción, y el límite se obtiene sólo con la función ampliamente extendida aug-cc-pV5Z. El mismo comportamiento fue observado para las interacciones Xe-benceno y H₂-grafito^{114,115}.

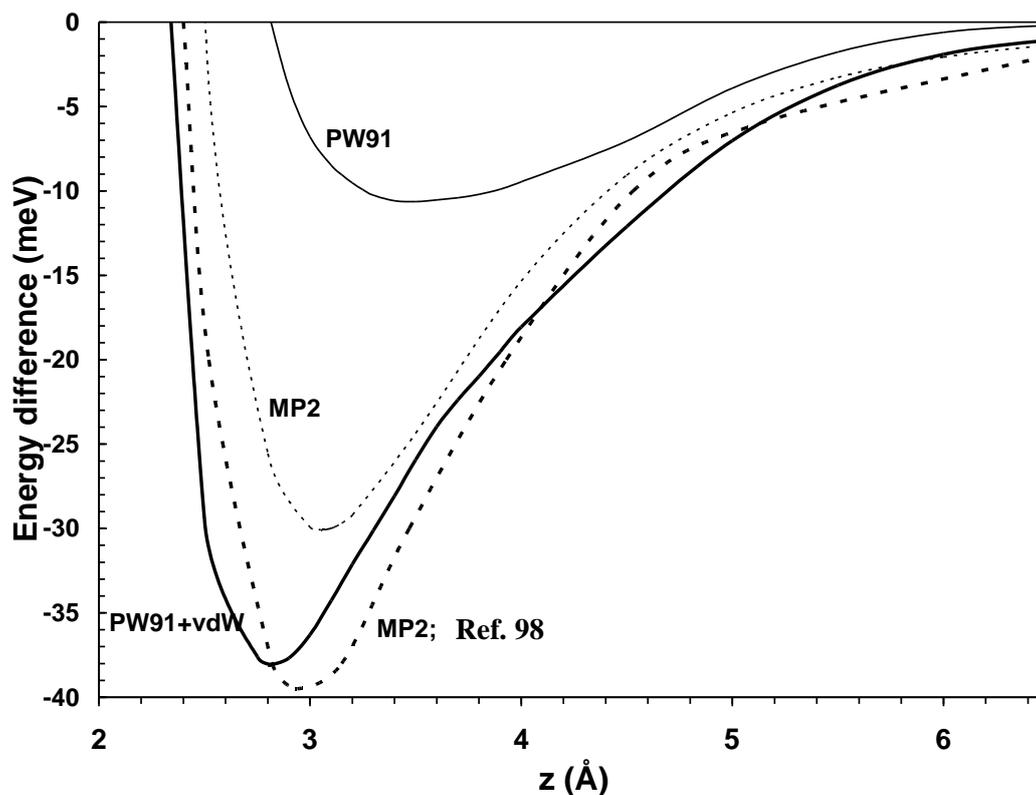


Figura 5.2. Variación de la energía de interacción como función de la distancia de H a la superficie de grafeno sobre el sitio hollow. Línea continua fina: resultados PW91. Línea punteada: resultados MP2 con funciones tipo Pople (ver texto). Línea continua ancha: resultados PW91-D. Línea discontinua: resultados MP2 de Bonfanti y col⁹⁸.

Por otro lado, la distancia H-superficie exageradamente larga obtenida a nivel PW91 es típica para DFT puro, en donde la energía de dispersión no está descrita apropiadamente. De hecho, el método DFT periódico da una distancia H-superficie de aproximadamente 4 Å⁹⁶, aún mayor que el valor que obtuvimos con nuestros cálculos, 3.4-3.7 Å, con PW91 puro (Tabla 5.2). Mientras que, a nivel PW91, los valores de E_a son prácticamente los mismos para todos los sitios de adsorción, la incorporación del término vdW acentúa las diferencias energéticas entre los sitios, resultando así hollow como el sitio de adsorción preferido, lo cual está de acuerdo con los resultados a nivel MP2/aug-cc-pVDZ (Tabla 5.2). Este es el resultado esperado, debido a que en el sitio hollow se deberían maximizar las interacciones por dispersión con los átomos de C del anillo. En efecto, los valores para la contribución por

dispersión (valores $-E_{\text{dis}}$ en la ec. (2)) encontrados son 32.1, 32.7 y 38.1 meV para top, bridge y hollow, respectivamente. Además, la inclusión del término vdW mejora el valor de z para el sitio hollow (2.81 Å), el cual es muy similar a aquél obtenido para el cálculo de mayor calidad (2.93 Å). El efecto de la componente de dispersión es más claro cuando se considera la distancia d entre el H y el C más cercano, como se muestra en la Tabla 5.2. En la misma tabla, también se presentan las diferencias entre las distancias obtenidas para el sitio hollow con respecto a las obtenidas para top y bridge (Δd). Este Δd es muy similar para PW91-D y MP2 de Bonfanti y col.⁹⁸ Incluso los resultados para MP2 utilizando funciones de Pople están en buen acuerdo.

	MP2 ^(a)			MP2 ^(b)			PW91 ^(b)			PW91-D ^(b)		
	z	d	Δd	z	d	Δd	z	d	Δd	z	d	Δd
TOP	3.07	3.07	0.19	3.16	3.16	0.23	3.73	3.73	-0.03	2.93	2.93	0.22
BRIDGE	3.03	3.11	0.15	3.14	3.22	0.17	3.65	3.72	-0.02	2.92	3.00	0.15
HOLLOW	2.93	3.26	0.00	3.08	3.39	0.00	3.42	3.70	0.00	2.81	3.15	0.00

Tabla 5.2. Parámetros geométricos optimizados con corrección CP (en Å) para la fisisorción de H en grafeno; z es la distancia optimizada perpendicular a la superficie; d es la distancia H-C más cercana; los valores Δd fueron calculados como $\Delta d = d(\text{hollow}) - d(\text{sitio})$.

(a) Cálculos MP2/aug-cc-pVDZ + funciones de enlace.

(b) Cálculos utilizando 6-311++G(d,3pd) para el C y el H adsorbido, y 6-311++G(d,p) para los H del coroneno realizados en este trabajo.

En la Tabla 5.3, se muestran las diferencias de energías de adsorción (ΔE_a) del sitio hollow con respecto a las obtenidas en los sitios top y bridge. Asumiendo que el mínimo local existe exactamente en estos sitios de simetría, el valor de ΔE_a se puede considerar como la barrera mínima de difusión. Estos resultados son muy similares para PW91-D y MP2, lo cual indica la extremadamente alta movilidad del átomo de H fisisorbido. Para MP2, usando el conjunto de bases tipo Pople, los valores relativos son un tanto menores.

El primer cálculo dedicado a la fisisorción de H en grafeno usando DFT-D fue realizado por Psofogiannakis y Froudakis⁹⁷, quienes utilizaron el funcional BP86-GGA, y la corrección de dispersión propuesta por Grimme^{116,117}. El cálculo DFT puro predice erróneamente el mínimo de adsorción en el sitio top. Pero la inclusión del componente de dispersión corrige el sitio de preferencia al hollow, con una energía de adsorción de 30.4 meV. En la Tabla 5.4 se comparan nuestros resultados con otros utilizando correcciones empíricas de vdW.

	MP2 ^(a)		MP2 ^(b)		PW91 ^(b)		PW91-D ^(b)	
	E_a	ΔE_a	E_a	ΔE_a	E_a	ΔE_a	E_a	ΔE_a
TOP	34.5	5.0	26.7	3.3	9.9	0.7	32.1	6.0
BRIDGE	35.5	4.0	27.2	2.8	10.3	0.3	32.7	5.4
HOLLOW	39.5	0.0	30.0	0.0	10.6	0.0	38.1	0.0

Tabla 5.3. Energías de adsorción (en meV) con la corrección CP para la fisisorción de H en grafeno. Los valores ΔE_a fueron calculados como $\Delta E_a = E_a(\text{hollow}) - E_a(\text{sitio})$.

(a) Cálculos MP2/aug-cc-pVDZ + funciones de enlace6.

(b) Cálculos utilizando 6-311++G(d,3pd) para el C y el H adsorbido, y 6-311++G(d,p) para los H del coroneno, realizados en este trabajo.

	d (Å)	E _a (meV)
Presente cálculo	2.81	38.1
BP86-D ^(a)	---	30.4
PBE-D ^(b)	~3	43
PBE-D ^(c)	2.92	37

Tabla 5.4. Comparación con otros resultados usando correcciones empíricas de vdW.

(a) Ref. 97. Usando un método periódico y la parametrización de Grimme^{116,117}.

(b) Ref. 118, usando circumcoroneno y la parametrización de Grimme¹¹⁹.

(c) Ref. 120, usando coroneno y la función de damping propuesta por Elstner y col.¹²¹, similar a la Ecuación 5.3 pero con diferentes exponentes.

Se realizó posteriormente un estudio adicional para determinar la influencia del tamaño del cluster para representar al grafeno, y la influencia de una segunda capa para representar a una superficie de grafito. Con este propósito, se realizaron cálculos para la adsorción de H sobre el sitio hollow a nivel PW91-D en la molécula de circumcoroneno (C₅₄H₁₈), la cual se obtiene mediante el aumento simétrico de la molécula de coroneno. En este caso, se encontró un valor de E_a de 39.9 meV, con una distancia z de 2.78 Å. En este caso, la contribución del término de vdW (Ecuación 5.2) resultó ser de 41.5 meV. Luego, se ensayó el posible efecto del agregado de una segunda capa de grafeno, un modelo relativamente simple para representar una superficie de grafito. Consideramos dos moléculas de coroneno superpuestas, y separadas por una distancia entre capas de 3.35 Å (grafito bulk). Los resultados fueron muy similares: E_a = 39.2 meV, z = 2.79 Å, con una contribución de vdW de 40.5 meV.

5.3 Conclusiones

En el estudio de la fisisorción de H en grafeno, la incorporación de un término de dispersión en la aproximación DFT lleva a una importante mejora en las distancias, energías de fisisorción y barreras mínimas de difusión, en comparación con métodos que reproducen correctamente las interacciones de vdW.

La descripción de estas interacciones débiles a nivel MP2 a menudo presenta serios problemas de convergencia¹¹¹. Por lo tanto, la aproximación DFT-D puede ser una poderosa herramienta alternativa para el estudio de procesos de difusión o de reacciones químicas de especies fisisorbidas.

CAPÍTULO 6

Estudio DFT de la adsorción e inserción de un átomo de Al en grafeno

6.1 Introducción

El decorado de sistemas de carbono sp^2 , incluyendo grafeno y CNTs, con nanopartículas metálicas es un tema de gran interés básico y tecnológico debido a que combinan las propiedades mecánicas y electrónicas tan particulares de las estructuras gráficas con las propiedades químicas de nanoclusters metálicos que exponen átomos muy reactivos¹²².

Estos sistemas han sido propuestos como parte de sensores de gas basados en transistores FET (*Field Emission Transistors*), usando CNTs decorados con Pd y Al¹²³. Por otra parte, se han estudiado sistemas formados por pequeñas partículas de metales de transición depositadas en grafito para el almacenaje de hidrógeno por difusión de H atómico¹²⁴. También se han propuesto a las nanopartículas de Al como catalizadores para algunos importantes procesos tecnológicos, como el crecimiento epitaxial de Si¹²⁵, y la producción de polímeros biodegradables¹²⁶.

Se han publicado una gran cantidad de trabajos teóricos sobre la interacción de átomos, agregados metálicos y moléculas tanto con CNTs como con grafeno. La adsorción de moléculas pequeñas, como el CO en grafeno dopado con Al, ha sido estudiada en relación con las propiedades de transporte de electrones del grafeno¹²⁷⁻¹³¹. Por otro lado, también se han investigado las propiedades del grafeno con defectos dopado con Al¹³²⁻¹³⁴. Además, se ha estudiado en forma teórica la adsorción de CNTs dopados con aluminio¹³⁵. Todos estos

cálculos fueron realizados utilizando DFT, utilizando como funcional de correlación e intercambio ya sea la aproximación LDA como la aproximación GGA.

La interacción de átomos de Al con el grafeno perfecto fue estudiada como referencia para otros sistemas metálicos, como aquellos compuestos por elementos metálicos alcalinos y de transición¹³⁶. Para estos cálculos, también se utilizó DFT y la aproximación GGA, teniendo en cuenta que normalmente GGA sobrestima la distancia Al-C, y subestima la energía de enlace del Al. Como una alternativa, se se ha utilizado la aproximación LDA, con el objeto de conseguir distancias interatómicas más confiables entre el adátomo y el sustrato¹³⁷. El formalismo DFT y las aproximación GGA han sido ampliamente utilizadas para estudiar la adsorción de metales de transición en grafeno¹³⁸.

El objetivo principal de este capítulo es analizar la interacción Al-grafeno desde un punto de vista formal, considerando el funcional híbrido B3LYP, poco utilizado en sistemas metal/grafeno, y comparar los resultados obtenidos con los de la aproximación GGA, ambos para la adsorción de Al tanto en grafeno perfecto como en grafeno con defectos (monovacancias y divacancias de C). Para esto, se realizó un cálculo de orbitales moleculares con un conjunto de bases locales, lo cual nos permite realizar un análisis del papel que juega la localización del spin del electrón y la transferencia de carga.

6.2 Metodología teórica

Los cálculos presentes están basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), y fueron implementados mediante el paquete Gaussian 03¹³⁹, empleando un conjunto de bases atómicas gaussianas y la aproximación del modelo de clusters. Para estudiar la adsorción de un átomo de Al en una hoja regular de grafeno, se utilizó un modelo de superficie que consistió en una unidad central C₆ hexagonal, rodeado por dos series de anillos consecutivos formados por unidades hexagonales C₆, y saturada con átomos de H. La

estructura resultante fue la de la molécula de circumcoroneno ($C_{54}H_{18}$). En el caso de la adsorción de Al sobre una monovacancia y una divacancia de carbono del grafeno, se utilizó cuatro unidades centrales C_6 , rodeadas por una serie de anillos de unidades C_6 , también saturadas con átomos de H. La estructura resultante es la molécula de circumpireno, pero sin el átomo central de C ($C_{41}H_{16}$) para el caso del grafeno con la monovacancia, y sin los dos átomos centrales de C para la divacancia ($C_{40}H_{16}$). Anteriormente se han utilizado clusters de tamaño similares para representar la superficie del grafeno¹⁴⁰. En el caso de adsorción en sitios regulares del grafeno, se utilizó el conjunto de bases gaussianas 6-311++G**, tanto para el átomo de Al como para los C cercanos, mientras que para el resto de los átomos se utilizó el conjunto 3-21G. En el caso de adsorción sobre la monovacancia, se utilizó el conjunto de bases gaussianas 6-31++G** para todos los átomos del cluster. En el caso de adsorción sobre la divacancia, se utilizó el conjunto de bases 6-31++G** tanto para el átomo de Al como para los C cercanos, mientras que para el resto de los átomos se utilizó el conjunto 3-21G.

Los cálculos fueron efectuados aplicando el funcional de correlación e intercambio Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), a nivel de spin no restringido¹⁴¹. Como se indicó anteriormente, se llevaron a cabo cálculos comparativos empleando el funcional híbrido B3LYP¹⁴². Se realizaron, además, cálculos complementarios para el caso de adsorción en los sitios regulares del grafeno a nivel MP2¹⁴³, dado que este método reproduce correctamente las interacciones de van der Waals, que, como veremos a continuación, son importantes en la descripción del sistema Al/grafeno sin vacancias. La distancia Al-grafeno (tomada en forma normal a la hoja de grafeno) y las coordenadas correspondientes a los átomos de C cercanos al Al fueron optimizadas para obtener el mínimo de la superficie de energía potencial (PES). Los átomos de C optimizados fueron aquellos más próximos al sitio de adsorción, es decir, seis para hollow y bridge, y cuatro para top, en el caso de la superficie perfecta, doce para la

superficie que contiene la monovacancia y catorce para la que contiene la divacancia. En el caso de los cálculos MP2, se optimizó solamente la coordenada normal al Al. Las energías de adsorción E_{ads} fueron determinadas de acuerdo a la ecuación:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{Al/substrato}} - E_{\text{Al}} - E_{\text{substrato}} \quad (6.1)$$

donde $E_{\text{Al/substrato}}$, E_{Al} y $E_{\text{substrato}}$ corresponden a las energías totales del Al/sustrato, del Al aislado y del sustrato, respectivamente. Los valores de energía de adsorción fueron corregidos a través del error de superposición de bases (BSSE), usando la corrección de counter-poise (CP)¹⁴⁴.

6.3 Adsorción de Al sobre una superficie regular de grafeno

Se estudió la adsorción de un átomo de Al en los tres sitios de alta simetría de una hoja de grafeno: top (T), bridge (B) y hollow (H). En la Figura 6.1, se esquematizan dichos sitios en el modelo de superficie utilizado. Los valores de energía de adsorción E_{ads} y la distancia Al-C se resumen en la Tabla 6.1. En la Tabla 6.2, se resumen los resultados de trabajos previos^{136,137,145,146}. El átomo adsorbido, visto como defecto, puede ser el origen de magnetismo en el sistema como se ha observado para la adsorción de B, C o N. En nuestros cálculos para el sistema Al/grafeno, el estado doblete resultó ser más estable energéticamente que el cuadruplete, lo cual implica que existe magnetismo y que es debido al electrón desapareado del átomo de Al débilmente adsorbido.

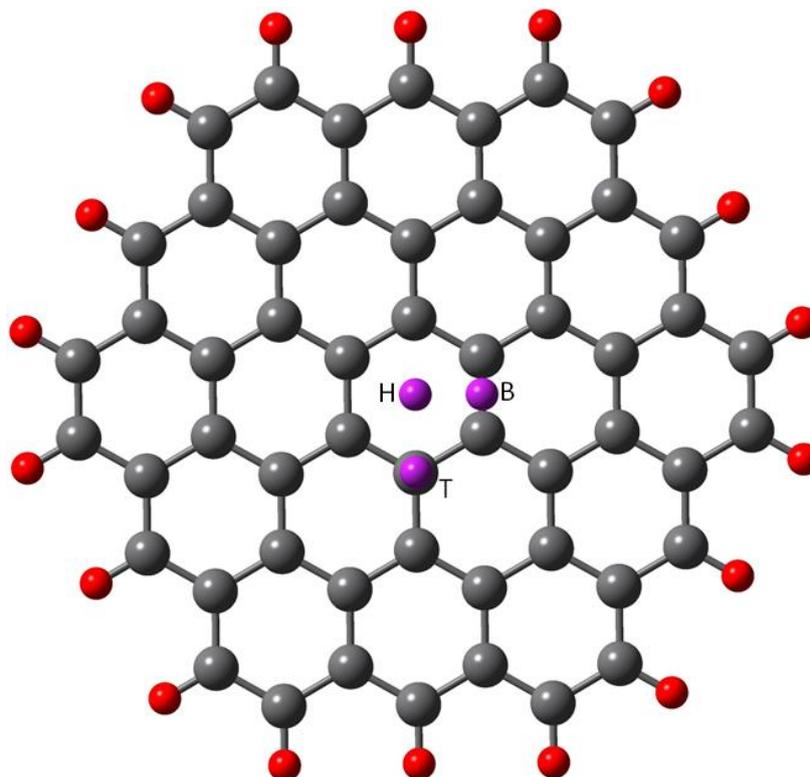


Figura 6.1. Geometrías correspondientes al aluminio en los sitios de alta simetría del grafeno.

	$E_{\text{ads}} [\text{eV}]$ T/B/H ^(a) (b)	$d_{\text{Al-C}} [\text{Å}]$ T/B/H ^(c)	$d_{\text{C-C}}/d_{\text{C-C}}/d_{\text{C-C}} [\text{Å}]$ T/B/H ^(c) (d)	$h_{\text{Al}} [\text{Å}]$ T/B/H	$h_{\text{C}} [\text{Å}]$ T/B/H ^(e)
PBE	-0.53 / -0.54 / -0.55 (-0.28 / -0.36 / -0.36)	2.29 / 2.39 / 2.57	1.43 / 1.44 / 1.42 (0.01 / 0.02 / 0.01)	2.29 / 2.30 / 2.14	-0.01 / 0.02 / -0.01
B3LYP	-0.10 / -0.07 / -0.05 (0.14 / 0.10 / 0.13)	2.34 / 2.44 / 2.62	1.43 / 1.44 / 1.42 (0.01 / 0.02 / 0.01)	2.36 / 2.36 / 2.19	0.02 / 0.04 / -0.01
MP2^(e)	0.94 / NE / 0.25 (1.43 / NE / 0.86)	2.16 / --- / 2.50	---	2.16 / --- / 2.06	---
	-0.58 / -0.51 / -0.57 (-0.22 / -0.23 / -0.22)	2.92 / 3.02 / 3.27	---	2.92 / 2.93 / 2.94	---

 Tabla 6.1. Energías de adsorción (E_{ads}) y parámetros geométricos para la adsorción de Al en grafeno regular. Valores calculados en esta tesis.

(a) NE: no enlazante.

(b) Entre paréntesis: Valores de E_{ads} con corrección BSSE.

(c) C: átomo de C vecino más cercano al Al; C': átomo de C segundo vecino más cercano al Al.

(d) Entre paréntesis: cambio en la distancia C-C con respecto al valor para el grafeno puro.

(e) La existencia de dos conjuntos de resultados para MP2 es debido a que el método predice dos mínimos, uno cercano a la superficie, y otro alejado de la misma (ver texto).

	E_{ads} [eV] T/B/H ^(a)	$d_{\text{Al-C}}$ [Å] T/B/H ^(b)	h_{Al} [Å] T/B/H ^(b)	h_{C} [Å] T/B/H ^(b)
PBE Planewaves, Periodic ¹³⁶	-0.91 / -0.93 / -1.04	2.24 / 2.33 / 2.56	2.22 / 2.22 / 2.13	0.02 / 0.01 / 0.01
LDA Planewaves, Periodic ¹³⁷	-0.88 / -0.90 / -0.79	2.40 / 2.47 / 2.65	2.40 / 2.35 / 2.23	----
LDA Planewaves, Periodic ¹⁴⁵	--- / --- / -1.62	--- / --- / 2.04	----	----
SCF Gaussian basis set C₅₂H₁₈ cluster ¹⁴⁶	NE / --- / ---	--- / --- / ---	----	----

Tabla 6.2. Energías de adsorción (E_{ads}) y parámetros geométricos para la adsorción de Al en grafeno regular. Valores previamente reportados.

(a) NE: no enlazante.

(b) C: átomo de C vecino más cercano al Al; C': átomo de C segundo vecino más cercano al Al; C'': át. de C tercer vecino más cercano al Al.

En la Tabla 6.1 observamos que, a nivel PBE el signo de la energía de adsorción corresponde a un proceso exotérmico; es decir, la energía para el sistema Al/grafeno es mayor (en magnitud) que la energía total del átomo de Al aislado y del cluster. La magnitud de esta energía corresponde a una quimisorción débil. La diferencia entre los valores de E_{ads} correspondientes a dos diferentes sitios de adsorción, que puede ser interpretada como la mínima barrera para la migración del Al sobre la superficie del grafeno, es de aproximadamente 0.1 eV. Los valores de E_{ads} obtenidos en el presente trabajo son considerablemente menores en magnitud que aquellos obtenidos utilizando un modelo periódico y un conjunto de bases de ondas planas, cuyas E_{ads} van entre -0.9 y -1.0 eV (Tabla 6.2)¹³⁶. No obstante, la energía de migración es muy similar (0.13 eV). Las distancias Al-C (2.3-2.6 Å) son entre 0.1 y 0.4 Å mayores que la suma de los radios covalentes del Al y el C (1.73 Å + 0.77 Å = 2.20 Å), y que la distancia Al-C en el trimetilaluminio (1.97-2.14 Å), lo cual sugiere la formación de un enlace químico débil entre el adsorbato y el sustrato. Las distancias Al-C de la Tabla 6.1 también son muy cercanas a las obtenidas con un modelo

periódico y un conjunto de bases de ondas planas citado previamente (0.05, 0.06 y 0.01 Å mayores para los sitios top, bridge y hollow, respectivamente)¹³⁶.

Por otro lado, en la Tabla 6.1 se puede observar que, a nivel B3LYP y luego de la corrección del error BSSE el signo de las energías de adsorción corresponde a un proceso endotérmico. Las distancias Al-C son 0.05 Å mayores a las calculadas con PBE. En la literatura no han sido reportados otros valores utilizando este funcional híbrido para el sistema Al/grafeno o Al/grafito. A grandes distancias (~ 3-4 Å) no se ha encontrado un mínimo de energía definido alejado de la superficie, debido a que en esta situación el método DFT no tiene en cuenta de manera correcta las fuerzas dispersivas.

Un tema a considerar es la importancia de los efectos de correlación, no tenidos en cuenta en el formalismo DFT. Para este propósito se realizó una serie de cálculos MP2 utilizando la combinación de bases 6-311++(d,3pd)/3-21G. Los resultados de la Tabla 6.1 muestran que la adsorción es endotérmica en los sitios top y hollow, mientras que en el sitio bridge es no enlazante, debido a una importante repulsión a distancias cortas Al-grafeno. El mínimo local se encuentra relativamente cercano a la superficie (2.1-2.5 Å). Además, se encontró un mínimo de energía más alejado a la superficie a una distancia Al-C de aproximadamente 3 Å, con un valor de E_{ads} de aproximadamente -0.2 eV. Este mínimo corresponde a un típico estado fisisorbido. Resultados obtenidos previamente a nivel HF y utilizando un cluster de similar tamaño ($\text{C}_{52}\text{H}_{18}$) con la noción de “estados preparados”, han mostrado que un átomo de Al no se adsorbe en grafeno. Otros resultados obtenidos con HF y MP2, utilizando un cluster de menor tamaño y con carga negativa ($\text{C}_{13}\text{H}_9^-$), muestran el mismo comportamiento¹⁴⁶.

Otra comparación posible es con los resultados obtenidos utilizando la aproximación periódica LDA y ondas planas¹³⁷. Los valores de E_{ads} están en el rango de -0.80 a -0.90 eV. Las distancias Al-C son similares a las obtenidas con el funcional PBE (2.4-2.6 Å) con el

sitio bridge como el preferido. En otra serie de cálculos también realizados con LDA para diferentes tipos de átomos adsorbidos sobre grafeno, se muestra que el sitio más favorable para Al/grafeno es el top, con un valor de E_{ads} relativamente grande (-1.6 eV), y una distancia Al-C relativamente corta de $(2.04 \text{ \AA})^{145}$. Desde el punto de vista experimental, existen imágenes STM para el átomo de Al y clusters de HOPG (grafito pirolítico altamente orientado) que indican que el sitio hollow no sería el más favorecido^{147,148}.

En la Tabla 6.1 también se resumieron las distancias carbono-carbono entre los átomos de C ubicados como primeros vecinos (C) al átomo de Al para los sitios bridge y hollow, y las distancias entre los átomos de C ubicados como primer y segundo vecino (C') para el sitio top. En general, se puede observar para todas estas distancias un estiramiento de aproximadamente 0.01-0.02 Å. Estas modificaciones están acompañadas por un pequeño o despreciable elevamiento de la superficie del grafeno. Este efecto es más relevante para el sitio bridge, donde la coordenada z de los átomos de C aumenta 0.02 Å para PBE, y 0.04 Å para B3LYP.

Como el átomo de C tiene un potencial de ionización mucho mayor al del átomo de Al (11.29 vs. 5.99 eV), es de esperar una transferencia de carga entre el Al y el grafeno. En la Tabla 6.3 se resumen las cargas calculadas utilizando el método NBO (Natural Bond Orbital) para el Al y sus vecinos más cercanos. Cabe destacar que, en efecto, una importante transferencia de carga electrónica ocurre desde el Al hacia la superficie del grafeno, alcanzando un valor de 0.7-0.8e, tanto con PBE como con B3LYP. Esta polarización en la carga del enlace Al-C ha sido evidenciada en cálculos DFT previos, realizados a nivel PBE, con un modelo periódico y bases de ondas planas, con respecto a la distribución de carga electrónica espacial y el momento dipolar formado¹³⁶.

	Q T/B/H	SD T/B/H
PBE	Al: 0.72 / 0.71 / 0.82 C: -0.23 / -0.20 / -0.10	Al: 0.14 / 0.16 / -0.01 C: 0.04 / 0.06 / 0.03
B3LYP	Al: 0.68 / 0.68 / 0.83 C: -0.21 / -0.19 / -0.09	Al: 0.21 / 0.21 / -0.01 C: 0.04 / 0.07 / 0.04

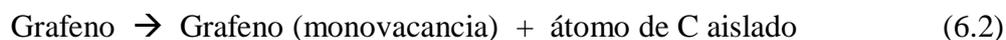
Tabla 6.3. Cargas NBO (Q) y densidad de spin (SD) para la adsorción de Al en grafeno regular.

En la Tabla 6.3, también se resumen las densidades de spin atómicas calculadas mediante la población de spines α - y β - obtenida con el método NBO. Se puede observar que sobre el átomo de Al y los átomos de C vecinos reside una fracción de hasta 0.22 (PBE) y 0.28 (B3LYP) del spin total correspondiente a la configuración doblete, lo cual indica que el spin se ha, en gran parte, deslocalizado. Este resultado está en acuerdo con lo comentado anteriormente referido a la transferencia de carga electrónica desde el Al hacia el grafeno.

Los resultados de esta sección sugieren que a distancias pequeñas de Al-C se produce una importante repulsión que supera la interacción iónica atractiva presente debido a la transferencia de carga desde el Al hacia el C. En virtud de los resultados obtenidos con MP2, el funcional B3LYP parece ser más apropiado que el PBE para describir este efecto. Por otro lado, a grandes distancias, y debido a las fuerzas de dispersión sólo tenidas en cuenta apropiadamente con MP2, y en donde la transferencia electrónica es despreciable, se produce otro mínimo en la PES.

6.4 Adsorción de Al en grafeno con una monovacancia

El proceso para generar una monovacancia ha sido analizado de acuerdo al siguiente mecanismo:



donde el balance total de energía se define como E_{defecto} . Esta energía puede ser calculada considerando dos contribuciones:

$$E_{\text{defecto}} = E_{\text{extracción}} + E_{\text{relajación}} \quad (6.3)$$

donde $E_{\text{extracción}}$ corresponde a la extracción de un átomo de C, manteniendo fijas las posiciones de los átomos de la red del grafeno, y $E_{\text{relajación}}$ corresponde a la relajación geométrica de este último sistema donde se produjo la vacancia de C. Tomando en cuenta la posibilidad de que se pueda inducir magnetismo, se consideraron los estados singlete y triplete. Los resultados muestran que el estado más favorable es el triplete, es decir, con dos electrones desapareados.

En la Tabla 6.4 se muestran los valores para $E_{\text{extracción}}$, $E_{\text{relajación}}$ y E_{defecto} , junto con los parámetros geométricos principales, para ambos funcionales de correlación e intercambio. Cabe destacar la relativa menor relevancia de los valores de $E_{\text{relajación}}$ en comparación con los de $E_{\text{extracción}}$. También se puede ver que, en general, tanto el funcional PBE como el B3LYP dan valores similares tanto en energías como en los parámetros geométricos. No se han podido realizar comparaciones con otros resultados reportados, debido a que éstos utilizan distintas definiciones para la energía de formación de vacancia, donde se aplican parámetros válidos sólo para métodos periódicos. La estructura relajada obtenida para la estructura con vacancia corresponde a un polígono con 12 lados, con tres ángulos cóncavos C-C-C apuntando hacia el defecto central y nueve ángulos convexos C-C-C, y además con la vacancia mostrando simetría C_{2v} . Las distancias C-C de los enlaces que describen los ángulos cóncavos (por ejemplo, C1-C2 y C1-C10) se acortan en 0.02 \AA , mientras que aquellos que corresponden a los enlaces C-C más externos sufren un muy ligero acortamiento (0.04 \AA), en comparación con el grafeno regular. Los ángulos cóncavos C-C-C se cierran

cerca de 6° . Por otro lado, los ángulos convexos se modifican en $\pm 2.5^\circ$, dependiendo de su posición alrededor de la vacancia.

Con respecto al magnetismo inducido, en la Figura 6.2 se reportan los valores de densidad de spin correspondiente a los átomos de C que rodean la vacancia, en donde se destaca la localización del spin en uno de ellos, el cual exhibe un valor relativamente alto. Estos resultados están en buen acuerdo con cálculos previos realizados con métodos periódicos y ondas planas, los cuales indican un momento magnético localizado por el defecto de entre 0.45 hasta $1.14 \mu_B$ para el caso de la monovacancia¹³²⁻¹³⁴.

	$E_{\text{extrac.}} [\text{eV}]$	$E_{\text{relaj.}} [\text{eV}]$	$E_{\text{def.}} [\text{eV}]$	$d_{\text{C-C}} [\text{Å}]^{(a)(b)}$	Cóncavo $\angle \text{C-C-C} [^\circ]^{(a)(c)}$	Convexo $\angle \text{C-C-C} [^\circ]^{(a)(d)}$
PBE	16.07	-0.37	15.70	C1-C2: 1.38 (-0.04) C2-C3: 1.42 (0.00)	C2-C1-C12: 234.8 (-5.5)	C1-C2-C3: 122.1 (2.5) C2-C3-C4: 117.5 (-2.7)
B3LYP	15.90	-0.41	15.48	C1-C2: 1.38 (-0.05) C2-C3: 1.42 (0.00)	C2-C1-C12: 233.9 (-6.4)	C1-C2-C3: 122.4 (2.8) C2-C3-C4: 117.8 (-2.4)

Tabla 6.4. Parámetros energéticos y geométricos para la monovacancia de C.

(a) Los átomos de C están considerados como se indica en la Figura 6.2.

(b) Entre paréntesis: cambio en la distancia C-C con respecto al grafeno regular.

(c) Entre paréntesis: cambio en el ángulo cóncavo C-C-C con respecto al grafeno regular.

(d) Entre paréntesis: cambio en el ángulo convexo C-C-C con respecto al grafeno regular.

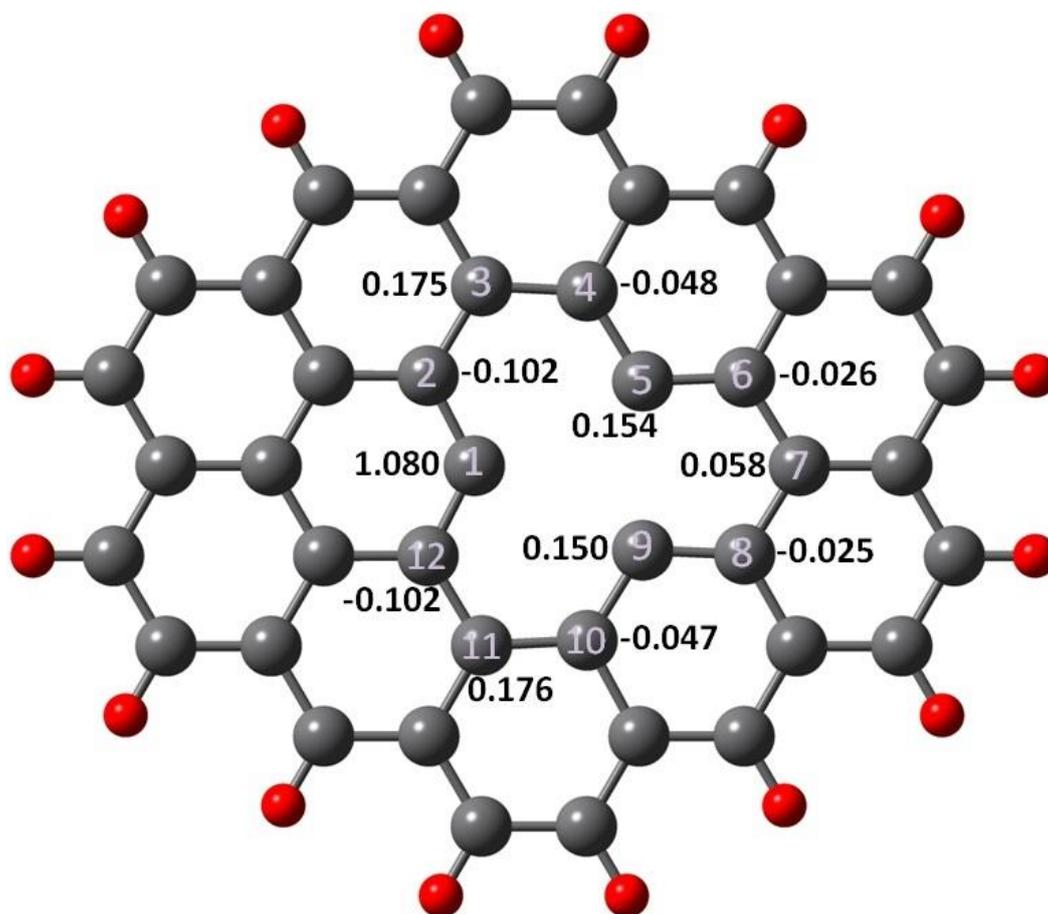


Figura 6.2. Distribución de la polarización de spin correspondiente a los átomos de C para la monovacancia de grafeno (funcional B3LYP, análisis NBO).

La inserción de un átomo de Al en la hoja de grafeno puede ser descrita como el proceso de adsorción de dicho átomo en una monovacancia, siguiendo el siguiente proceso de sustitución:



donde el balance total de energía se define como $E_{\text{reacción}}$. Esta energía puede ser calculada considerando las contribuciones:

$$E_{\text{reacción}} = E_{\text{defecto}} + E_{\text{ads}} \quad (6.5)$$

donde E_{ads} corresponde a la adsorción definida anteriormente. En los cálculos para el sistema Al/grafeno (monovacancia), el estado más favorecido es el doblete, lo que indica que el electrón desapareado del átomo aislado de Al se acopla con uno de los dos electrones del grafeno con la monovacancia, dejando el otro disperso sobre el sustrato.

En la Tabla 6.5, se reportan los valores para E_{ads} y $E_{\text{reacción}}$ de un átomo de Al en una monovacancia de grafeno, para ambos funcionales de correlación e intercambio. También se resumen los principales parámetros geométricos no angulares (se realizó un promedio en caso de estar involucrado más de un valor), mientras que los angulares se informan en la Tabla 6.6. En la Figura 6.3, se esquematiza el modelo superficial que utilizamos para el sistema Al/grafeno (vacancia). Se observa que, en general, ambos funcionales dan valores similares para estas dos energías y las distancias Al-C. La magnitud de los valores de energía de adsorción, de entre 4.5 y 4.6 eV, indica una importante interacción quimisorbtiva, en concordancia con las distancias Al-C calculadas, de entre 1.84 y 1.87 Å, las cuales son 0.3 Å más cortas que la suma de los radios covalentes del Al y el C, y entre 0.1 y 0.3 Å más cortas que la distancia Al-C en el trimetilaluminio. Además de la configuración esquematizada en la Figura 6.3, también se obtuvo otra geometría, en la cual el átomo de Al está ubicado en el mismo plano que el grafeno, con una distancia Al-C de 1.68 Å, y una E_{ads} de -1.87 eV, ambos datos correspondientes al funcional PBE. Un trabajo previo basado en el mismo funcional, pero utilizando una aproximación periódica y un conjunto de bases locales, reportó una geometría similar¹²⁸. Realizando el análisis de frecuencias en estas dos geometrías obtenidas, y utilizando el funcional PBE, encontramos que la que corresponde al valor de alrededor de -4.5 eV (reportado en la Tabla 6.5) efectivamente corresponde a un mínimo, mientras que aquella con el átomo de Al en el mismo plano del grafeno corresponde en realidad a un punto de ensilladura de la curva de energía potencial superficial. Se trata por lo

tanto, de una barrera de activación (de alrededor de 2.6 eV) entre el mínimo mencionado y otro mínimo equivalente ubicado al otro lado de la lámina de grafeno. También, obtuvimos un resultado similar con el funcional B3LYP. Con respecto al trabajo anteriormente mencionado (realizado utilizando el funcional PBE, la aproximación periódica y ondas planas), los autores obtuvieron una distancia Al-C muy similar a nuestro resultado (1.85 Å vs. 1.863 Å)¹²⁷. No hay valores de E_{ads} reportados en la literatura con los cuales comparar nuestros resultados, no obstante, el valor de $E_{\text{reacción}}$ calculado en la referencia¹⁴⁹, en donde se utilizó el funcional PBE, la aproximación periódica y un conjunto de bases gaussianas, es aproximadamente 1 eV menor que el obtenido en nuestro trabajo (10.06 eV vs. 11.05 eV). Por otro lado, la distancia Al-C es muy similar (1.86 Å vs. 1.863 Å).

Se produce una distorsión muy importante en la geometría del grafeno, como se puede apreciar en la vista lateral de la Figura 6.3, y en las Tablas 6.5 y 6.6. En efecto, se ocasiona un importante levantamiento en la superficie de aproximadamente 0.6-0.7 Å, acompañado por un estiramiento del enlace C-C' de 0.02-0.03 Å y 0.03-0.04 Å, para PBE y B3LYP, respectivamente, en comparación con la superficie del grafeno libre de defectos. Además, se produce una apertura de 3.0-3.5° en los ángulos cóncavos, mientras que el ángulo diedro formado entre el Al y el plano que contiene los ángulos cóncavos está entre 173 y 177°, lo que indica una distorsión de 3-7° en relación a la hibridización sp^2 .

	E_{ads} [eV]	$E_{\text{reac.}}$ [eV]	$d_{\text{Al-C}}$ [Å] ^(a)	$d_{\text{C-C'}}$ [Å] ^{(a) (b)}	h_{Al} [Å]	h_{C} [Å] ^(a)
PBE	-4.63	11.07	1.86	1.40 (0.02)	1.64	0.68
B3LYP	-4.53	10.96	1.84	1.41 (0.03)	1.55	0.65
PBE Ondas planas, Slabs ¹²⁷	---	---	1.85	---	---	---
PBE Gaussian, Slabs ¹⁴⁹	---	10.06	1.86	---	---	---

Tabla 6.5. Parámetros energéticos y geométricos para la adsorción de Al en grafeno con monovacancia. Valores calculados y previamente reportados.

(a) C: átomo de C vecino más cercano al Al; C': átomo de C segundo vecino más cercano al Al.

(b) Entre paréntesis: cambio en la distancia C-C con respecto al grafeno (monovacancia) puro.

	Cóncavo $\angle\text{C-C-C}$ [°] ^{(a) (b)}	Diedro $\angle\text{Al-C-C-C}$ [°] ^(a)
PBE	C2-C1-C12: 238.2 (3.4)	Al-C2-C1-C12: 173.6
	C4-C5-C6: 238.1 (3.3)	Al-C4-C5-C6: 178.4
	C8-C9-C10: 238.1 (3.3)	Al-C8-C9-C10: 178.4
B3LYP	C2-C1-C12: 237.2 (3.3)	Al-C2-C1-C12: 173.3
	C4-C5-C6: 237.0 (3.1)	Al-C4-C5-C6: 177.4
	C8-C9-C10: 237.0 (3.1)	Al-C8-C9-C10: 177.4

Tabla 6.6. Otros parámetros geométricos para la adsorción de Al en grafeno con monovacancia.

(a) Los átomos de C están considerados como se indica en la Figura 6.2.

(b) Entre paréntesis: cambio en el ángulo cóncavo C-C-C con respecto al grafeno (monovacancia) puro.

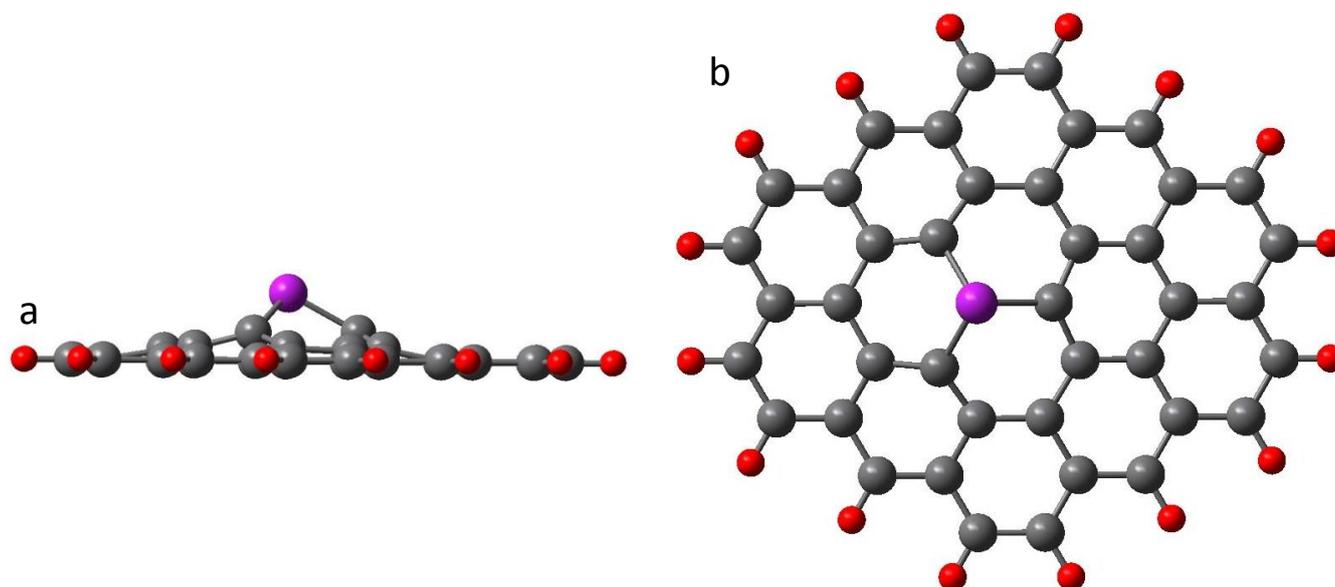


Figura 6.3. Modelo superficial utilizado para el sistema Al/grafeno (monovacancia).

a) Vista lateral. b) Vista superior.

La magnitud de los valores de la E_{ads} para la adsorción de Al en una vacancia son notablemente mayores a los obtenidos en grafeno regular, lo cual indica una importante interacción química. Para estudiar la naturaleza de esta interacción, se realizó un análisis de transferencia de carga NBO. En la Tabla 6.7, se resumen los principales. Se puede observar una relevante transferencia electrónica producida entre el Al y los tres C vecinos de alrededor de 0.8 e con respecto al grafeno sin defectos. Con respecto a la localización del spin, aproximadamente 0.45 del total de la densidad de spin correspondiente a la configuración doblete se ubica sobre el Al y sus primeros vecinos. Comparando este resultado con la fracción obtenida para la superficie regular (0.20-0.27), se puede observar que el spin está más localizado en el caso de la adsorción en la vacancia. En la Figura 6.4b se puede observar la distribución espacial de la densidad de spin alrededor de los átomos recién mencionados, en comparación con la distribución espacial de la densidad de spin para el grafeno con una

vacancia (Figura 6.4a). Se ve que esta última distribución de spin está en acuerdo cualitativo con los valores de SD mostrados en la Figura 6.2.

Teniendo en cuenta el análisis cuantitativo y cualitativo realizado, podemos inferir que, a diferencia con los resultados para la adsorción de Al en grafeno regular, la inserción de un átomo de Al en una vacancia de grafeno se describe de manera muy similar tanto para el funcional PBE como para el B3LYP.

	$Q^{(a)}$	$\Delta Q^{(a)(b)}$	$SD^{(a)}$
PBE	Al: 1.43 C: -0.41 / -0.48 / -0.48	Al: 1.43 C: -0.61 / -0.60 / -0.65 ^(c)	Al: 0.18 C: 0.23 / -0.02 / -0.02 ^(c)
B3LYP	Al: 1.56 C: -0.44 / -0.51 / -0.51	Al: 1.56 C: -0.66 / -0.63 / -0.69 ^(c)	Al: 0.19 C: 0.20 / -0.02 / -0.02 ^(c)

Tabla 6.7. Cargas NBO (Q), cambios en la carga NBO (ΔQ) y densidad de spin (SD) para la adsorción de Al en grafeno con monovacancia.

(a) C: átomo de C vecino más cercano al Al

(b) Cambios con respecto al grafeno (monovacancia) puro.

(c) Valores correspondientes a los carbonos C1/C5/C9, los cuales están considerados como se indica en la Figura 6.2.

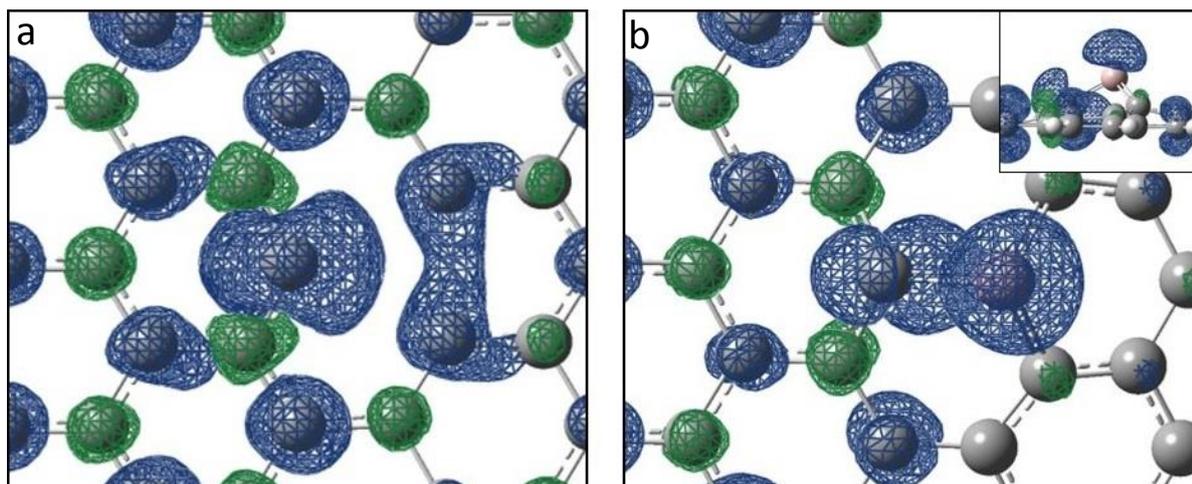


Figura 6.4. Distribución espacial de la densidad de spin a nivel B3LYP.

a) Grafeno (monovacancia), vista superior.

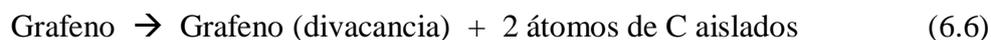
b) Al adsorbido sobre la monovacancia del grafeno, vista superior. La figura insertada corresponde a la vista lateral.

En azul: spin-up; en verde: spin-down.

6.5 Adsorción de Al en grafeno con una divacancia

Como se mencionó anteriormente, para estudiar la adsorción de un átomo de Al sobre una divacancia de carbono del grafeno se utilizó, como modelo, la molécula de circumpireno, quitándole los dos átomos centrales de C ($C_{40}H_{16}$) (Figura 6.5).

En lo que respecta al proceso para generar una divacancia, se analizó el siguiente mecanismo:



El balance de energía de esta ecuación define la energía E_{defecto} correspondiente a la divacancia. Esta energía se puede analizar de manera similar a lo expresado en la ecuación (6.3), donde ahora $E_{\text{extracción}}$ corresponde a la extracción de dos átomos de C dejando la superficie rígida y $E_{\text{relajación}}$ corresponde a la relajación geométrica de la divacancia “rígida”.

También, como en el caso de la monovacancia, se consideraron los estados singlete y triplete, obteniéndose como estado más favorable el singlete. En la Tabla 6.8, se muestran los valores para $E_{\text{extracción}}$, $E_{\text{relajación}}$ y E_{defecto} .

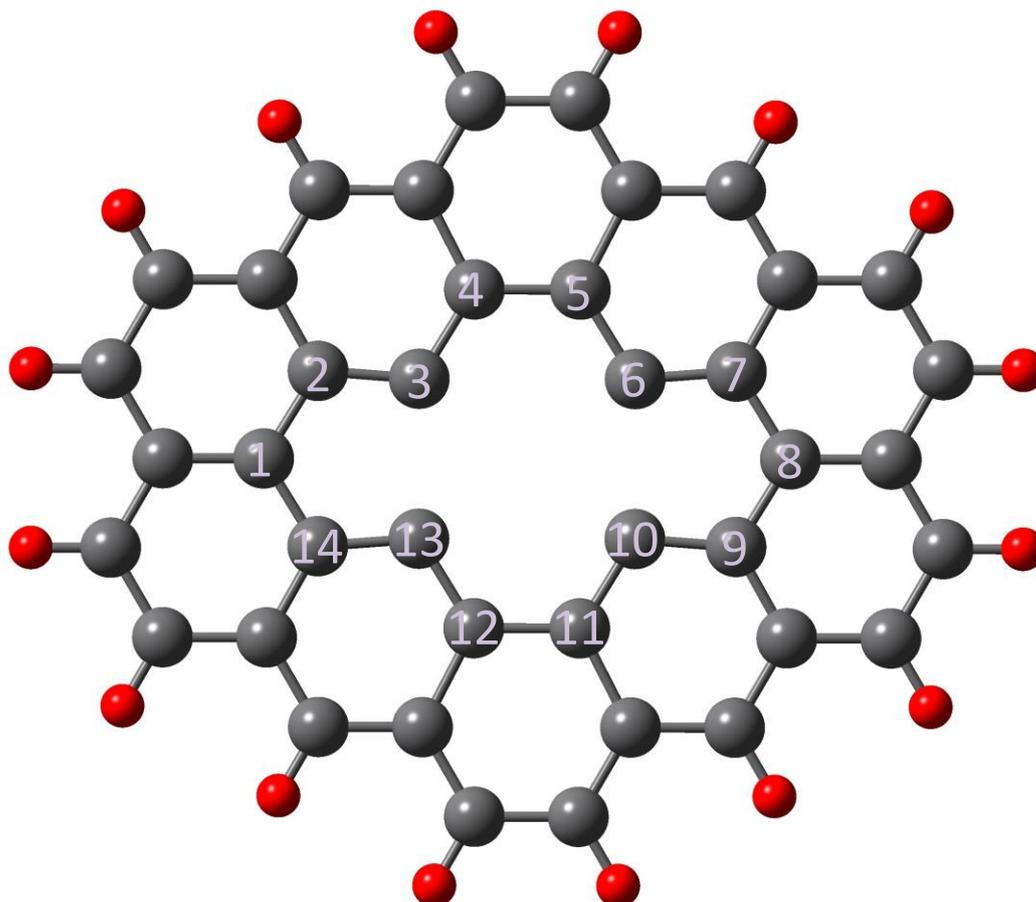


Figura 6.5. Modelo superficial utilizado para el sistema grafeno (divacancia).

	$E_{\text{extrac.}}$ [eV]	$E_{\text{relaj.}}$ [eV]	$E_{\text{def.}}$ [eV]
PBE	25.21	-0.86	24.35
B3LYP	24.74	-0.88	23.86

Tabla 6.8. Parámetros energéticos para la divacancia de C.

Para la adsorción de un átomo de Al en una divacancia, se consideró la siguiente reacción:



Al igual que en el caso de la monovacancia, los cálculos para el sistema Al/grafeno (divacancia) indican que el estado más favorecido es el doblete. En la Tabla 6.9, se reportan los valores para E_{ads} y $E_{\text{reacción}}$ de un átomo de Al en una divacancia de grafeno, para ambos funcionales de correlación e intercambio, junto con los principales parámetros geométricos.

Se destaca fundamentalmente que $[E_{\text{defecto}} (\text{divacancia}) - 2 E_{\text{defecto}} (\text{monovacancia})] / E_{\text{defecto}} (\text{monovacancia}) \sim -45\%$, lo que indica la presencia de efectos no lineales y negativos.

Esto es, es más fácil producir una segunda vacancia al haber creado una previamente.

En la Figura 6.6, se esquematiza el modelo superficial utilizado para el sistema Al/grafeno con la divacancia.

	E_{ads} [eV]	$E_{\text{reac.}}$ [eV]	$d_{\text{Al-C}}$ [Å] ^(a)	$d_{\text{C-C'}}$ [Å] ^(a)	h_{Al} [Å]	h_{C} [Å] ^(a)
PBE	-5.66	2.78	1.93 ^(b)	1.39 ^(c)	0.00	0.12 / 0.12 / -0.13 / -0.13 ^(d)
B3LYP	-5.79	2.48	1.93 ^(b)	1.39 ^(c)	0.01	-0.05 / 0.04 / -0.04 / 0.06 ^(d)

Tabla 6.9. Parámetros energéticos y geométricos para la adsorción de Al en grafeno con divacancia.

(a) C: átomo de C vecino más cercano al Al; C': átomo de C segundo vecino más cercano al Al.

(b) La distancia C-Al es la misma para los 4 átomos de C más cercanos al Al.

(c) La distancia C-C' es la misma para los 4 átomos de C más cercanos al Al.

(d) Valores correspondientes a los carbonos C3/C6/C10/C13, los cuales están considerados como se indica en la Figura 6.5.

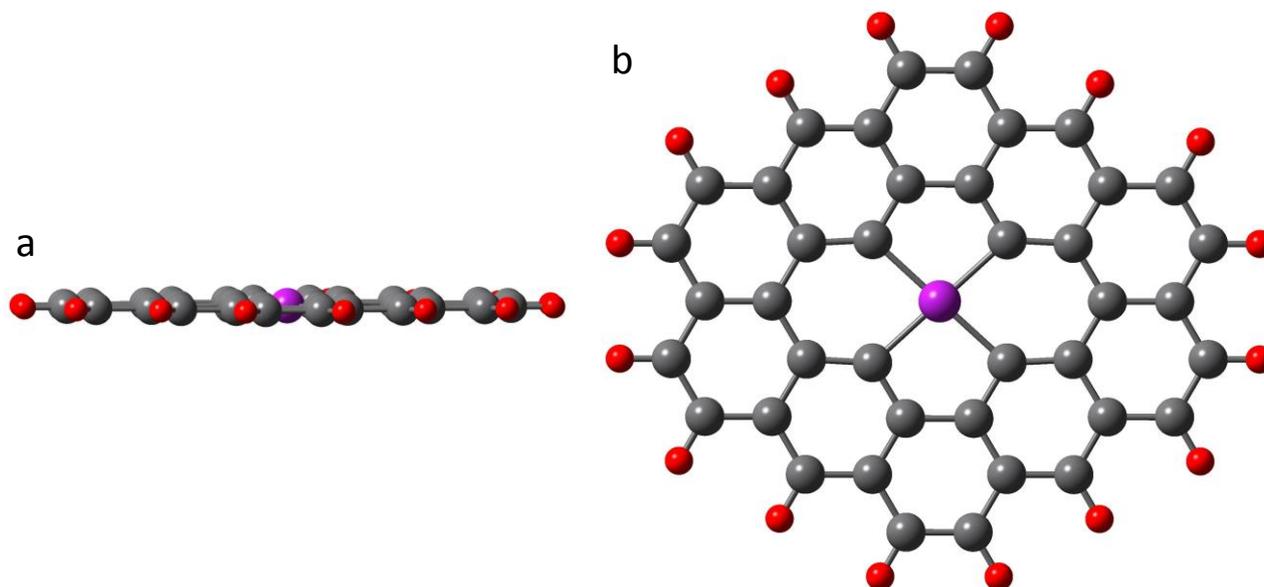


Figura 6.6. Modelo superficial utilizado para el sistema Al/grafeno (divacancia).

a) Vista lateral. b) Vista superior.

Al igual que en el caso de la monovacancia, se observan valores de $|E_{ads}|$ mucho mayores a los obtenidos en el grafeno regular. Además son 1-1.5 eV más grandes a lo obtenido para la monovacancia, evidenciando el papel más reactivo de la divacancia. En particular, también se puede concluir que este proceso se describe de manera muy similar tanto para el funcional PBE como para el B3LYP.

6.6 Conclusiones

En trabajos previos en donde se estudia la adsorción de un átomo de Al en la superficie regular de grafeno utilizando el funcional PBE, se puede observar que se produce una quimisorción débil a una distancia Al-grafeno de 2.1-2.3 Å. Contrariamente a esta situación, los resultados obtenidos con el funcional B3LYP muestran que la reacción Al-grafeno es termodinámicamente desfavorable, con distancias Al-grafeno algo mayores (alrededor de 0.05-0.08 Å más largas). Los cálculos realizados a nivel MP2 indican que, a

esas distancias, se produce una importante repulsión sugiriendo que los efectos de intercambio electrónico son los responsables de los resultados obtenidos con el funcional B3LYP. Por otro lado, a grandes distancias (cercanas a los 3.1 Å), las fuerzas dispersivas tratadas adecuadamente con MP2 generan un mínimo en la PES, cuyo valor de E_{ads} es de la misma magnitud que el obtenido para el funcional PBE a distancias menores.

Se puede ver como la adsorción de un átomo de Al tanto en una vacancia como en una divacancia de grafeno se describe de manera similar utilizando los funcionales PBE y B3LYP. Los resultados que aquí se presentan, basados en una aproximación de cluster, utilizando el funcional PBE, están en acuerdo con trabajos previos basados en un modelo periódico, respecto tanto al comportamiento magnético propio de la vacancia de C, como también a las propiedades energéticas y geométricas del Al adsorbido sobre este defecto.

CAPÍTULO 7

Estudio DFT de la adsorción de Al₂ en grafeno

7.1 Introducción

En los últimos años se han publicado numerosos trabajos sobre la interacción de átomos, moléculas y clusters metálicos con la superficie del grafeno. Una de las razones de la importancia del estudio de los sistemas clusters metálicos/grafeno radica en que durante el decorado metálico para construir dispositivos electrónicos es de esperar la formación y anclado de n-meros del metal depositado. Por otro lado, el diseño de nanocatalizadores utilizando soportes como CNTs y grafeno es un tema de indudable importancia práctica por su posible aplicación en procesos electrolíticos. Se pueden citar dos trabajos recientes donde se estudia la adsorción y el anclado de clusters de Pt_n (n=1-4,13)¹⁵⁰, Au_n (n=1-5) y de Fe_n (n=1-5)¹⁵¹ sobre grafeno perfecto y con defectos como monovacancias^{1,2} y divacancias de carbono. También se puede mencionar otra publicación dedicada a la interacción de Fe₁₃ y Al₁₃ con monovacancias de grafeno¹⁵². Por otro lado, Q. Zhao y col.¹⁵³ han considerado la adsorción de clusters de Al₁₃ con CNTs y en un trabajo anterior I. Moullet emplea la técnica de Carr y Parrinello para estudiar la adsorción de clusters de Al₅, Al₆ y Al₁₃ sobre grafito¹⁵⁴. En general se ha observado que la interacción de clusters de metales de transición como Au o Fe con grafeno es mucho más fuerte cuando está presente una vacancia. En otros trabajos se evalúa el carácter semiconductor-metálico del sistema cluster/grafeno al anclar clusters de Au_nPt_n (n=1-3) en la superficie perfecta de grafeno¹⁵⁵ y las propiedades magnéticas de clusters de Ni_n y Fe_n (n=1-4) adsorbidos en cintas con estructura zigzag de grafeno¹⁵⁶.

Como vimos en el capítulo anterior, la interacción de Al con grafeno sin defectos es muy débil. Por ese motivo, en este capítulo se evalúan los casos de adsorción de Al₂ tanto en

monovacancias como en divacancias como sistemas precursores en el crecimiento de Al sobre grafeno.

7.2 Metodología teórica

En el estudio presentado en este capítulo se siguió la misma metodología teórica empleada en el Capítulo 6 para estudiar el sistema Al₁/grafeno (monovacancia y divacancia). Sin embargo, al tratarse de un dímero, las posibles estructuras geométricas ahora son obviamente mayores que para el caso atómico. Por ello, hemos partido de diferentes geometrías iniciales y hemos obtenido diversas geometrías de equilibrio, como veremos a continuación. Se utilizó el conjunto de bases 6-31++G** tanto para el átomo de Al como para los C cercanos, mientras que para el resto de los átomos se utilizó el conjunto 3-21G. En lo que respecta a los átomos de carbono incluidos en el proceso de optimización, éstos son los mismos que los utilizados en el capítulo anterior. La energía de adsorción se define como en la ecuación 6.1 pero respecto al dímero Al₂ libre cuya configuración electrónica más estable es el triplete¹⁵⁷.

7.3 Resultados para la adsorción de Al₂ en grafeno con una monovacancia

Para el caso de la adsorción sobre grafeno (monovacancia), se pudieron identificar 5 geometrías, las cuales se designaron de acuerdo a la simetría del sitio donde se adsorbe cada átomo de Al del dímero. En las Figuras 7.1-7.5 se exponen las vistas superior y lateral de la configuración final adoptada por los dímeros de Al, resultando las siguientes configuraciones: hollow pentacoordinado-hollow pentacoordinado (H5-H5), con los átomos de Al sobre los 2 lóbulos de la monovacancia; hollow tricoordinado (H3), con solo un átomo coordinado y ubicado sobre el centro de la monovacancia; hollow tricoordinado-hollow hexacoordinado (H3-H6), con el segundo átomo cercano al eje que pasa por el centro de un

anillo del grafeno sin defectos; hollow tricoordinado-top (H3-T), con el segundo átomo sobre un átomo de carbono del grafeno; y hollow tricoordinado-bridge (H3-B), con el segundo átomo haciendo puente entre dos átomos de carbono del grafeno. Se realizaron cálculos tanto para el funcional B3LYP como para el funcional PBE. Se observó que en el caso H5-H5 la configuración electrónica de más baja energía corresponde al triplete (magnética), mientras que en las otras cuatro geometrías la configuración electrónica de más baja energía es la de singlete (no magnética).

En la Tabla 7.1 se resumen los resultados de las energías de adsorción y las principales distancias interatómicas y en la Tabla 7.2 se encuentran las cargas NBO de los átomos de Al y de los átomos de C primeros vecinos a los correspondientes átomos metálicos. Tanto para las distancias interatómicas como para las cargas NBO de los átomos de carbono se realizó un promedio en caso de estar involucrado más de un valor.

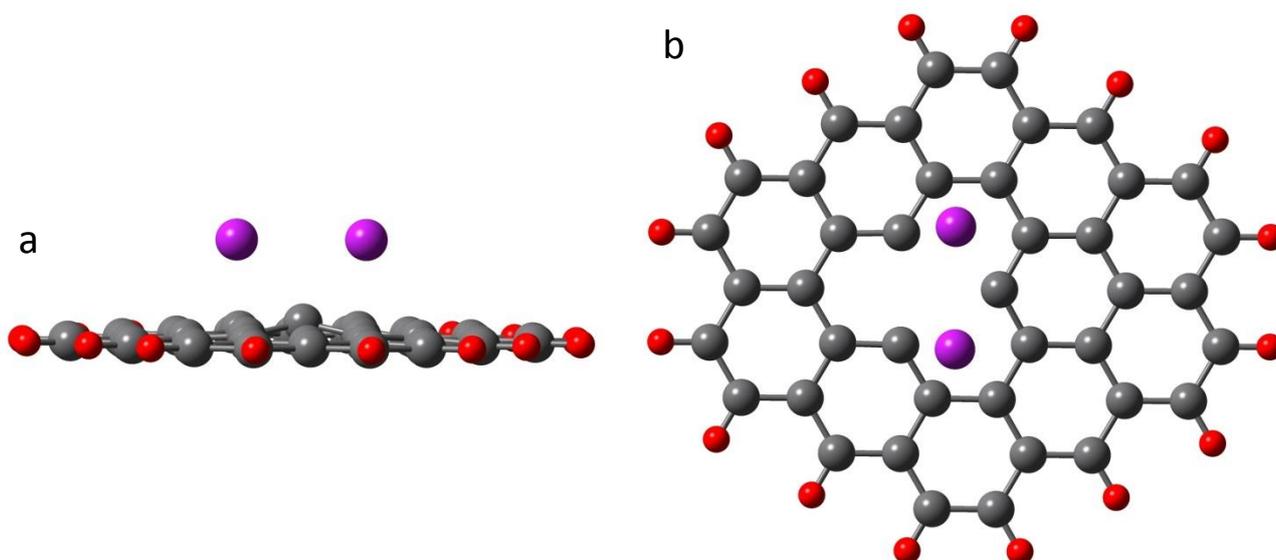


Figura 7.1. Sitio H5-H5. a) Vista lateral. b) Vista superior.

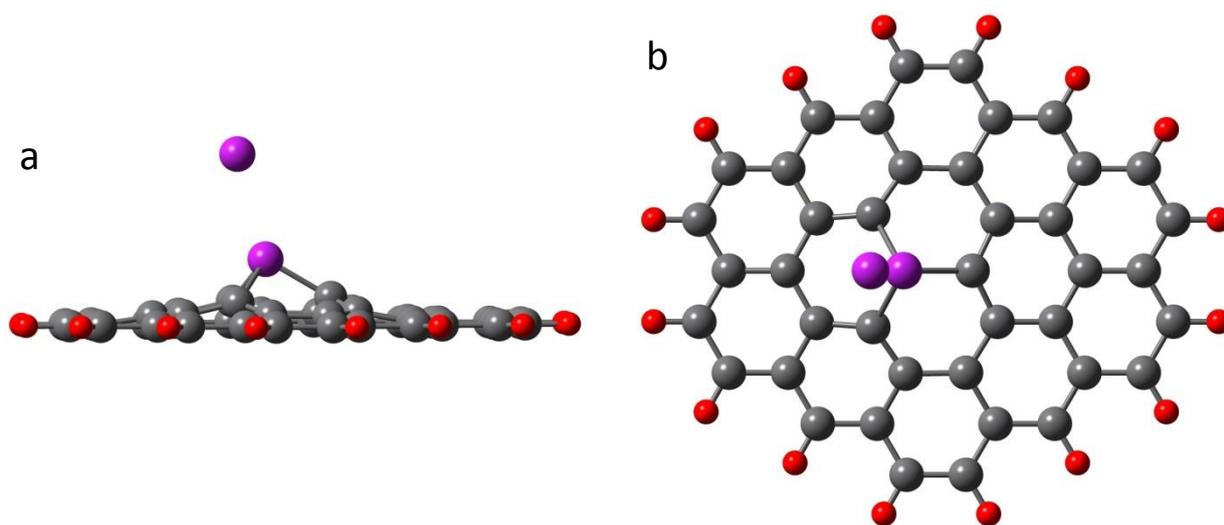


Figura 7.2. Sitio H3. a) Vista lateral. b) Vista superior.

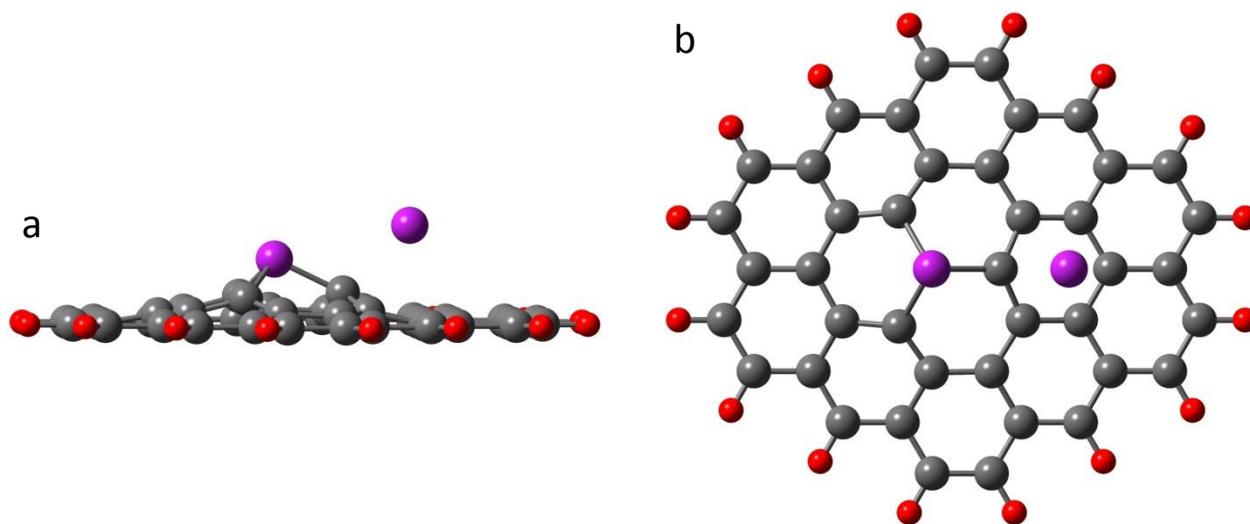


Figura 7.3. H3-H6. a) Vista lateral. b) Vista superior.

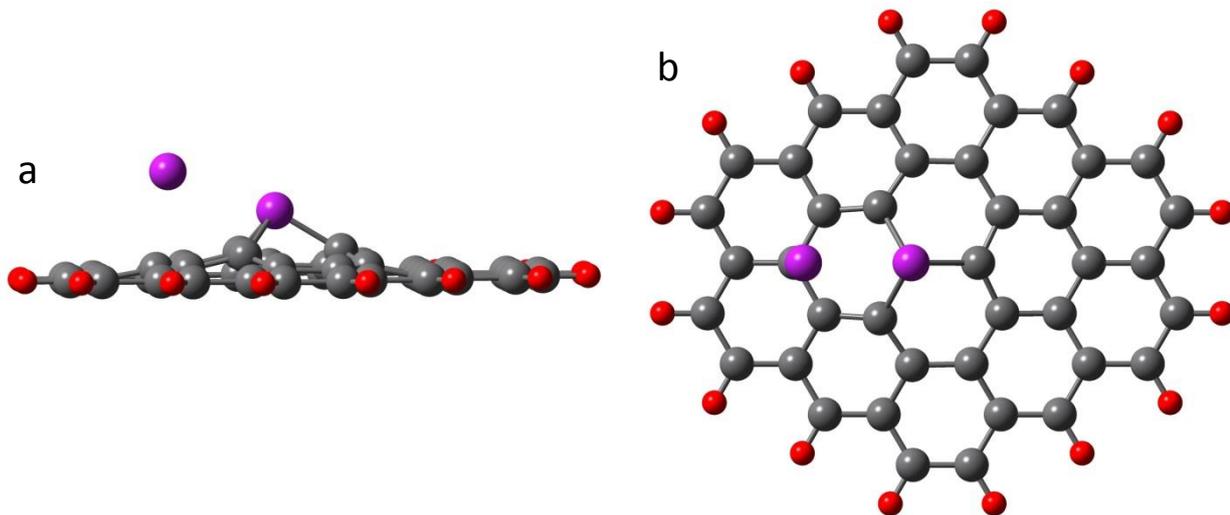


Figura 7.4. Sitio H3-T. a) Vista lateral. b) Vista superior.

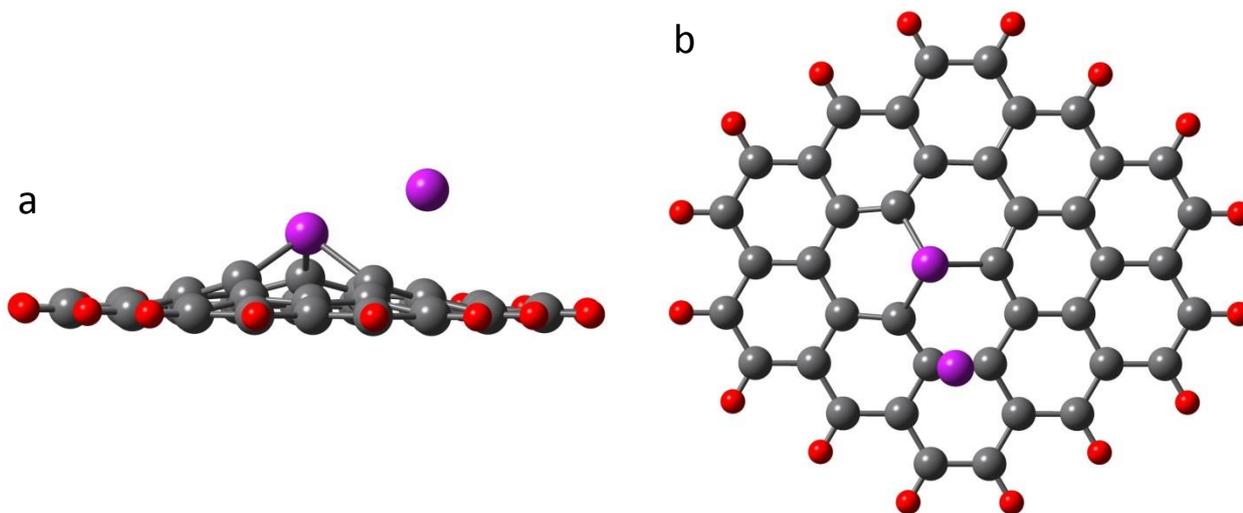


Figura 7.5. Sitio H3-B. a) Vista lateral. b) Vista superior.

	Sitio	E _{ads} [eV]	d _{Al(1)-C(1)} [Å]	d _{Al(2)-C(2)} [Å]	d _{Al(1)-Al(2)} [Å] ^{(a) (b)}
B3LYP	H5-H5	-2.54	2.47	2.47	2.75
	H3	-4.87	1.89	3.97	2.75
	H3-H6	-5.11	1.84	2.66	3.37
	H3-T	-5.18	1.87	2.37	2.74
	H3-B	-5.30	1.87	2.41	2.75
PBE	H5-H5	-3.24	2.43	2.43	2.65
	H3 ^(c)	-4.93	1.90	4.10	2.72
	H3-H6	-5.40	1.86	2.60	3.35
	H3-T	-5.59	1.89	2.30	2.69
	H3-B	-5.69	1.89	2.35	2.69

Tabla 7.1. Energías de adsorción y distancias para la adsorción de un dímero de aluminio en una monovacancia de grafeno. Al(1) y C(1) identifican al átomo de Al más cercano a la superficie y su(s) primer(os) C vecino(s), respectivamente. Al(2) y C(2) identifican al Al más alejado a la superficie y su(s) primer(os) C vecino(s), respectivamente.

(a) Para Al₂ libre, B3LYP: d_{Al-Al} = 2.763 Å.

(b) Para Al₂ libre, PBE: d_{Al-Al} = 2.498 Å.

(c) Con restricción de movilidad al átomo de Al más lejano a la superficie.

Al considerar los resultados obtenidos con el funcional B3LYP, se observan las 5 configuraciones de equilibrio de adsorción antes mencionadas, pero al utilizar el funcional PBE, no se logró obtener la geometría de equilibrio H3. Si consideramos la primera serie de resultados de la Tabla 7.1, obtenidos con el funcional B3LYP, y observamos las figuras correspondientes (Figuras 7.1-7.5), es posible clasificar las configuraciones de equilibrio de adsorción de la siguiente manera: 1) H5-H5, donde los 2 átomos de Al están dispuestos en forma paralela a la superficie y a la misma distancia de ella; 2) H3, donde el dímero adopta una geometría casi perpendicular a la superficie; 3) H3-H6, H3-T y H3-B, donde un átomo de Al está cercano a la superficie, y el otro más alejado.

En la primera situación, H5-H5, el dímero Al₂ conserva su individualidad, siendo la distancia Al-Al similar a la de la molécula libre. Las distancias Al-C son semejantes a las obtenidas para un átomo adsorbido en el sitio regular hollow ($\sim 2.5 \text{ \AA}$), y la energía de adsorción es aproximadamente 2 eV más pequeña en magnitud que la de un átomo de Al en el mismo defecto. Por otro lado, para el dímero adsorbido sobre el sitio H3 la energía de adsorción y la distancia Al-C correspondiente al átomo de Al más cercano a la superficie presentan valores cercanos al de un átomo de Al individual (4.87 eV vs 4.53 eV, y 1.892 \AA vs 1.843 \AA , respectivamente), lo que indica que en este caso es predominante la interacción entre ese átomo de Al y el defecto del grafeno.

En las tres geometrías finales, H3-H6, H3-T y H3-B, uno de los átomos del dímero se ubica a una distancia de la superficie semejante a la de un átomo de Al insertado en una monovacancia ($\sim 1.85 \text{ \AA}$), mientras que el otro, según el caso, se coloca a una distancia similar a la de un átomo de Al adsorbido en uno de los tres sitios de alta simetría del grafeno regular ($\sim 2.5 \text{ \AA}$). La energía de adsorción, para las tres situaciones, es $\sim 0.2\text{-}0.4\text{eV}$ más grande en magnitud que aquella para Al₂ en la geometría cuasi-perpendicular del sitio H3, señalando que esta mayor interacción está relacionada con la formación de enlaces Al-C donde participa el átomo de Al más alejado. Cabe destacar que, para la geometría H3-H6, el enlace Al-Al del dímero es más débil que en los otros casos, como se constata comparando esta distancia con respecto a las de las geometrías H3-T y H3-B (3.374 \AA vs 2.743 \AA y 2.750 \AA , siendo éstas últimas a su vez cercanas al caso de Al₂ libre).

En lo que respecta a los resultados obtenidos con el funcional PBE para las 4 geometrías consideradas, se pueden hacer las mismas observaciones que con B3LYP. Los valores de las energías involucradas son algo mayores (en $\sim 0.5\text{-}0.7\text{eV}$) y las distancias algo menores (en $\sim 0.05\text{\AA}$) que las obtenidas con B3LYP. Esto sigue la tendencia ya indicada en el Capítulo 6. Con relación a la estructura H3 predicha con B3LYP, hemos observado que

usando PBE y tomando la geometría H3 de B3LYP como geometría inicial, la misma converge a la estructura más estable (H3-B). Esto significa que en la PES que se obtiene variando la distancia Al-Al, y que conecta las geometrías H3 y H3-B, B3LYP predice una barrera energética, pero no así PBE. Se trataría, por lo tanto, de un estado metaestable predicho sólo usando B3LYP. Aun así, y sólo a fin de comparar con la geometría H3 obtenida con el funcional B3LYP, se efectuó un cálculo complementario con el funcional PBE, imponiendo la restricción de que las coordenadas “x” e “y” del átomo de Al más lejano a la superficie se mantuvieran fijas, adoptando para ellas el valor correspondiente al centro de la monovacancia. Con estas restricciones se obtuvo un mínimo con resultados que se ajustan a las tendencias obtenidas con el resto de las geometrías. Por otra parte, viendo en más detalle la geometría H3 para el funcional B3LYP, se pudo observar que el eje Al-Al presenta una inclinación respecto de la normal; esto es, en ese caso los mínimos según los ejes “x” e “y” no se encuentran ubicados sobre el centro de simetría del sitio de adsorción. Esta evidencia se puede relacionar con la pérdida de simetría traslacional del cluster como modelo del sitio, como se pondrá de manifiesto a partir de los resultados que se presentan en el Capítulo 8.

	Sitio	Q _{Al(1)} [e]	Q _{Al(2)} [e]	Q _{C(1)} [e]	Q _{C(2)} [e]
B3LYP	H5-H5	0.69	0.69	-0.17	-0.17
	H3	0.75	0.58	-0.36	-0.36
	H3-H6	1.53	0.77	-0.60	-0.04
	H3-T	1.11	0.72	-0.43	-0.19
	H3-B	1.19	0.73	-0.45	-0.15
PBE	H5-H5	0.70	0.71	-0.16	-0.16
	H3 ^(a)	0.70	0.58	-0.35	-0.35
	H3-H6	1.45	0.76	-0.56	-0.07
	H3-T	1.09	0.72	-0.42	-0.21
	H3-B	1.13	0.73	-0.44	-0.19

Tabla 7.2. Cargas atómicas NBO para la adsorción de un dímero de aluminio en una monovacancia de grafeno. La nomenclatura para identificar a los distintos átomos se encuentra en la leyenda de la Tabla 7.1.

(a) Con restricción de movilidad al átomo de Al más lejano a la superficie.

A partir de los resultados de la Tabla 7.2, es posible observar que los átomos de Al y los átomos de C más cercanos adquieren sistemáticamente carga neta positiva y negativa respectivamente. Esta transferencia electrónica del metal al grafeno indica la existencia de una interacción electrostática entre estas dos componentes. Se observa también que dicho efecto es menos notable para las geometrías H5-H5 y H3. En efecto, para estas geometrías, y con el funcional B3LYP, la transferencia total de carga desde el dímero es de 1.3-1.4 e, mientras que para las otras (las más estables) es de 1.8-2.3 e. Un fenómeno análogo se nota cuando se emplea PBE. Esta transferencia de carga también está presente en el caso del anclaje de un átomo de Al en una monovacancia de grafeno.

En la literatura del tema no se han encontrado trabajos reportando datos sobre la adsorción de Al₂ sobre grafeno o sobre CNTs, aunque sí existe información sobre la

adsorción de Pt₂¹⁵⁰, Au₂ y Fe₂¹⁵¹ sobre una monovacancia de grafeno. La geometría más estable para Pt₂ es una casi paralela a la superficie sobre un sitio H6-T, con una energía de adsorción de -7.26 eV (para un solo átomo: -7.45 eV), con una muy probable transferencia de carga del Pt al grafeno y demostrada en el caso de un cluster mayor (Pt₁₃). Por otro lado, para Au₂ y Fe₂ las geometrías más estables son con el dímerno inclinado, sobre un sitio H3-H5 en el primer caso y un sitio H3-cuasi T para el segundo. Las energías de adsorción reportadas son de -2.55 eV y -4.90 eV, respectivamente (para un solo Au: -2.45 eV, para un solo Fe: -7.62 eV). Además se encontró para ambos dímeros una transferencia de carga electrónica hacia el grafeno, (carga NBO neta: 0.11 e para Au₂ y 1.42 e para Fe₂).

7.4 Resultados para la adsorción de Al₂ en grafeno con una divacancia

Para el caso de la adsorción sobre grafeno (divacancia), se pudieron identificar 2 geometrías, que también se designaron de acuerdo a la simetría del sitio donde se adsorbe cada átomo de Al del dímerno: bridge-bridge (B-B), donde ambos átomos de Al hacen puente entre dos átomos de C del grafeno y hollow tetracoordinado-bridge (H4-B), con un átomo de Al ubicado en el centro del defecto y el segundo átomo haciendo puente entre dos átomos de carbono del grafeno. En las Figuras 7.6 y 7.7, se observan las vistas superior y lateral de la configuración final adoptada por los dímeros de Al adsorbidos sobre la divacancia.

Al igual que en el caso anterior, se realizaron cálculos tanto para el funcional B3LYP como para el funcional PBE. Para la geometría B-B, se obtuvo que la configuración electrónica de más baja energía corresponde a la de triplete, mientras que para la segunda geometría, H4-B, se observó que la configuración electrónica de más baja energía corresponde a la de singlete.

En la Tabla 7.3 se resumen los resultados de las energías de adsorción y las principales distancias interatómicas, y en la Tabla 7.4 se encuentran las cargas NBO de los

átomos de Al y de los átomos de C primeros vecinos de los átomos metálicos correspondientes. Tanto para las distancias interatómicas como para las cargas NBO de los átomos de carbono se realizó un promedio en caso de estar involucrado más de un valor.

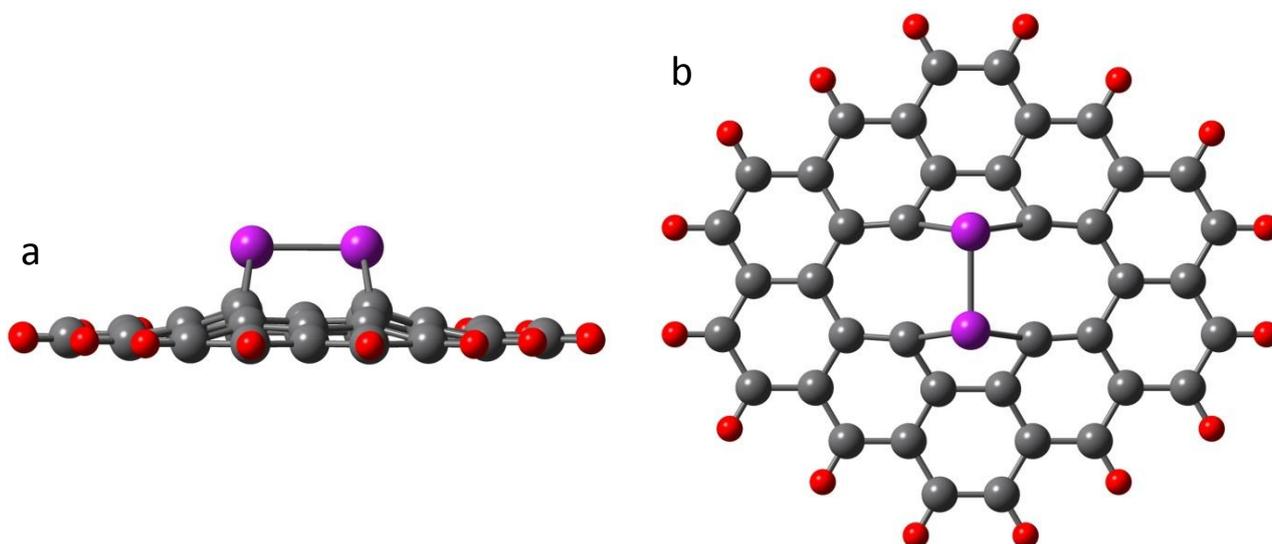


Figura 7.6. Sitio B-B. a) Vista lateral. b) Vista superior.

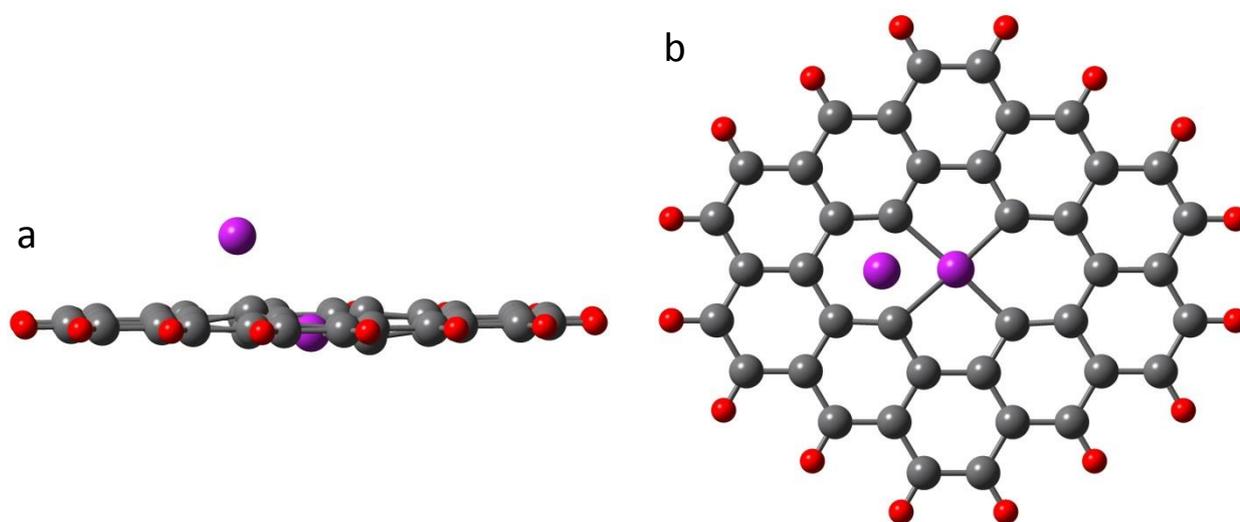


Figura 7.7. Sitio H4-B. a) Vista lateral. b) Vista superior.

	Sitio	E _{ads} [eV]	d _{Al(1)-C(1)} [Å]	d _{Al(2)-C(2)} [Å]	d _{Al(1)-Al(2)} [Å]
B3LYP	B-B	-2.30	1.95	1.95	2.28
	H4-B	-6.89	1.94	2.45	2.90
PBE	B-B	-2.74	2.07	2.07	2.44
	H4-B	-6.76	1.95	2.40	2.83

Tabla 7.3. Energías de adsorción y distancias para la adsorción de dímeros en divacancia. La nomenclatura para identificar a los distintos átomos se encuentra en la leyenda de la Tabla 7.1.

En base a los datos de la Tabla 7.3 se observa que la geometría de equilibrio de adsorción más estable es la H4-B, siendo de una magnitud 1.6 eV mayor que la de las geometrías H3-B o H3-T del dímero de Al sobre la monovacancia, que se pueden considerar análogas a la H4-B por su conformación espacial. En este caso la distancia Al-Al resulta ser mayor que la de la molécula libre (= 0.14 Å para B3LYP y 0.33 Å para PBE). Las distancias Al-C son ligeramente mayores a las obtenidas para las geometrías H3-B o H3-T del dímero sobre la monovacancia (en ~ 0.05 Å).

La segunda geometría, B-B, es notablemente menos estable que la H4-B (en ~ 4.6 eV para B3LYP y 4eV para PBE). Y es aún menos estable que la geometría H5-H5 del dímero sobre la monovacancia, que se pueden considerar análoga a la B-B por su conformación espacial (unos 0.2-0.5 eV menos estable). En este caso la distancia Al-Al resulta más corta que la de la molécula libre (= 0.46 Å para B3LYP y 0.39 Å para PBE). Esto quizá sea la principal causa de la relativa baja estabilidad de esta configuración, dado a que existen dos Al cargados positivamente a una distancia corta lo cual genera una interacción repulsiva. El arreglo B-B corresponde a un estado metaestable, ya que cualquier cambio geométrico derivaría en la estructura H4-B, mucho más estable. Por otro lado, se puede

observar que las dos distancias Al-C son similares a la distancia Al-C más corta de la geometría H4-B.

Nótese que al usar el funcional PBE se obtienen valores de E_{ads} mayores que con el funcional B3LYP para la geometría B-B, pero para la geometría H4-B los resultados son similares.

	Sitio	$Q_{\text{Al}(1)}$ [e]	$Q_{\text{Al}(2)}$ [e]	$Q_{\text{C}(1)}$ [e]	$Q_{\text{C}(2)}$ [e]
B3LYP	B-B	0.89	0.89	-0.29	-0.29
	H4-B	1.65	0.80	-0.55	-0.64
PBE	B-B	0.88	0.88	-0.29	-0.29
	H4-B	1.57	0.78	-0.52	-0.61

Tabla 7.4. Tabla de cargas atómicas NBO para la adsorción de dímeros en divacancia. La nomenclatura para identificar a los distintos átomos se encuentra en la leyenda de la Tabla 7.1.

Por otro lado, en base a los resultados de la Tabla 7.4 se observa que los átomos de Al y los átomos de C cercanos adquieren sistemáticamente una importante carga neta positiva y negativa respectivamente. El dímero adquiere una carga positiva de aproximadamente 2.4-2.5 e en la geometría H4-B, y de 1.8 e en la geometría B-B. Estos valores son mayores a los registrados para el dímero sobre la monovacancia (unos 1.8 e y 1.4 e para las geometrías H3-T/H3-B y H5-H5, respectivamente). En la geometría H4-B el átomo más cercano al grafeno adquiere una notable carga positiva (unos 0.8 e más que el otro átomo de Al), lo que indica que en este caso hay una muy importante interacción electrostática con el grafeno.

7.5 Conclusiones

En este capítulo se ha estudiado la interacción de un dímero de aluminio con una superficie de grafeno que presenta tanto una monovacancia como una divacancia, teniendo en cuenta que en general una superficie perfecta de grafeno es menos reactiva hacia los clusters metálicos.

Los resultados indican que, para la adsorción del dímero de Al en una monovacancia de grafeno, se pueden presentar 5 geometrías de adsorción diferentes, de las cuales aquellas en la que el dímero Al₂ está completamente horizontal o casi-vertical poseen las energías de adsorción de menor magnitud, mientras que en las restantes uno de los átomos de Al está ubicado sobre el centro de la monovacancia y el otro sobre un sitio de alta simetría de la red del grafeno. En particular si se ubica sobre un anillo C6 del grafeno, la distancia Al-Al es mucho mayor que en los otros casos. Cuando se emplea el funcional PBE está ausente la geometría H3, y se realizó un cálculo de geometría restringida para comparar ambos funcionales.

En todos los casos, la interacción Al-C presenta una importante contribución de tipo iónica, dado que se observa una transferencia de carga electrónica desde el dímero hacia el grafeno, siendo este fenómeno más notable en las geometrías donde la energía de adsorción tiene una magnitud mayor.

Por otra parte, para la adsorción del dímero de Al en una divacancia de grafeno, se observan 2 geometrías de adsorción diferentes para los dos funcionales estudiados (B3LYP y PBE), de las cuales aquella en la que el dímero de Al está completamente horizontal es menos estable que la que tiene uno de los átomos de Al en el centro de la divacancia y el otro más lejano a la superficie.

Al igual que en el caso de la monovacancia, se observa una transferencia de carga electrónica desde el dímero hacia el grafeno, pero de mayor magnitud.

CAPÍTULO 8

Adsorción de átomos y dímeros de Al en grafeno: Comparación con un modelo basado en condiciones periódicas

8.1 Introducción

El objetivo de este capítulo es estudiar en qué medida los parámetros que caracterizan la adsorción de un átomo de Al o de un dímero Al_2 son función del modelo utilizado para representar la superficie del grafeno. Junto con los resultados obtenidos con el modelo de cluster se expondrán los correspondientes a un modelo de slab.

A ese efecto se evaluaron las energías de adsorción y las geometrías de equilibrio con un método que utiliza las soluciones de Bloch de una red tridimensional adaptada para representar un sistema bidimensional como es el grafeno. Esto se realizó también en el marco de la DFT, pero constreñidos por razones de economía computacional al funcional PBE.

En la próxima sección se exponen los principales aspectos del modelo aplicado a nuestro sistema de interés.

8.2 Metodología teórica basada en el modelo de slab

Los presentes cálculos se basan en la teoría del funcional de la densidad (DFT) y fueron implementados con el código VASP¹⁵⁸ utilizando una base de ondas planas y condiciones periódicas. El grafeno se representa mediante una supercelda de 32 átomos de carbono donde éstos forman un arreglo hexagonal 4x4 en un plano y con un vacío de aproximadamente 20 Å de espesor en la dirección normal a dicho plano. Se emplean los pseudopotenciales “*projector augmented wave*” (PAW)¹⁵⁹ y la aproximación del gradiente

generalizado (GGA)¹⁶⁰. Se incluyó el funcional de correlación e intercambio basado en el método de Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE)¹⁶⁰.

Primeramente se evaluaron tanto los parámetros geométricos como la estructura electrónica del grafeno. La convergencia de la expansión en ondas planas se obtuvo con una energía de corte de 700 eV. Las integraciones en la primera zona de Brillouin se realizaron mediante una grilla Monkhorst de 5x5x1 para las energías totales. Todas las geometrías se dejaron relajar hasta que las fuerzas residuales Hellmann-Feynman fueron menores a 0.01 eV/Å. De esta forma se determinó que la distancia interatómica d_{C-C} de equilibrio es de 1.426 Å y la energía de cohesión E_{coh} de 8.85 eV. Estos valores están en buen acuerdo con los resultados teóricos de FPLAW, que son respectivamente 1.414 Å y 8.69 eV¹⁶¹. También se calculó la LDOS en un átomo de la red del grafeno, que se indica en la Figura 8.1, observándose el característico punto Dirac al nivel de Fermi. Para ello la integración en la primera zona de Brillouin se realizó mediante una grilla Monkhorst de 19x19x1.

Las energías de interacción entre un átomo de Al o un dímero Al₂ y la hoja de grafeno se expresaron en términos de la energía de adsorción definida como

$$E_{ads} = E_{Al/graf} - E_{Al} - E_{graf} \quad (8.1)$$

donde $E_{Al/graf}$, E_{Al} y E_{graf} son las energías totales para el sistema Al/grafeno (para el átomo o el dímero de Al, según corresponda), el átomo o dímero de Al y la hoja de grafeno, respectivamente. En cada caso las energías fueron evaluadas considerando todos los átomos incluidos en una dada celda cristalina. Las optimizaciones de geometría incluyeron todos los átomos de carbono de dicha celda.

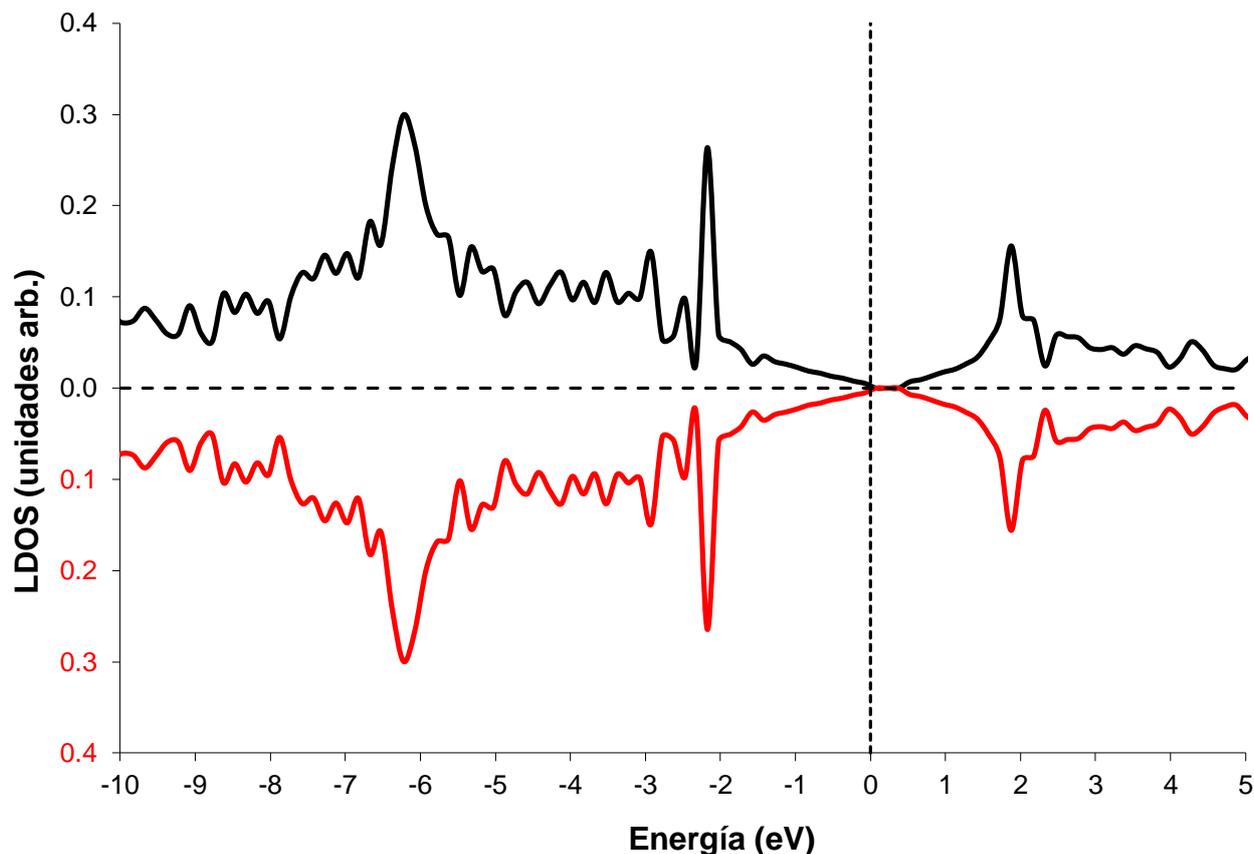


Figura 8.1. Densidad de Estados Local (LDOS) para el grafeno perfecto. En negro, estados de spin up, en rojo estados con spin down.

8.3 Resultados de adsorción de Al sobre grafeno perfecto

Primeramente se procedió a calcular la energía de adsorción de un átomo de aluminio sobre los sitios de alta simetría del grafeno, Top (T), Bridge (B) y Hollow (H), en orden creciente de coordinación. Las geometrías de equilibrio correspondientes se encuentran esquematizadas en la Figura 8.2. En la Tabla 8.1 se vuelcan los valores de E_{ads} y las distancias d_{Al-C} , junto con los resultados del modelo de cluster para el mismo funcional. Los valores de E_{ads} obtenidos con el modelo de slab son aproximadamente 0.6 eV más negativos que con el modelo de cluster, mientras que las distancias Al-C calculadas son como máximo 0.05 Å más cortas. En particular se destaca que $|E_{ads}|$ y d_{Al-C} son ambas funciones crecientes del número de coordinación del sitio de adsorción, lo cual también se observa para el modelo

de cluster. Se puede considerar entonces que existe una buena correlación cuantitativa entre los dos métodos en términos relativos para las energías y en términos absolutos para la distancias. Por otro lado cuando se contrastan los resultados obtenidos aquí mediante el método de slab con los reportados en la referencia¹⁶² siguiendo una metodología similar se observa una excelente acuerdo ya que las energías allí publicadas difieren en sólo en aproximadamente 0.1 eV (más negativas) y las distancias sólo difieren en milésimos de Å.

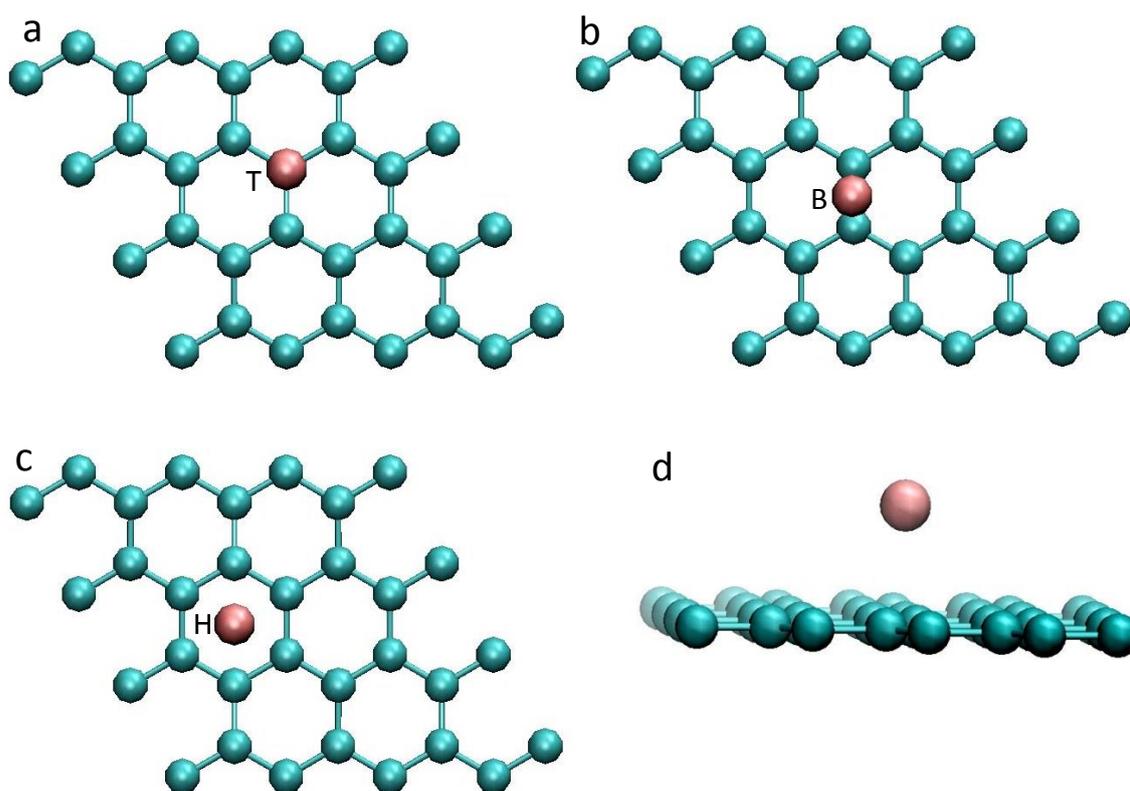


Figura 8.2. Modelos de slab correspondientes al aluminio en grafeno regular.

a) Sitio Top. b) Sitio Bridge. c) Sitio Hollow. d) Vista Lateral.

	E_{ads} [eV] Top/Bridge/Hollow	$d_{\text{Al-C}}$ [Å] Top/Bridge/Hollow
Modelo de cluster ^(a)	-0.28/-0.36/-0.36	2.29/2.39/2.57
Modelo de slab	-0.84/-0.86/-0.96	2.26/2.40/2.55
	-0.91/-0.93/-1.04 ^(b)	2.24/2.33/2.56 ^(b)

Tabla 8.1. Energías de adsorción y distancias Al-C para un átomo de Al adsorbido sobre grafeno perfecto.

(a) Calculado con PBE.

(b) Referencia¹⁶².

Una de las deficiencias de los funcionales actuales es el incorrecto límite asintótico de las interacciones dispersivas de van der Waals, como se indicó en el Capítulo 5. Siguiendo las ideas descritas en dicho capítulo, el paquete VASP incorpora la corrección semiempírica debida a Grimme¹⁶³ (PBE-D). A fin de cotejar los cálculos MP2 realizados con el método de cluster, en la Tabla 8.2 se comparan ambas metodologías (la ab-initio y la semiempírica PBE-D) sólo para el mínimo a largas distancias, predicho por MP2 y no por DFT. Se observa que las energías de adsorción obtenidas incorporando la corrección semiempírica de Grimme son aproximadamente 0.6 eV más negativas que aquellas calculadas con MP2, en tanto que las distancias Al-grafeno son unos 0.2 Å más cortas. Por lo tanto, el método semiempírico que incluye un término extra para las fuerzas dispersivas predice distancias más cortas que aquellas normalmente correspondientes a las fisisorciones. Esta observación, junto con los resultados previos del Cap. 6 para los mínimos de adsorción más internos, nos indican que, en general, PBE tiende a sobreestimar la interacción Al-grafeno. Es interesante señalar que cuando se considera la componente dispersiva en la energía de adsorción proveniente del método de Grimme, ésta resulta ser de aproximadamente -0.25eV, cercana al valor de E_{ads} calculada con el método MP2.

	$E_{\text{ads}} [\text{eV}]$ T/B/H	$d_{\text{Al-C}} [\text{Å}]$ T/B/H	$h_{\text{Al}} [\text{Å}]$ T/B/H
MP2	-0.22 / -0.23 / -0.22	2.92/ 3.02/ 3.27	2.92/2.93/2.94
PBE-D	-0.69 ^(a) /-0.63	2.77 ^(a) /3.07	2.77 ^(a) /2.72

Tabla 8.2. Parámetros más importantes correspondientes a los mínimos de energía de potencial más lejanos para el sistema Al/grafeno regular.

(a) No se encontró mínimo.

8.4 Resultados de formación de una monovacancia en grafeno

Un aspecto esencial en la modelización de la interacción Al – monovacancia lo constituye la correcta representación de la formación de dicho defecto en grafeno. Hay dos formas de calcular la energía de formación cuando se trabaja con condiciones periódicas. La tradicional es utilizar la fórmula

$$E'_{\text{vacancia}} = E_{\text{graf+vac}} - \left(\frac{N-1}{N} \right) E_{\text{graf}} \quad (8.2)$$

donde $E_{\text{graf+vac}}$ es la energía total de la hoja de grafeno con una vacancia, E_{graf} es la energía total de una hoja de grafeno perfecta y N es el número de átomos de Al en la celda cristalina. Otra, que es adecuada para comparar los valores con los cálculos basados en el modelo de cluster, se basa en la fórmula

$$E_{\text{vacancia}} = E_{\text{extracción}} + E_{\text{relajación}} \quad (8.3)$$

donde se consideran dos pasos: la extracción de un átomo de carbono de la red del grafeno, manteniendo fijas las posiciones de los átomos de la red de grafeno, para luego dejar relajar la estructura del mismo. Estas energías se calculan respectivamente con

$$E_{\text{extracción}} = E_{\text{graf+vac, rígida}} + E_{\text{carbono}} - E_{\text{graf}} \quad (8.4)$$

y

$$E_{\text{relajación}} = E_{\text{graf+vac, rígida}} - E_{\text{graf+vac, relajada}} \quad (8.5)$$

donde E_{carbono} es la energía total de un átomo de carbono aislado y el subíndice “rígida” y “relajada” se refiere a las condiciones de la red de grafeno con el defecto.

En la Tabla 8.3 se han volcado los resultados correspondientes, junto con los resultados del modelo de cluster. Se observa un muy buen acuerdo entre los dos modelos tanto para los valores de E_{vacancia} como los de $E_{\text{extracción}}$ y $E_{\text{relajación}}$. Por otro lado el empleo de la primera fórmula ($N=32$) nos arroja un resultado que está en excelente acuerdo con lo publicado recientemente por R. Singh y P. Kroll¹⁶⁴.

La geometría correspondiente a la monovacancia se encuentra esquematizada en la Figura 8.3, mientras que en la Tabla 8.4 se resumen los parámetros geométricos asociados con la monovacancia, donde se comparan con aquellos obtenidos con el modelo de cluster.

	$E_{\text{extracción}} [\text{eV}]$	$E_{\text{relajación}} [\text{eV}]$	$E_{\text{vacancia}} [\text{eV}]$	$E'_{\text{vacancia}} [\text{eV}]$
Modelo de cluster ^(a)	16.07	0.37	15.70	-----
Modelo de slab	17.17	0.51	16.66	7.81 ^(b) 7.80 ^(c)

Tabla 8.3. Energía de formación de una monovacancia.

(a) Calculado con PBE.

(b) Calculado en este trabajo.

(c) Referencia¹⁶³.

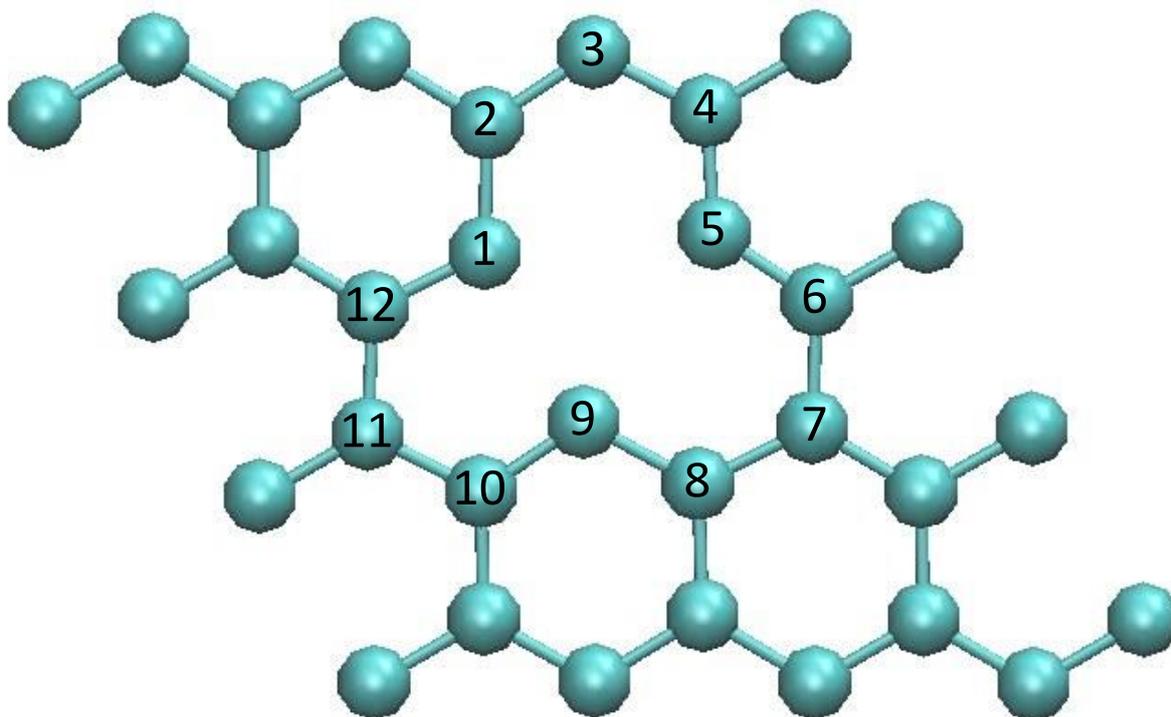


Figura 8.3. Esquema de la monovacancia de C en grafeno.

	d_{C-C} [Å] ^(b)	Cóncavo $\angle C-C-C$ [°] ^(b)	Convexo $\angle C-C-C$ [°] ^(b)
Modelo de cluster ^(a)	C1-C2: 1.38 C2-C3: 1.42	C2-C1-C12: 234.8	C1-C2-C3: 122.1 C2-C3-C4: 117.5
Modelo de slab	C1-C2: 1.43 C2-C3: 1.46	C2-C1-C12: 242.7	C1-C2-C3: 125.1 C2-C3-C4: 118.4

Tabla 8.4. Parámetros geométricos para la monovacancia de C.

(a) Calculado con PBE.

(b) Los átomos de C están considerados como se indica en la Figura 8.3.

A partir de la Tabla 8.4 se puede observar que las distancias C-C de los átomos de carbono alrededor de la vacancia difieren en aproximadamente 0.05 \AA respecto de los resultados del modelo de cluster. Por otra parte los ángulos cóncavos difieren en aproximadamente 8 grados, mientras que los convexos tienen una diferencia de entre 1 y 3 grados. Por lo tanto se puede considerar que el modelo de cluster empleado en el Cap. 6 representa aceptablemente el entorno de la vacancia de grafeno.

Es de destacar que se ha reportado en la literatura del tema que la formación de una monovacancia en grafeno está acompañada por la aparición de un carácter magnético local. Este hecho ya fue estudiado en el Capítulo 6 en el contexto del modelo de cluster. Aquí hemos realizado un estudio detallado con el modelo de slab, considerando una creciente promoción del magnetismo. Esto se efectuó analizando los estados magnéticos posibles para la superficie, mediante cálculos con spin polarizado. Los resultados indican que la energía total es más baja cuando el grafeno con una vacancia presenta un momento magnético neto de toda la celda de $0.583\mu_B$, estando esencialmente localizado alrededor del defecto. Similares resultados se han publicado en la literatura¹⁶³. Más específicamente, la energía total para el caso no magnético es más inestable que el caso magnético en 0.240 eV/celda . Obsérvese que en el cálculo con el modelo de cluster del Cap. 6 se obtuvo que el estado de triplete está más favorecido que el de singlete, indicando también magnetismo. Una comparación concreta de los valores de magnetización con el método de slab no es posible, sin embargo, ya que en los métodos DFT de orbital molecular tradicionales no se considera una población de spin fraccionaria como ocurre con los métodos DFT de bandas de energía.

En la Figura 8.4 se grafica la densidad de estados local calculada para el átomo de carbono C1, que rodea una monovacancia en grafeno. Al comparar con la Figura 8.1, se destaca la aparición de nuevos estados entre las bandas de valencia y conducción, con una LDOS no nula al nivel de Fermi, para el grafeno con vacancia, a diferencia del punto de

contacto entre las bandas de valencia y conducción en el nivel de Fermi, con una LDOS nula, para el grafeno puro. En el caso del grafeno con vacancia el perfil de las LDOS para los estados de spin up es ligeramente distinto que para los estados de spin down, con una integración distinta hasta el nivel de Fermi, lo que implica una población de spin neta no nula para la celda.

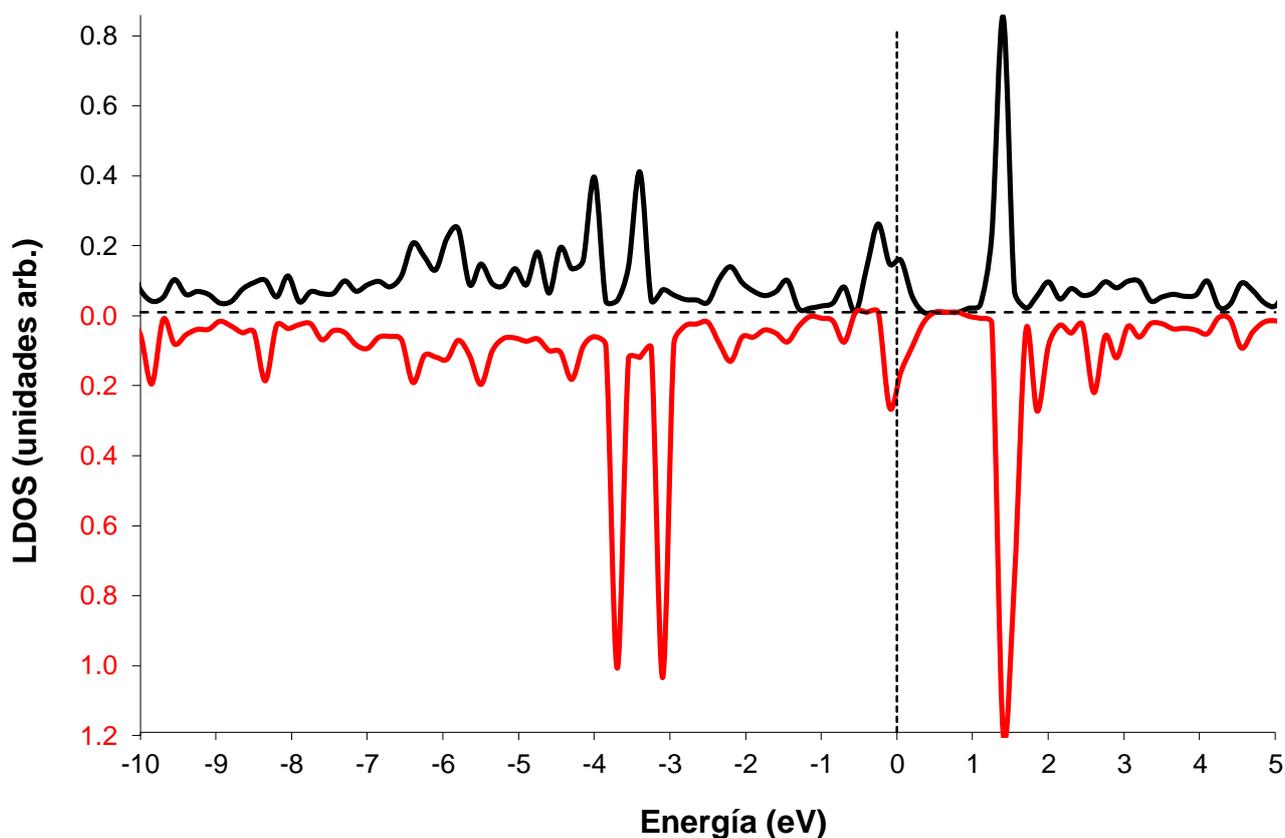


Figura 8.4. Densidad de estados local (LDOS) para el grafeno con monovacancia. En negro, estados de spin up, en rojo estados con spin down.

8.5 Resultados de Al/grafeno (monovacancia) y Al₂/grafeno (monovacancia)

Una vez definida la geometría de la monovacancia se procedió a calcular la energía de adsorción de un átomo de aluminio y de un dímero Al₂ sobre ese defecto. En el caso del sistema dímero/vacancia se adoptaron dos situaciones iniciales: con el eje tanto perpendicular como paralelo a la hoja de grafeno. Las geometrías finales de equilibrio logradas para estos tres casos se encuentran esquematizadas en las Figuras 8.5-8.8. En la Tabla 8.5 se vuelcan los valores de E_{ads} y las distancias $d_{\text{Al-C}}$ para el monómero, y $d_{\text{Al-C}}$, $d_{\text{Al-Al}}$ y $d_{\text{Al-Al}}$ para el dímero, junto con los resultados del modelo de cluster. Se señala que, para la adsorción de un dímero de Al en una vacancia de grafeno con el modelo de slab, se obtuvieron finalmente sólo las configuraciones H3, H3-H6 y H3-B. En particular se observa que la geometría H3-H6 indica que el dímero está disociado, tal como se obtuvo con el modelo de cluster. Por otra parte se verificó que en todos los casos considerados los resultados no magnéticos son más favorecidos que los magnéticos, de acuerdo con lo obtenido con el modelo de cluster: estado doblete altamente deslocalizado para Al/grafeno(monovacancia) y singlete para Al₂/grafeno(monovacancia). Finalmente se puede acotar que la presencia de otras dos geometrías de equilibrio (H5-H5 y H3-T) en el modelo de cluster se puede adjudicar a la falta de simetría traslacional en el mismo.

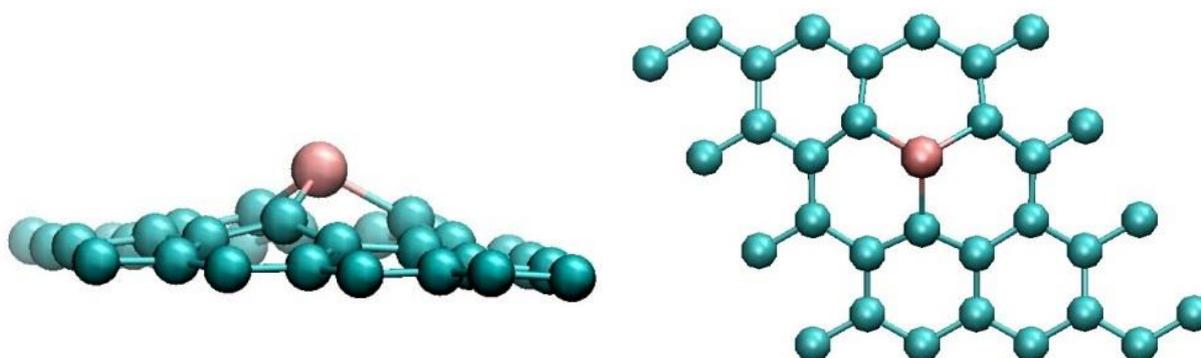


Figura 8.5. Sistema Al/grafeno (monovacancia).

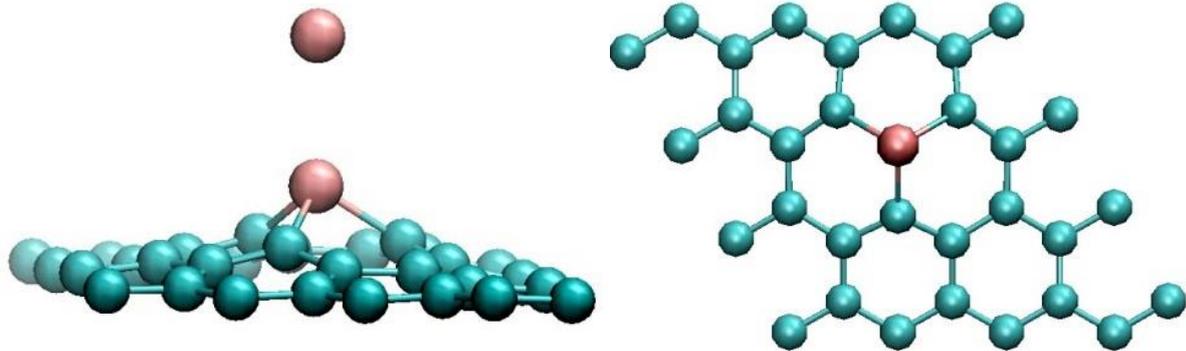


Figura 8.6. Sistema Al_2 /grafeno. Sitio H3.

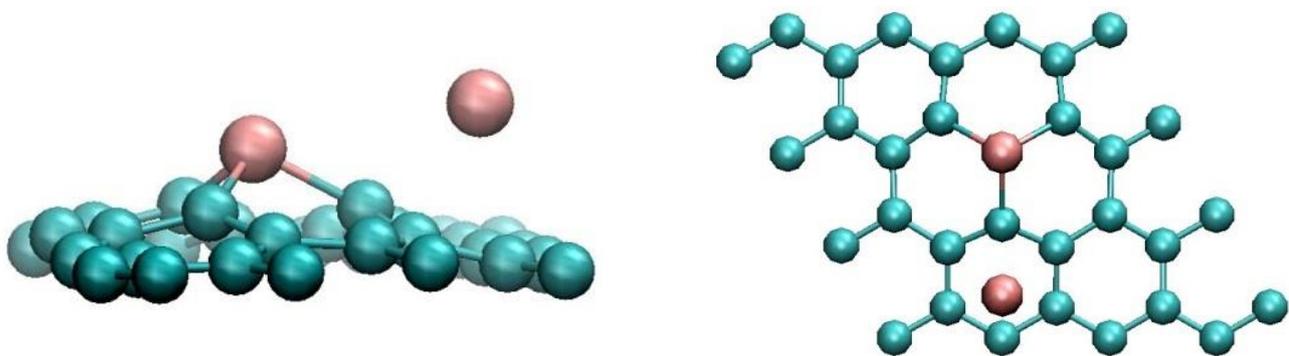


Figura 8.7. Sistema Al_2 /grafeno. Sitio H3-H6.

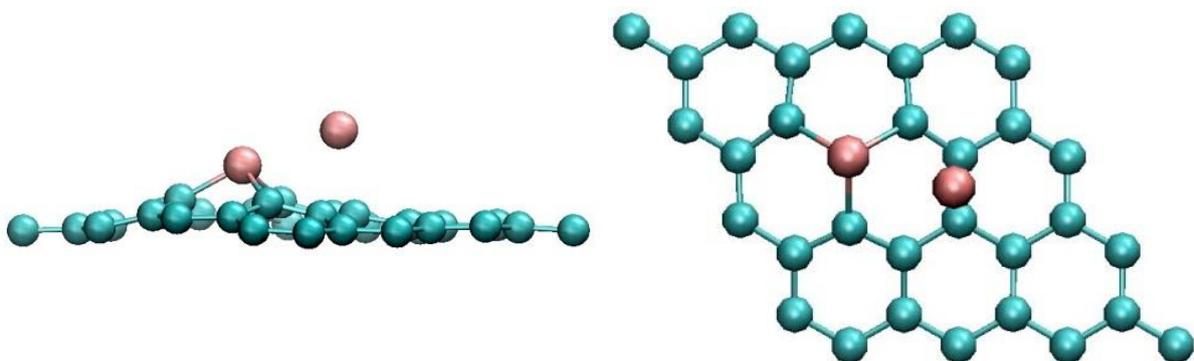


Figura 8.8. Sistema Al_2 /grafeno. Sitio H3-B.

	Sitio	E_{ads} [eV]	$d_{\text{Al(1)-C(1)}}$ [Å]	$d_{\text{Al(2)-C(2)}}$ [Å]	$d_{\text{Al(1)-Al(2)}}$ [Å]
Modelo de slab	Al (H3)	-5.51	1.85	---	---
	Al ₂ (H3)	-5.88	1.90	4.09	2.74
	Al ₂ (H3-H6)	-6.38	1.85	2.59	3.40
	Al ₂ (H3-B)	-6.46	1.88	2.36	2.67
Modelo de cluster	Al (H3) ^(a)	-4.63	1.87	---	---
	Al ₂ (H3) ^{(a) (b)}	-4.93	1.90	4.10	2.72
	Al ₂ (H3-H6) ^(a)	-5.40	1.86	2.60	3.35
	Al ₂ (H3-B) ^(a)	-5.69	1.89	2.35	2.69

Tabla 8.5. Energías de adsorción y distancias más relevantes para un monómero y dímero de Al adsorbidos sobre una monovacancia de grafeno.

(a) Calculado con PBE.

(b) Con restricción de movilidad al átomo de Al más lejano a la superficie.

Al(1) y C(1) identifican al átomo de Al más cercano a la superficie y su(s) primer(os) C vecino(s), respectivamente. Al(2) y C(2) identifican al Al más alejado a la superficie y su(s) primer(os) C vecino(s), respectivamente.

La magnitud de los valores de E_{ads} calculados con el modelo de slab resultan ser 0.7-1.3 eV más grandes en comparación con el método de cluster, pero conservan entre sí la misma secuencia de ordenamiento: monómero < dímero (H3) < dímero (H3-H6) < dímero (H3-B). En general las distancias son, como máximo, 0.06 Å más largas en el modelo de slab. En consecuencia se puede decir que, como en el caso de la adsorción sobre la superficie perfecta de grafeno, existe una buena correlación cuantitativa entre los dos métodos en términos relativos para las energías y en términos absolutos para las distancias.

8.6 Conclusiones

En este Capítulo se analizaron los resultados previos de los Capítulos 6 y 7 de una manera crítica empleando un modelo de slab.

Los resultados indican que tanto para la adsorción de un átomo de Al sobre los sitios regulares de grafeno como para adsorción de un átomo o de un dímero de Al sobre un monovacancia de grafeno se obtiene una buena correlación cuantitativa entre los dos métodos en términos relativos para las energías y en términos absolutos para la distancias.

El análisis de las energías involucradas en la formación de la monovacancia y de sus propiedades magnéticas muestra un muy buen acuerdo entre los dos modelos.

CAPÍTULO 9

Conclusiones generales

La tarea de investigación de esta Tesis estuvo dirigida al estudio teórico de la interacción de grafeno con H, Al y Al₂, en vistas a poner en evidencia las interacciones predominantes tanto de origen dispersivo como las de tipo químico y en particular estudiar el papel desempeñado por eventuales transferencias de carga.

Las principales conclusiones de esta investigación son las siguientes:

- En el estudio de la fisisorción de H en grafeno, la incorporación de un término de dispersión dentro de la aproximación DFT lleva a una importante mejora en la optimización de distancias, energías de fisisorción y barreras mínimas de difusión.
- En general en la literatura se han publicado trabajos previos en donde se estudia la adsorción de un átomo de Al en la superficie regular de grafeno utilizando el funcional PBE, donde se puede observar que se produce una quimisorción débil ($|E_{ads}| \sim 0.3-0.4$ eV) a una distancia Al-grafeno de 2.1-2.2 Å, y en donde está favorecido el sitio de adsorción hollow. Nuestros resultados con el modelo de cluster y utilizando el funcional PBE indican que los sitios hollow y bridge son ligeramente más estables que los top, con una distancia Al-grafeno similar a lo previamente publicado. Contrariamente a esta situación, los resultados obtenidos aquí con el funcional B3LYP indican que la reacción Al-grafeno es termodinámicamente desfavorable, con distancias Al-grafeno un tanto más grandes (alrededor de 0.05-0.08 Å mayores), favoreciendo el sitio top. Los cálculos realizados a nivel MP2 indican que, a esas distancias, se produce una importante repulsión. Esto sugiere que los resultados obtenidos con el funcional B3LYP se deben a los efectos de correlación. Por otro lado, a grandes distancias (cerca de los 3.0 Å), las fuerzas dispersas atractivas proporcionan un mínimo en

la PES, cuyo valor de E_{ads} es de la misma magnitud que el obtenido para el funcional PBE a distancias menores.

- La situación de la adsorción de un átomo de Al en una monovacancia de grafeno, en cambio, se describe de manera análoga utilizando los funcionales PBE y B3LYP, obteniendo una magnitud mucho mayor, para los valores de energía de adsorción, que en el caso de la superficie perfecta de grafeno ($\sim 4.5-4.7$ eV vs $0.3-0.4$ eV). Es destacar que el átomo de Al anula el magnetismo localizado del defecto produciéndose un transferencia de carga electrónica hacia la hoja de grafeno. En cuanto a la adsorción de un átomo de Al en una divacancia (sitio que no presenta magnetismo) la interacción es aún más fuerte, con una energía de adsorción de mayor magnitud (~ 6 eV).

- Los resultados correspondientes a $\text{Al}_2/\text{grafeno}(\text{monovacancia})$ indican que se pueden presentar 5 geometrías de adsorción diferentes, de las cuales aquellas en la que el dímero Al_2 está completamente horizontal o casi-vertical poseen las energías de adsorción de menor magnitud. En las restantes geometrías uno de los átomos de Al está ubicado sobre el centro de la monovacancia y el otro sobre un sitio de alta simetría de la red del grafeno. En particular si se ubica sobre un anillo C6 del grafeno, se produce la disociación del dímero. La magnitud de la energía de adsorción varía en el rango $2.4-5.7$ eV. Esto es, en el caso más estable, la interacción es más fuerte que la observada para el sistema $\text{Al}_1/\text{grafeno}$. Cuando se emplea el funcional PBE está ausente la geometría vertical. Pero un cálculo imponiendo esa geometría arroja resultados que siguen las mismas tendencias de las otras geometrías, al comparar con lo obtenido con el funcional B3LYP. En todos los casos una parte de esta interacción es de tipo iónico, dado que se observa una transferencia de carga electrónica desde el dímero hacia el grafeno, siendo este fenómeno más notable en las geometrías donde la energía de adsorción tiene una magnitud mayor.

- En lo que respecta a la adsorción del dímero Al_2 en una divacancia, se observaron dos geometrías de adsorción, una en la que el dímero Al_2 está completamente horizontal y otra donde uno de los átomos de Al está ubicado sobre el centro de la divacancia y el otro sobre un sitio dicordinado de la red del grafeno. En el segundo de estos sitios la interacción es muy fuerte, con una energía de adsorción de mayor magnitud ($\sim 6eV$) que para el dímero en la geometría más favorecida de la monovacancia. Esto se relaciona con una significativa transferencia de carga electrónica al grafeno.

- Las conclusiones anteriores para los sistemas Al_1 /grafeno, Al_1 /grafeno(monovacancia) y Al_2 /grafeno(monovacancia), que se obtuvieron con un modelo de cluster, están en buena correlación con aquellos obtenidos con un modelo de periódico de slab, cuando se consideran las mismas geometrías de adsorción. En el modelo periódico de slab no se encontró una geometría estable donde la molécula Al_2 adopte una orientación paralela a la hoja de grafeno.

CAPÍTULO 10

Referencias

-
- ¹ A. K. Geim, *Science* 324 (2009) 1530.
- ² D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, *J. Phys. Condens. Matter* 21 (2009) 344205.
- ³ P. A. Hu, J. Zhang, L. Li, Z. Wang, W. O'Neill, P. Estrela, *Sensors* 10 (2010) 5133.
- ⁴ W. F. Coleman, Tesis Doctoral: “Hybrid Orbitals and the Localized Electron Model”, Universidad de Wellesley (2003).
- ⁵ O. Leenaerts, Tesis Doctoral: “An ab initio study of the adsorption of atoms and molecules graphene”, Universidad de Antwerpen (2010).
- ⁶ K. S. Novosolov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. Firsov, *Science* 306 (2004) 666.
- ⁷ A. K. Geim, K. S. Novosolov, *Nat. Materials* 6 (2007) 183.
- ⁸ L. D. Landau, *Phys. Z. Sowjetunion* 11 (1937) 26.
- ⁹ V. M. Pereira, F. Guinea, J. M. B. Lopes dos Santos, N. M. R. Peres, A. H. Castro Neto, *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006) 036801.
- ¹⁰ A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novosolov, A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.* 81 (2009) 109.
- ¹¹ S. Wu, L. Jing, Q. Li, Q. W. Shi, J. Chen, H. Su, X. Wang, J. Yang, *Phys. Rev. B* 77 (2008) 195411.
- ¹² J. Barzola-Quiquia, P. Esquinazi, M. Rothermel, D. Spemann, T. Butz, N. García, *Phys. Rev. B* 76 (2007) 161403.
- ¹³ J. Bai, X. Zhong, S. Jiang, Y. Huang, X. Duan, *Nat. Nano* 5 (2010) 190.
- ¹⁴ O. Lehtinen, Tesis Doctoral: “Irradiation effects in graphene and related materials”, Universidad de Helsinki (2011).
- ¹⁵ I. Fampiou, A. Ramasubramaniam, *J. Phys. Chem. C*, 116 (2012) 6543–6555.
- ¹⁶ M. A. Ramos, J. Barzola-Quiquia, P. Esquinazi, A. Muñoz Martín, A. Climent-Font, M. García Hernández, *Phys. Rev. B* 81 (2010) 214404.
- ¹⁷ A. Kumar, D. K. Avasthi, J. C. Pivin, A. Tripathi, F. Singh, *Phys. Rev. B* 74 (2006) 153409.
- ¹⁸ A. L. Friedman, H. Chun, Y. J. Jung, D. Heiman, E. R. Glaser, L. Menon, *Phys. Rev. B* 81 (2010) 115461.
- ¹⁹ S. Talapatra, P. G. Ganesan, T. Kim, R. Vajtai, M. Huang, M. Shima, G. Ramanath, D. Srivastava, S. C. Deevi, P. M. Ajayan, *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005) 097201.
- ²⁰ Y. Wang, Y. Huang, Y. Song, X. Zhang, Y. Ma, J. Liang, Y. Chen, *Nano Lett.* 9 (2009) 220.
- ²¹ M. Sepioni, R. R. Nair, S. Rablen, J. Narayanan, F. Tuna, R. Winpenney, A. K. Geim, I. V. Grigorieva, *Phys. Rev. Lett.* 105 (2010) 207205.

-
- ²² F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, K. S. Novosolov, *Nat. Materials* 6 (2007) 652.
- ²³ G. Lu, L. E. Ocola, J. H. Chen, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 83111.
- ²⁴ J. T. Robinson, F. K. Perkins, E. S. Snow, Z. Q. Wei, P. E. Sheehan, *Nano Lett.* 8 (2008) 3137–4130.
- ²⁵ R. M Ribeiro, N. M. R. Peres, J. Coutinho, P. R. Briddon, *Phys. Rev.B* 78 (2008) 075442.
- ²⁶ A. Janotti, S. H. Wei, D. J. Singh, *Phys. Rev.B* 64 (2001) 174107.
- ²⁷ J. P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev.B* 23 (1981) 5048.
- ²⁸ T. Enoki, M. Suzuki, M. Endo, *Graphite Intercalation Compounds and Applications* (New York: Oxford University Press) (2003).
- ²⁹ S. Helveg, C. López-Cartes, J. Sehested, P. L. Hansen, B. C. Clausen, J. L. Rostrup-Nielsen, F. Abild-Pedersen, J. K. Nørskov, *Nature* 427 (2004) 426.
- ³⁰ T. E. Weller, M. Ellerby, S. Saxena, R. P. Smith, N. T. Skipper, *Nat. Phys.* 1 (2005) 39–41.
- ³¹ D. Stojkovic, P. Zhang, P. E. Lammert, V. H. Crespi, *Phys. Rev.B* 68 (2003) 195406.
- ³² E. J. Duplock, M. Scheffler, P. J. D. Lindan, *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004) 225502.
- ³³ P. O. Lehtinen, A. S. Foster, Y. Ma, A. V. Krasheninnikov, R. M. Niemien, *Phys.Rev.Lett.* 93 (2004) 187202.
- ³⁴ M. H. Sluiter, Y. Kawazoe, *Phys. Rev.B* 68 (2003) 085410.
- ³⁵ O. V. Yazyev, L. Helm, *Phys. Rev.B* 75 (2007) 125408.
- ³⁶ J. O. Sofo, A. S. Chaudhari, G. D. Barber, *Phys. Rev.B* 75 (2007) 153401.
- ³⁷ T. Roman, W. A. Diño, H. Nakanishi, H. Kasai, T. Sugimoto, K. Tange, *Japan J. Appl. Phys.* (2006) 451765–7.
- ³⁸ D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, *J. Phys.: Condens. Matter* 21 (2009) 344205.
- ³⁹ Y. Ferro, D. Teillet-Billy, N. Rougeau, V. Sidis, S. Morisset, A. Allouche, *Phys. Rev.B* 78 (2008) 085417.
- ⁴⁰ D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, *Phys. Rev.B* 78 (2008) 085413.
- ⁴¹ L. Hornekær, Z. Sljivancanini, W. Xu, R. Otero, E. Rauls, I. Stensgaard, E. Lægsgaard, B. Hammer, F. Besenbacher, *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006) 156104.
- ⁴² J. C. Meyer, C. O. Girit, M. F. Crommie, A. Zettl, *Nature* 454 (2008) 319–22.
- ⁴³ K.T. Chan, J. B. Neaton, M.L. Cohen, *Physical Review B* 77 (2008) 235430.
- ⁴⁴ L. Hu, X. Hu, X. Wu, C. Du, Y. Dai, J. Deng, *Physica B* 405 (2010) 333.
- ⁴⁵ L. S. Panchokarla, K. S. Subrahmanyam, S. K. Saha, A. Govindaraj, H.R. Krishnamurthy, U. V. Waghmare, C. N. R. Rao, *Adv. Mater.* 21 (2009) 4726-4730.
- ⁴⁶ B. Guo, L. Fang, B. Zhang, J. R. Gong, *Insciences J.* 1 (2011) 80-89.
- ⁴⁷ P.A. Denis, *Chem. Phys. Lett.* 492 (2010) 251.

-
- ⁴⁸ O. Leenaerts, B. Partoens, F.M. Peeters, *Physical Review B* 77 (2008) 125416.
- ⁴⁹ J. Dai, J. Yuan, P. Giannozzi, *Applied Physics Letters* 95 (2009) 232105.
- ⁵⁰ P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864.
- ⁵¹ W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.A* 140 (1965) 1133.
- ⁵² J.C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids*, Vol. 4 McGraw-Hill New York (1974).
- ⁵³ S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58 (1980) 1200.
- ⁵⁴ J. P Perdew, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 8822.
- ⁵⁵ J. P Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 8800.
- ⁵⁶ A. Becke, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098.
- ⁵⁷ C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785.
- ⁵⁸ J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 6671.
- ⁵⁹ J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244.
- ⁶⁰ J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- ⁶¹ B. Hammer, L. B. Hansen, J. K. Norskov, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 7413.
- ⁶² A. D. Becke *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 1372.
- ⁶³ A. D. Becke *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.
- ⁶⁴ P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* 98 (1994) 11623.
- ⁶⁵ S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58 (1980) 1200.
- ⁶⁶ R. H. Wertig, W. Koch, *Chem. Phys. Lett.* 268 (1997) 345.
- ⁶⁷ A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Dover Publications, Inc., (1996).
- ⁶⁸ S. F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* 19 (1970) 553.
- ⁶⁹ R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* 23 (1955) 1833.
- ⁷⁰ K.A.E. Reed, L.A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* 88 (1988) 899.
- ⁷¹ A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 5397.
- ⁷² J. P. Foster, F. J. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7211.
- ⁷³ A. E Reed., F.J Weinhold, *J. Chem. Phys* 83 (1985) 1736.
- ⁷⁴ A. E. Reed, F. J. Weinhold, *J. Chem. Phys* 78 (1983) 4066.
- ⁷⁵ A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. J. Weinhold, *Chem. Rev.* 88 (1988) 899.

-
- ⁷⁶ R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* 3 (1935) 573.
- ⁷⁷ P. S. Bagus, F. Illas, *The Surface Chemical Bond en Encyclopedia of Computational Chemistry*, ed. By P. R. Schleyer, N. L. Allinger, T. Clark, J. Gasteiger, P. A. Kollman, H. F. Schaefer III, P. R. Schreiner, John Wiley & Sons, Chichester, 1998.
- ⁷⁸ J. Saues, *Chem. Rev.* 89 (1989) 199.
- ⁷⁹ F. Illas, C. Sousa, J. R. B. Gomes, A. Clotet, J. M. Ricart, *Elementary steps of catalytic processes on metallic and bimetallic surfaces en Theoretical aspects of heterogenous catalysis*, M.A.C. Nascimento, Elsevier, Holanda, 2001.
- ⁸⁰ A. Gil, A. Clotet, J. M. Ricart, G. Kresse, M. García-Hernández, N. Rösch, P. Sautet, *Surf. Sci.* 530 (2003) 71.
- ⁸¹ D. Curulla, A. Clotet, J. M. Ricart, F. Illas, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 5246.
- ⁸² G. Pacchioni, *Heterogeneous Chemistry Reviews* 2 (1996) 271.
- ⁸³ F. Illas, J. Rubio, J. M. Ricart, G. Pacchioni, *J. Chem. Phys.* 105 (1996) 7192.
- ⁸⁴ J. M Ricart, A. Clotet, F. Illas, J. Rubio, *J. Chem. Phys.* 100 (1994) 1988.
- ⁸⁵ F. Illas, J. Rubio, J. M. Ricart, *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 260.
- ⁸⁶ T. Klüner, N. Govind, Y.A.Wang, E.A. Carter, *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001) 5954.
- ⁸⁷ H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- ⁸⁸ D. R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* 43 (1979) 1494.
- ⁸⁹ W. C. Topp, J. J. Hopfield, *Phys. Rev. B* 7 (1973) 1295.
- ⁹⁰ C. Rostgaard, arXiv: 0910.1921v2, *Condensed Matter, Materials Science*, 12 Oct 2009, Cornell University.
- ⁹¹ G. A. Somorjai, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, Wiley, New York, 1994.
- ⁹² G. A. Somorjai, *Langmuir* 7 (1991) 3176.
- ⁹³ J. Klimes, A. Michaelides, *J. Chem. Phys.* 137 (2012) 120901.
- ⁹⁴ M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D.C. Langreth, B.I. Lundqvist, *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004) 246401.
- ⁹⁵ L. Jelaica, V. Sidis, *Chem. Phys. Lett.* 300 (1999) 157.
- ⁹⁶ X. Sha, B. Jackson, *Surf. Sci.* 496 (2002) 318.
- ⁹⁷ G. M. Psofogiannakis, G. E. Froudakis, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 14908.
- ⁹⁸ M. Bonfanti, R. Martinazzo, G. F. Tantardini, A. Ponti, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 5825.
- ⁹⁹ P. Ehrenfreund et al., *Rep. Prog. Phys.* 65 (2002) 1427.
- ¹⁰⁰ S. Morisset, F. Aguillon, M. Sizun, V. Sidis, *J. Chem. Phys.* 122 (2005) 194702.
- ¹⁰¹ R. W. Williams, D. Malhotra, *Chem. Phys.* 327 (2006) 54.
- ¹⁰² Q. Wu, W. Yang, *J. Chem. Phys.* 116 (2002) 515.

-
- ¹⁰³ A. J. Du, S. C. Smith, *Nanotech.* 16 (2005) 2118.
- ¹⁰⁴ K. Tonigold, A. Gross, *J. Chem. Phys.* 132 (2010) 224701.
- ¹⁰⁵ E. Ghio, L. Mattera, C. Salvo, F. Tommasini, U. Valbusa, *J. Chem. Phys.* 73 (1980) 557.
- ¹⁰⁶ Gaussian 03, Revision C.02, M.J. Frisch et al., Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- ¹⁰⁷ W. T. M. Mooij, F. B. van Duijneveldt, J. G. C. M. van Duijneveldt-van de Rijdt, B. P. van Eijck, *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 9872.
- ¹⁰⁸ A. Bondi, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 441.
- ¹⁰⁹ T. A. Halgren, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 7827.
- ¹¹⁰ J. C. Slater, J. G. Kirkwood, *Phys. Rev.* 37 (1931) 682.
- ¹¹¹ H. Bergeron, N. Rougeau, V. Sidis, M. Sizun, D. Teillet-Billy, F. Aguillon, *J. Phys. Chem. A* 112 (2008) 11921.
- ¹¹² N. Kobko, J. J. Dannenberg, *J. Phys. Chem. A* 105 (2001) 1944.
- ¹¹³ W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH Verlag, 2nd Edition, 2001, Chapter 12.
- ¹¹⁴ L. Sheng, Y. Ono, T. Taketsugu, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 3544.
- ¹¹⁵ A. Ferre-Vilaplana, *J. Chem. Phys.* 122 (2005) 104709.
- ¹¹⁶ S. Grimme, *J. Comput. Chem.* 25 (2004) 1463.
- ¹¹⁷ S. Grimme, *J. Comput. Chem.* 27 (2006) 1787.
- ¹¹⁸ N. Rougeau, D. Teillet-Billy, V. Sidis, *Phys. Chem.* 13 (2011) 17579.
- ¹¹⁹ S. Grimme, J. Antony, S. Erlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* 132 (2010) 154104.
- ¹²⁰ J. Ma, A. Michaelides, S. Alfè, *J. Chem. Phys.* 134 (2011) 134701.
- ¹²¹ M. Elstner, P. Hobza, T. Frauenheim, S. Suhai, E. Kaxiras, *J. Chem. Phys.* 114 (2001) 5149.
- ¹²² Q. Zhao, M. Buongiorno Nardelli, W. Lu, J. Bernholc, *Nano Lett.* 5 (2005) 847; P.V. Kamat, *J. Phys. Chem. Lett.* 1 (2010) 520.
- ¹²³ B. K. Kim, N. Park, P. S. Na, H. M. So, J. J. Kim, H. Kim, K. J. Kong, H. Chang, B. H. Ryu, Y. Choi, J. O Lee, *Nanotechnology* 17 (2006) 496.
- ¹²⁴ G. M. Psfogiannakis, G. E. Froudakis, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 14908.
- ¹²⁵ Y. Wang, V. Schmidt, S. Senz, U. Gösele, *Nature Nanotech.* 1 (2006) 186.
- ¹²⁶ J. Koller, R.G. Bergman, *Organometallics* 30 (2011) 3217.
- ¹²⁷ J. Dai, J. Yuan, P. Giannozzi, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 232105; J. Dai, J. Yuan, *Phys. Rev. B* 81 (2010) 165414.
- ¹²⁸ Z. M. Ao, J. Yang, S. Li, Q. Jiang, *Chem. Phys. Lett.* 461 (2008) 276.

-
- ¹²⁹ Z. M. Ao, S. Li, Q. Jiang, *Solid State Comm.* 150 (2010) 680.
- ¹³⁰ X. Qin, Q. Meng, W. Zhao, *Surf. Sci.* 605 (2011) 930.
- ¹³¹ M. Chi, Y. P. Zhao, *Comput. Mat. Sci.* 46 (2009) 1085–1090.
- ¹³² D. H. Lim, A. Suarez Negreira, J. Wilcox, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 8961.
- ¹³³ O. V. Yazyev, L. Helm, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 125408.
- ¹³⁴ R. Singh, P. Kroll, *J. Phys. Condens. Matter* 21 (2009) 196002.
- ¹³⁵ R. Wang, D. Zhang, W. Sun, Z. Han, C. Liu, *THEOCHEM* 806 (2007) 93.
- ¹³⁶ K. T. Chan, J. B. Neaton, M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 77 (2008) 234530.
- ¹³⁷ I. Moullet, *Surf. Sci.* 331-333 (1995) 697.
- ¹³⁸ L. Hu, X. Hu, X. Wu, C. Du, Y. Dai, J. Deng, *Physica B* 405 (2010) 3337.
- ¹³⁹ Gaussian 03, M. J. Frisch et. al., Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (2003).
- ¹⁴⁰ R. M. Ferullo, N. F. Domancich, N. J. Castellani, *Chem. Phys. Lett.* 500 (2010) 283; Y. Ferro, A. Allouche, F. Marinelli, C. Brosset, *Surface Science* 559 (2004) 158.
- ¹⁴¹ J. P. Perdew, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- ¹⁴² A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.
- ¹⁴³ M. Head-Gordon, J. A. Pople, M. J. Frisch, *Chemical Physics Letters* 153 (1988) 503.
- ¹⁴⁴ S. F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* 19 (1970) 553.
- ¹⁴⁵ K. Nakada, A. Ishii, *Solid State Comm.* 151 (2011) 13.
- ¹⁴⁶ S. Srivastava, J. Almlöf, *Surf. Sci.* 274 (1992) 113.
- ¹⁴⁷ E. Ganz, K. Sattler, J. Clarke, *Surf. Sci.* 219 (1989) 33
- ¹⁴⁸ V. Maurice, P. Marcus, *Surf. Sci.* 275 (1992) 65.
- ¹⁴⁹ P. A. Denis, *Chem. Phys. Letters* 492 (2010) 251.
- ¹⁵⁰ I. Fampiou, A. Ramasubramaniam, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 6543.
- ¹⁵¹ M. K. Srivastava, Y. Wang, A. F. Kemper, H. P. Cheng, *Physical Review B* 85 (2012) 165444.
- ¹⁵² D. H. Lim, A. Suarez Negreira, J. Wilcox, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 8961.
- ¹⁵³ Q. Zhao, M. Buongiorno Nardelli, W. Lu, J. Bernholc, *Nano Lett.* 5 (2005) 847.
- ¹⁵⁴ I. Moullet, *Surface Science* 331-333 (1995) 697.
- ¹⁵⁵ O. Ü. Aktürk, M. Tomak, *Physical Review B* 80 (2009) 085417.
- ¹⁵⁶ C. Longo, J. Carrete, J. Ferrer, L. J. Gallego, *Physical Review B* 81 (2010) 115418.

-
- ¹⁵⁷ L.G.M. Pettersson, C.W. Bauschlicher, T. Halicioglu, *J. Chem. Phys.* 87 (1987) 2205.
- ¹⁵⁸ G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* 47 (1994) 558; G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 14251; G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* 6 (1996) 15; G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11169.
- ¹⁵⁹ G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 1758.
- ¹⁶⁰ J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- ¹⁶¹ E. Wimmer, A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* 26 (1982) 4571.
- ¹⁶² K. T. Chan, J. B. Neaton, M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 77 (2008) 234530.
- ¹⁶³ S. Grimme, *J. Comput. Chem.* 27 (2006) 1787.
- ¹⁶⁴ R. Singh, P. Kroll, *J. Phys.: Condens. Matter* 21 (2009) 196002.