



IPICYT

**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

POSGRADO EN CIENCIAS APLICADAS

**Adsorción de compuestos organosulfurados sobre
nanosuperficies funcionalizadas de carbono**

Tesis que presenta

Pedro Navarro Santos

Para obtener el grado de

Doctor en Ciencias Aplicadas

En la opción de

Nanociencias y Nanotecnología

Directores de la Tesis:

Dr. Román López Sandoval

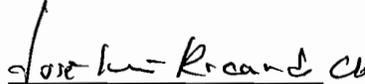
Dr. José Luis Rivera Rojas

San Luis Potosí, S.L.P., Junio de 2011.



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “**Adsorción de compuestos organosulfurados sobre nanosuperficies funcionalizadas de carbono**” presentada para obtener el Grado de de Doctor en Ciencias Aplicadas en la opción de Nanociencias y Nanotecnología fue elaborada por **Pedro Navarro Santos** y aprobada el **20 de junio de 2011** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.


Dr. José Luis Ricardo Chávez
(Presidente)


Dr. Haret Codratian Rosú Barbus
(Secretario)


Dr. José Luis Rivera Rojas
(Sinodal)


Dr. Román López Sandoval
(Sinodal)


Dr. José Luis Rodríguez López
(Sinodal)



Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en la División de Materiales Avanzados con tiempo de cómputo provisto por el Centro Nacional de Supercómputo del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la codirección del Doctor Román López Sandoval de la División de Materiales Avanzados del IPICYT y del Doctor José Luis Rivera Rojas de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Michoacana de San Nicolas de Hidalgo.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) No.195323 y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.

El autor también recibió por parte del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica a través de su Comité de Becas apoyo para la asistencia al evento American Institute of Chemical Engineering Meeting 2007 realizado en la ciudad de Salt Lake City, Utah, USA.

Además, el CONACyT otorgó al autor una beca mixta para realizar una estancia de investigación en la Universidad de Vanderbilt en la ciudad de Nashville, Tennessee, USA durante el periodo de marzo de 2009 a febrero de 2010.



Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 034 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Doctorado en Ciencias Aplicadas en la opción de Nanociencias y Nanotecnología está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 20 días del mes de junio del año 2011, se reunió a las 11:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. José Luis Ricardo Chávez	Presidente	IPICYT
Dr. Haret-Codratian Rosu Barbus	Secretario	IPICYT
Dr. José Luis Rivera Rojas	Sinodal externo	UMSNH
Dr. José Luis Rodríguez López	Sinodal	IPICYT
Dr. Román López Sandoval	Sinodal	IPICYT

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

**DOCTOR EN CIENCIAS APLICADAS
EN LA OPCIÓN DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA**

sustentó el C.

Pedro Navarro Santos

sobre la Tesis intitulada:

Adsorción de compuestos organosulfurados sobre superficies funcionalizadas de carbono

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. Román López Sandoval
Dr. José Luis Rivera Rojas (UMSNH)

El Jurado, después de deliberar, determinó

APROBARLO

Dándose por terminado el acto a las 12:35 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición del interesado y para los fines que al mismo convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 20 días del mes de junio de 2011.

Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado

Dr. Marcial Bonilla Marín
Secretario Académico



Dedicatorias

Quiero dedicar este trabajo de tesis a mi bebe que esta por nacer y en poco tiempo nos alegrará la vida, además a mi esposa Lileny por su completo apoyo y comprensión al sacrificar el tiempo juntos .

A mis padres, por todo lo que me han dado en esta vida, especialmente por sus sabios consejos y su invaluable apoyo en todo momento.

A mis hermanos Saret y Marco, por estar siempre cuando más los he necesitado. Sin olvidar a Serena y mi pequeño Ricky.

Al profe Dago y a la maestra Ana por su ayuda incondicional.

A mi abuelita Martina, que desde el cielo me guía y seguramente en estos momentos debe estar orgullosa de mi.

Agradecimientos

Estos cuatro últimos años han sido para mí unos de los más importantes e intensos de mi trayectoria profesional. En este tiempo he tenido la enorme suerte y satisfacción de conocer y de trabajar con personas que me han ayudado —de una forma u otra— en la materialización de un esfuerzo de investigación que se recoge en el presente documento de tesis doctoral, y a las que les estoy profundamente agradecido.

Quiero agradecer primeramente al Dr. Roman Lopez Sandoval codirector de mi tesis, por haber creído en mí y que confió en mi capacidad de hacer investigación; algo muy importante que quiero externar... le aprendí a saber culminar el trabajo científico empezado.

Al Dr. José Luis Rivera Rojas codirector de tesis, por su apoyo tanto profesional como personal y por su gran ayuda para alcanzar mis objetivos.

Al los miembros del Jurado Calificador por sus importantes observaciones para mejorar este documento, especialmente al Dr. José Luis Ricardo Chávez por su gran ayuda en mi formación académica y su valiosa contribución en la interpretación de resultados, sin olvidar su apoyo como buen amigo.

Al Dr. Chavez por el apoyo recibido para realizar una estancia en la Universidad de Kassel, Alemania con el proyecto: S-2110 bilateral México Alemania (DAAD-CONACyT) titulo: Formación de momentos magnéticos locales y efecto Kondo en agregados metálicos dopados con impurezas metálicas.

A todos mi mayor reconocimiento y gratitud.

“No intentes ser un hombre de éxito. Intenta ser un hombre de valor.”

Albert Einstein

Contenido

Lista de tablas	x
Lista de figuras	xi
Resumen	xiii
Abstract	xiv
Capítulo 1	1
Introducción General	1
1.1 Antecedentes	1
1.2 Procesos de adsorción selectiva	4
1.3. Adsorción de contaminantes organosulfurados sobre polímeros funcionalizados	6
1.4. Justificación	15
Capítulo 2	17
Metodología computacional	17
2.1. Teoría del funcional de la densidad	19
2.1.1 <i>Teorema de Hohenberg - Kohn</i>	20
2.1.2 <i>Ecuación de Kohn - Sham</i>	21
2.2 Estructura electrónica de sólidos	25
2.3 VASP	27
2.3.1 <i>Pseudopotenciales</i>	29
2.3.2 <i>El método PAW</i>	30
2.4 Jerarquía de los funcionales de la DFT	34
2.5 Aproximación Local (Espín) de la densidad (L(S)DA) y aproximación del gradiente generalizado (GGA)	35
2.5 Funcionales meta-GGA	38
2.6 Funcionales híbridos	39

Capítulo 3	44
Reactividad de los derivados alquilados del DBT	44
3.1 Introducción	44
3.2 Metodología	46
3.3 Resultados	49
3.4 Conclusiones	60
Capítulo 4	61
Sintonización de las propiedades electrónicas de nanoribbons de carbono armchair mediante el dopaje selectivo de boro	61
4.1 Introducción	61
4.2 Metodología	64
4.3 Resultados	65
4.3.1 Estabilidad de los ACNRs y sus propiedades estructurales	65
4.3.2. Propiedades electrónicas de los ACNRs	70
4.4 Conclusiones	79
Capítulo 5	81
Efecto del patrón de dopaje de boro sobre las propiedades electrónicas y magnéticas de nanoribbons de carbono tipo zigzag	81
5.1 Introducción	81
5.2 Metodología	86
5.3 Resultados	86
5.4 Conclusiones	96
Capítulo 6	97
Adsorción del DBT sobre nanoribbons de carbono tipo armchair	97
6.1 Introducción	97
6.2 Resultados	99
Conclusiones generales	103

Expectativas y trabajo futuro	104
Bibliografía	106
Anexos	119

Nota: Los conceptos científicos tomados del idioma inglés se muestran en el cuerpo del texto en letra *itálica*.

Lista de tablas

- Tabla 3.1:** Propiedades electrostáticas y geométricas en estado fundamental de 7TM1 – 7TM3, y 7DM: Carga del átomo de azufre, q_s , momento dipolar, μ , distancias de enlace, d , y ángulos de enlace a . 51
- Tabla 3.2:** Índices de reactividad para los compuestos 7DM, 7TM1 – 7TM3: Funciones de Fukui para ataques nucleofílicos (f_k), potencial de ionización (IP), afinidad electrónica (EA), suavidad global (S), y suavidad local (S_s) del átomo de azufre. 58
- Tabla 4.1:** Energía cohesiva por átomo (energía libre de Gibbs) en eV, de los ACNRs prístinos y dopados. 68
- Tabla 4.2:** Ancho de banda prohibida (en eV) en el nivel de Fermi de los *ribbons* prístino y dopados con B de tamaño $M = 16$ y 20 de longitud $N = 2$. 71
- Tabla 6.1:** Energía de adsorción (en kCal/mol) del DBT sobre los *nanoribbons* de carbono dopados con boro tipo ACNR-Ra y ACNR-C. 102

Lista de figuras

Figura 1.1: Estructura de los monómeros funcionalizados: a) M_0 , b) M_1 (M), c) M_2 , d) M_3 , e) M_4 y f) M_5 .	8
Figura 1.2: Estructuras de los complejos formados por a) DBT, b) 4-MDBT y c) 4,6-DMDBT sobre M (M_1).	9
Figura 1.3: Energías de adsorción de DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT sobre $M_0 - M_5$ como función de la longitud de la cadena alcohólica sustituida.	11
Figura 1.4: Estructuras de los complejos formados por a) DBT, b) 4-MDBT y c) 4,6-DMDBT con M_2 .	12
Figura 1.5: Estructuras de los complejos formados por a) DBT, b) 4-MDBT y c) 4,6-DMDBT con M_4 .	13
Figura 1.6: Energía de adsorción de compuestos sulfurados e hidrodesulfurados sobre M_4 .	14
Figura 3.1: Esquema de las moléculas organosulfuradas di y tri alquiladas.	45
Figura 3.2: Potencial electrostático molecular de las moléculas organosulfuradas.	53
Figura 3.3: Potencial electrostático molecular local de las moléculas organosulfuradas.	56
Figura 3.4: Descriptores de reactividad globales y locales como función del logaritmo natural de la reactividad relativa de 7TM1-7TM3.	59
Figura 4.1: Celda unitaria de las geometrías de los ACNRs de tamaño 16×2 .	66
Figura 4.2: Estructura de bandas, densidad de estados total y densidad de estados local de los ACNRs semiconductores de tamaño 16×2 .	72
Figura 4.3: Estructura de bandas, densidad de estados total y densidad de estados local de los ACNRs metálicos de tamaño 16×2 .	74
Figura 4.4: Estructura de bandas, densidad de estados total y densidad de estados local de los ACNRs semiconductores de tamaño 12×3 .	76

Figura 4.5: Estructura de bandas y distribución de carga electrónica de <i>nanoribbons</i> zigzag de diferente ancho.	77
Figura 4.6: Isosuperficie de la densidad de carga parcial cercana al nivel de Fermi de: a) ACNR pristino, b) ACNR-E, c) ACNR-H y d) ACNR- Ra de tamaño 16x2.	78
Figura 5.1: Estructura de bandas y densidad de estados de la solución no magnética, antiferromagnético y densidad de espín del ribbon 8-ZCNR.	83
Figura 5.2: Representación esquemática del ribbon 7-ZCNR.	87
Figura 5.3: Estructura de bandas y densidad del estado no magnético y antiferromagnético de los ribbons 4-ZCNR y b) 7-ZCNR; c) Estructura de bandas del ribbon 4-ZCNR.	88
Figura 5.4: Densidad de espín y estructura de bandas de 8-ZCNR dopados con un átomo de boro en: a) la impureza sustituida en el centro del ribbon b) en el borde del ribbon.	90
Figura 5.5: Estructura de bandas y densidad de espín de los ribbons 8-ZCNR dopados con dos átomo de boro sustituidos en diferentes sitios dentro del ribbon	93
Figura 5.6: Densidad de espín del ribbon 8-ZCNR con una isla de boro tipo BC ₃ sustituida en el centro.	94
Figura 5.7: Densidad de espín y estructura de bandas del ribbon 8-ZCNR dopado con boro sustituidos a) en tipo isla BC ₃ cercana a la orilla y b) distribuyendo media isla simétricamente en los bordes.	95
Figura 6.1: Adsorción del DBT sobre diferentes sitios del ACNR-Ra.	100
Figura 6.2: Adsorción del DBT sobre diferentes sitios del ACNR-C.	101

Resumen

Adsorción de compuestos organosulfurados sobre superficies funcionalizadas de carbono

Teoría del funcional de la densidad, DBT, nanoribbons, ab initio.

Uno de los principales remanentes de azufre de los combustibles líquidos es el dibenzotiofeno (DBT) y sus derivados alquilados. Para eliminar estos compuestos comúnmente son empleados los procesos de hidrodesulfuración (HDS) y dehidrodesulfuración (DDS). En particular, los derivados alquilados del DBT son muy difíciles de eliminar mediante HDS y DDS. Por tanto, proponemos con este trabajo, complementar los procesos HDS y DDS mediante la adsorción selectiva de los contaminantes remanentes sobre superficies de carbono, en particular superficies como los *nanoribbons* de carbono con topología *armchair*. En este proyecto, primeramente realizamos un estudio teórico de reactividad de las moléculas di y tri metiladas del DBT empleando cálculos de primeros principios basados en la teoría del funcional de la densidad, encontrando que en algunas moléculas trimetiladas, la reactividad del átomo de azufre compite con sitios mucho más reactivos que se encuentran en los carbonos de los anillos aromáticos adyacentes, o en otras instancias, a pesar que el átomo de azufre es el sitio más reactivo, los grupos metil sustituidos impiden estéricamente que el azufre sea accesible a la superficie catalítica. Por otra parte, en búsqueda de nuevas superficies para el proceso de adsorción, estudiamos las propiedades estructurales y electrónicas de *nanoribbons* de carbono tanto de topología *armchair* (ACNR) como zigzag (ZCNR), encontrando que mediante el dopaje selectivo con impurezas de átomos de boro, es posible sintonizar adecuadamente las propiedades electrónicas de los ACNRs obteniendo superficies con comportamiento de semiconductor a metálico variando únicamente los patrones de distribución de impurezas. Además, para los ZCNRs el dopaje con boro puede desvanecer por completo el magnetismo intrínseco que tienen los ZCNRs prístinos o en algunos casos puede aparecer la conducción eléctrica por un solo canal de espín al dopar selectivamente con boro. Finalmente se obtuvieron las energías de adsorción de los complejos formados por el DBT y los *nanoribbons* de carbono tipo *armchair* donde encontramos que energéticamente es viable la adsorción del DBT sobre *nanoribbons* tipo ACNR obteniendo en todos los casos estudiados complejos estables. Este trabajo de tesis aporta una idea del tipo de superficies y la naturaleza química de las impurezas que podrían considerarse para la adsorción de contaminantes organosulfurados.

Abstract

Adsorption of organosulfur compounds on carbon-based functionalized nanostructures

Density Functional Theory, nanoribbons, DBT, impurities in crystals.

Dibenzothiophene (DBT) and its alkyl derivatives are the main source of sulfur in liquid fuels. Commonly hydrodesulfurization (HDS) and dehydrodesulfurization processes (DDS) are used to eliminate most of those compounds through decomposition reactions. Alkyl derivatives of DBT have proven to be hard to eliminate by means of traditional processes. Adsorption of DBT and its alkyl derivatives on carbon based surfaces are proposed as an alternative/complementary process to HDS and DDS. In this thesis work, we study the reactivity of dimethyl and trimethyl derivatives of DBT in the framework of the density functional theory, finding that local reactivity descriptors reproduce their experimental hydrodesulfurization reactivity trend. In addition, local descriptors show that the reactivity is linked to the activity of the sulfur atom, which is higher in specific trimethyl derivatives due to the distribution of the third methyl group. On the other hand, we also study the structural and electronic properties of boron doped carbon *nanoribbons* with *armchair* (ACNRs) and zigzag (ZCNRs) chirality finding interesting tendencies as a function of dopant concentration that significantly affect the electronic properties of ACNRs from semiconducting to metallic behavior. In the case of ZCNRs, we found the media metallicity behavior when ZCNRs are doped selectively with boron, but in some cases, the intrinsic antiferromagnetic behavior is completely vanished due to the doping. Finally, we calculate the adsorption energy of DBT on ACNRs finding stable complexes in all our studied cases. This thesis project provides hints on the adsorbent and the nature of impurities which could be used in the adsorption of organosulfur compounds.

Capítulo 1

Introducción General

1.1 Antecedentes

Los combustibles fósiles obtenidos en la parte sureste de México tiene un alto contenido de compuestos organosulfurados, principalmente derivados del tiofeno como alquilbenzotiofenos y alquildibenzotiofenos [1]. Cuando estos contaminantes no son removidos de los productos refinados del petróleo como gasolina y diesel, ellos pueden dañar la salud de seres vivos e inclusive los monumentos a través de su precipitación en forma de lluvia ácida [2], la cual es uno de los problemas más importantes causados por éstas emisiones al ambiente.

Este fenómeno es provocado por el azufre contenido en los combustibles, que al ser quemados principalmente en termoeléctricas, autos, aviones y otras industrias se transforma en dióxido de azufre que en presencia del ozono, los rayos ultravioleta y la humedad de las altas capas de la atmósfera, a través de reacciones fotoquímicas, se convierte en ácido sulfúrico (H_2SO_4) que se precipita con las lluvias, siendo el principal causante (en más del 70 %) de la lluvia ácida.

Por un mecanismo similar también se produce ácido nítrico (HNO_3) a partir del nitrógeno de la atmósfera durante la combustión, el cual desde luego también contribuye a la lluvia ácida. El agua de éstas lluvias provoca la destrucción de árboles y otras especies vegetales, la acidificación de los suelos y pérdida de nutrientes como magnesio y calcio. Toda esta pérdida de nutrientes disminuye la resistencia de los bosques a infecciones e insectos y a las condiciones climáticas adversas. También daña las especies animales, principalmente las acuáticas, al aumentar la acidez de los lagos y ríos, lo cual suele ser mortal para muchas especies de vida acuática como las truchas, ranas, salamandras, cangrejos de río, el salmón e incluso el fitoplancton. Al ser éste la base de la cadena alimenticia, su disminución afecta a los demás eslabones reduciendo la disponibilidad del alimento para las demás especies incluido el hombre.

Todos estos problemas se agravan con las lluvias fuertes o el escurrimiento de nieve en zonas frías, a estos períodos cortos pero muy dañinos se les denomina acidificación episódica. Además, la lluvia ácida causa la corrosión en la infraestructura de las ciudades incluyendo monumentos históricos y edificios de toda clase, viéndose reflejado principalmente en las grandes ciudades como México, París, Londres, Nueva York, entre otras.

Por otra parte, los compuestos organosulfurados empiezan a causar problemas desde la etapa de extracción en los pozos petroleros, donde estos compuestos junto con el sulfuro de hidrógeno y el agua se adhieren a la parte interna de los tubos que extraen el petróleo y eventualmente bloquean el flujo de petróleo a través del pozo, dejándolo inservible [3].

Los procesos de hidrosulfurización (HDS) y dehidrosulfuración (DDS) son técnicas comúnmente empleados en refinerías para hidrogenar los compuestos organosulfurados y extraer el azufre en la forma de sulfuro de hidrógeno. Tales procesos trabajan a condiciones de operación entre 1.38 – 20.70 MPa y 560 – 700 K, dependiendo del combustible procesado [4].

Los procesos de HDS y DDS utilizan catalizadores bi- y tri-metálicos frecuentemente hechos de Ni, Co y Mo [5, 6], que en una primera etapa adsorben el compuesto organosulfurado a la superficie catalítica a través del átomo de azufre. En una segunda etapa, el átomo de azufre reacciona con hidrógeno molecular y finalmente el sulfuro de hidrógeno así como el correspondiente compuesto desulfurado son desorbidos. Éstos procesos transforman la mayoría de las moléculas organosulfuradas como tioles, sulfuros y disulfuros pero no son tan eficientes eliminando moléculas organosulfuradas conteniendo grupos aromáticos.

Los compuestos organosulfurados que contienen cadenas alquiladas reaccionan fácilmente mediante los procesos HDS y DDS debido a que el átomo de azufre es fácilmente accesible a la superficie catalítica. Compuestos cíclicos que contienen azufre como el tiofeno, benzotiofeno y sus derivados alquilados son fácilmente adsorbidos por las superficies catalíticas permitiendo así su transformación mediante dichos procesos. Comenzando por el tiofeno, el cual es el compuesto cíclico más pequeño, la capacidad de adsorción y transformación mediante los procesos HDS y DDS decrecen respecto al incremento de grupos alquil o bencil adicionados a la estructura básica del tiofeno. La capacidad de adsorción más baja corresponde al 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT). Entre las 29 posibilidades de derivados metilados de DBT presentes en el petróleo crudo, el 4,6-DMDBT y el 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) son los compuestos más difíciles de eliminar del petróleo y sus productos líquidos refinados. Éstos compuestos proveen el principal remanente de azufre en combustibles líquidos. Cualquier mejora en los procesos de desulfuración, los cuales no son muy eficientes eliminando el 4-MDBT y 4,6-DMDBT, requiere un consumo mayor de hidrógeno, infraestructura adicional en las refinerías así como el desarrollo de nuevos materiales catalíticos [4, 7, 8].

Aunado a esto, de acuerdo a las restricciones de diferentes normas gubernamentales, el contenido de azufre de los combustibles líquidos ha sido reducido continuamente durante las 3 décadas pasadas [9]. Sin embargo, debido

al aumento en la cantidad de combustibles consumidos, la cantidad total de azufre en el ambiente no ha disminuido significativamente, por lo que si se quiere continuar reduciendo la cantidad de azufre en los combustibles líquidos es necesario desarrollar nuevas tecnologías de desulfuración.

Debido a este problema, se han desarrollado un importante número de trabajos experimentales para estudiar la manera de separar o eliminar los compuestos organosulfurados del petróleo o de los subproductos del mismo, algunos de estos trabajos son tales como la biodesulfurización [10, 11], oxidación catalítica combinada con tratamientos de sonificación y extracción con solventes [12], descomposición sonoquímica [13], adsorción selectiva con metales de transición en silica gel [7], con zeolitas conteniendo cationes metálicos [14, 15], con aerogeles [16], con hidrogeles [17], con carbones activados [18, 19] y algunos estudios han mostrado que los compuestos organosulfurados pueden ser extraídos selectivamente usando procesos de extracción supercrítica [20].

En específico, la adsorción de los compuestos organosulfurados sobre materiales adsorbentes es promisorio porque, los procesos de adsorción son generalmente eficientes a la temperatura ambiente. Para poder aplicar el proceso de adsorción, un material apropiado tiene que ser desarrollado, el cual tiene que tener como principal característica una gran capacidad de adsorción de compuestos organosulfurados, pero además tiene que ser muy selectivo a éstos, con la característica adicional de que la reacción de adsorción tiene que ser completamente reversible para poder ser reutilizados.

1.2 Procesos de adsorción selectiva

El objetivo de los procesos de adsorción selectiva es adsorber compuestos organosulfurados con grupos funcionales difíciles de eliminar mediante procesos convencionales de HDS y DDS de una manera específica, es decir, sin llevar en la

carga adsorbida compuestos orgánicos similares como bencenos y alquilbencenos [7, 13, 14, 16-20].

Si se pretende que éstos procesos sean competitivos y no solo trasladar el contaminante, entonces el agente adsorbente deberá tener la capacidad de regenerarse, preferiblemente con un método sencillo como un tratamiento térmico. Para que la regeneración se pueda llevar a cabo solo con calentamiento, entonces el contaminante debe ser solo fisisorbido y no quimisorbido en el adsorbente. Se espera que dichos procesos sean eficientes a temperatura y presión ambientes, lo que los haría particularmente promisorios, debido a que a éstas condiciones de proceso la demanda de energía del proceso sería baja.

Metales de transición soportados en silica gel han sido empleados por Ma y colaboradores [21] para tratar mezclas modelo de diesel consiguiendo capacidades de adsorción de 1.1 mg de azufre por cada gramo de adsorbente para producir diesel con < 1 ppm en peso de azufre, el adsorbente fue regenerado por un simple tratamiento con solventes, sin probar la capacidad del adsorbente regenerado. Aerogeles han sido empleados por Haji y Erkey [16] a temperatura y presión ambiente, consiguiendo adsorber entre 11.2 y 15.1 mg de azufre por cada gramo de aerogel sin que ninguna prueba se hiciera para tratar de regenerar el adsorbente. Yang y colaboradores [14] emplearon adsorbentes formados de zeolitas conteniendo cationes de cobre y plata consiguiendo limpiar cargas de diesel comercial hasta una concentración de < 0.2 ppm en peso de azufre utilizando 1 g de adsorbente por cada 18.9 mg de azufre, además el adsorbente se regeneró por un tratamiento térmico a 350° C, seguido de auto-reducción con una pérdida de 5% en su capacidad de adsorción. Aburto y Le Borgne [17] han conseguido adsorber selectivamente productos de la oxidación de dibenzotiofeno (DBT), pero con una capacidad mucho menor que los estudios anteriores. Adsorbentes formados de carbones activados, modificados a través de un proceso de oxidación con persulfato de amonio, han sido empleados por Ania y Badosz [18] consiguiendo las más altas capacidades de adsorción, el máximo

valor reportado es de 82 mg de azufre por cada gramo de carbón activado en mezclas modelo de petróleo; para concentraciones en equilibrio de 200 mg de azufre en la mezcla, las capacidades de adsorción varían entre 25 y 48 mg de azufre por gramo de carbón activado, mientras que para soluciones muy diluidas, las capacidad de adsorción varia entre 5 y 10 mg de azufre por gramo de adsorbente. Los carbones activados no pudieron ser regenerados usando simples métodos de calentamiento a altas temperaturas.

1.3. Adsorción de contaminantes organosulfurados sobre polímeros funcionalizados

Haciendo una búsqueda exhaustiva en la literatura, se encontró una gran cantidad de trabajos en los cuales se han estudiado la catálisis de los procesos de HDS basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT, Density Functional Theory), mediante los cuales se han predicho la geometría de los productos adsorbidos, propiedades de adsorción, la reactividad de las superficies para los procesos de HDS, energías de quimisorción de moléculas sobre superficies, etc. [22-28].

Dentro de nuestro grupo de trabajo, estudiamos la adsorción del DBT y sus derivados mono y di alquilados considerando diferentes polímeros funcionalizados con grupos amino e hidroxilo. Éstos grupos funcionales pueden interactuar con átomos de alta densidad electrónica para formar algún enlace químico. Dependiendo de la energía ganada en durante el proceso de adsorción, es posible la formación de un enlace químico (quimisorción) o únicamente la interacción mediante enlaces tipo puente de hidrógeno o electrostáticamente debido a las fuerzas de Van de Waals (fisorción).

En un estudio previo Castro y colaboradores [29], propusieron una estructura monomérica la cual contenía grupos funcionales amino secundarios, los cuales se probaron para adsorber un producto oxidado del DBT. Ellos encontraron

que los oxígenos de la sulfona de DBT interactuaba con los hidrógenos de la amina secundaria del monómero a través de enlaces tipo puente de hidrógeno. Se espera que estos grupos funcionales sean apropiados para atraer a las moléculas organosulfuradas preferentemente por el átomo de azufre para que estos adsorbentes pudieran ser selectivos en una corriente real de combustible.

El monómero propuesto en ese estudio fue el 2-metil-,oxiranil ester 2,4-diamino-6-hidroximetilpteridina (M). El monómero M puede ser sintetizado a través de la reacción de apertura de anillo del epóxido (2-metil-,oxiranil ester) con una pteridina conteniendo un grupo hidroxilo (2,4-diamino-6-hydroximetilpteridina) y triflato de aluminio como catalizador [30]. Además se estudiaron algunas estructuras variantes de M las cuales hacen más accesible o menos accesible el grupo funcional hidroxilo para la molécula organosulfurada. Se adicionaron 0, 1 hasta 5 grupos metileno respectivamente en los monómeros, los cuales fueron etiquetados consecutivamente como M_0 , M_1 (M) hasta M_5 , la modificación en la estructura monomérica se muestra con una flecha en la estructura M_0 de la figura 1.1.a.

La estabilidad de los complejos entre DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT y el monómero M nos da una tendencia de que tan efectivo es esta superficie para adsorber las moléculas organosulfuradas. Las geometrías de los complejos fueron optimizadas al nivel de teoría HF/3-21G(d) utilizando el *software* GAMESS.

La molécula del DBT inicialmente fue colocada con el átomo de azufre cerca a los grupos funcionales amino de M, probamos además otras 3 posiciones iniciales orientando el átomo de azufre hacia los grupos funcionales paralelamente y perpendicularmente de las cuales resultaron siempre a la formación de la misma estructura adsorbida. Cálculos de vibraciones realizados en los complejos muestran que las conformaciones obtenidas son mínimos globales, ya que los valores de las frecuencias nunca fueron imaginarias.

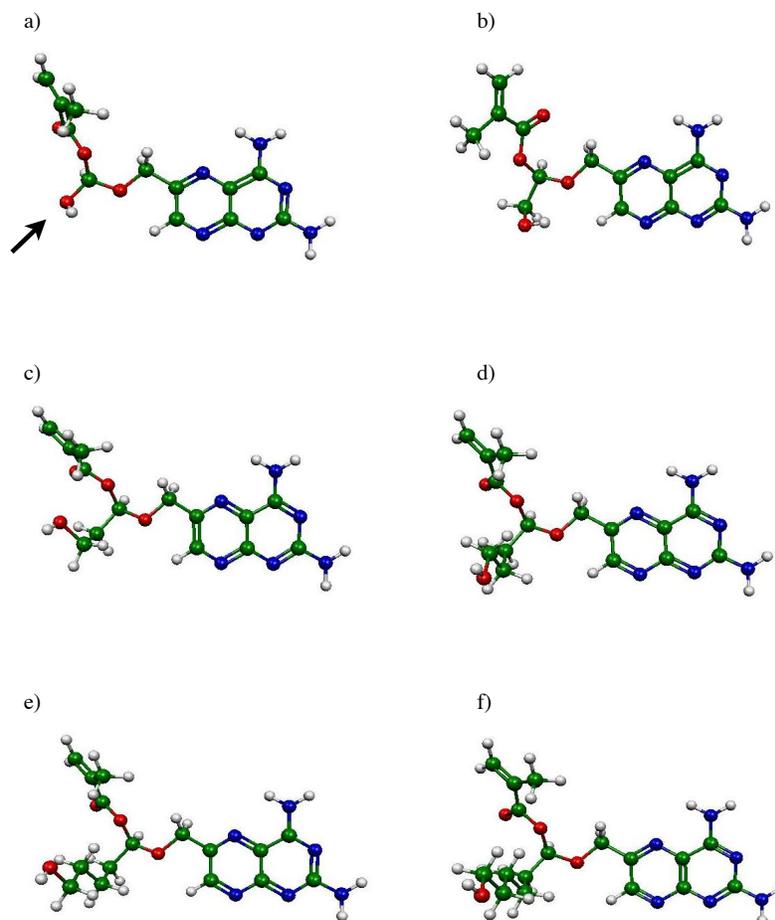


Figura 1.1: Estructura de los monómeros funcionalizados: a) M_0 , b) M_1 (M), c) M_2 , d) M_3 , e) M_4 y f) M_5 . La flecha en el inciso a) indica la zona del monómero fue modificada para hacer mas - menos accesible el grupo funcional hidroxilo.

En la configuración optimizada resultó un complejo con el átomo de azufre orientado hacia el hidrógeno del grupo hidroxilo y el hidrógeno sustituido del doble anillo aromático de M (Figura 1.2.a). El DBT también interactúa con M a través de enlaces tipo puente de hidrógeno entre los hidrógenos de DBT y un átomo de nitrógeno del doble anillo aromático y el oxígeno del grupo hidroxilo como se muestra en la figura 1.2.a.

En el caso de los complejos del 4-MDBT y 4,6-DMDBT la separación entre el átomo de azufre y los hidrógenos tanto del grupo hidroxilo como del doble anillo aromático del monómero M es más grande. Por una parte, se puede observar de las figuras 1.2.b y 1.2.c que el oxígeno del grupo hidroxilo y el nitrógeno del doble

anillo aromático ahora interactúan con los grupos metilo del 4-MDBT y 4,6-DMDBT y es más débil la interacción del átomo de azufre con la superficie. Por otra parte, los puentes de hidrógeno formados con los grupos metilo de los derivados del DBT empujan el átomo de azufre hacia afuera de la estructura monomérica. Se observa también que mientras que las distancias azufre – hidrógeno aumenta, las distancias entre los sitios del monómero que interactúan con los hidrógenos de los compuestos organosulfurados disminuyen.

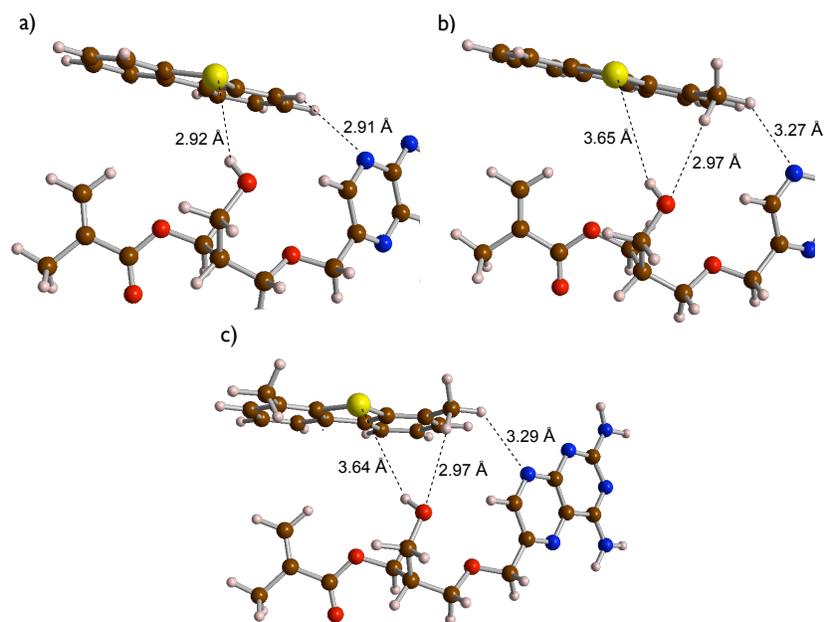


Figura 1.2: Estructuras de los complejos formados por a) DBT, b) 4-MDBT y c) 4,6-DMDBT sobre M (M_1).

Por otra parte, ya se ha reportado que el átomo de azufre forma enlaces tipo puente de hidrógeno con grupos funcionales hidroxilo y amino, así como con hidrógenos unidos a anillos aromáticos [31], por tanto propusimos algunas variantes del monómero M los cuales hacen que el átomo de hidrógeno del grupo hidroxilo fuera más y menos accesible al átomo de azufre para estudiar la dependencia de la energía de adsorción con la accesibilidad de la molécula organosulfurada al grupo hidroxilo del monómero.

Para tal efecto, consideramos las nuevas estructuras mostradas previamente en la figura 1.1 y calculamos la energía de adsorción de las moléculas organosulfuradas al nivel de teoría B3LYP/6-311+G(d,p) según la siguiente ecuación:

$$E_a = (E_m + E_s) - E_{complex} \quad (1.1)$$

Donde E_m es la energía del monómero, E_s es la energía del correspondiente compuesto organosulfurado y $E_{complex}$ es la energía del complejo formado por el monómero y la molécula organosulfurada, valores positivos de E_a significan la energía ganada por el complejo debido a la adsorción de las diferentes moléculas organosulfuradas. Los valores obtenidos de E_a son mostrados en la figura 1.3 de lo cual se ven que son todos positivos.

La energía de adsorción más grande corresponde a los complejos formados entre DBT, 4-DMDBT y 4,6-DMDBT con M_2 . Desafortunadamente las moléculas organosulfuradas se adsorben sobre M_2 a través de hidrógenos unidos a los anillos aromáticos. Como podemos observar en la figura 1.4, no se forman enlaces tipo puente de hidrógeno entre el átomo de azufre y el hidrógeno del grupo hidroxilo. La relación de energía de adsorción de 4,6-DMDBT respecto al DBT adsorbido sobre M es de 0.94, lo cual significa que sería igualmente probable que se adsorbieran cualquiera de los contaminantes estudiados en esta parte del trabajo. Por otra parte, la energía de adsorción de los tres compuestos organosulfurados sobre M_2 mantuvo valores similares, lo cual es debido probablemente a la orientación similar por la cual todos los compuestos organosulfurados son adsorbidos sobre M_2 .

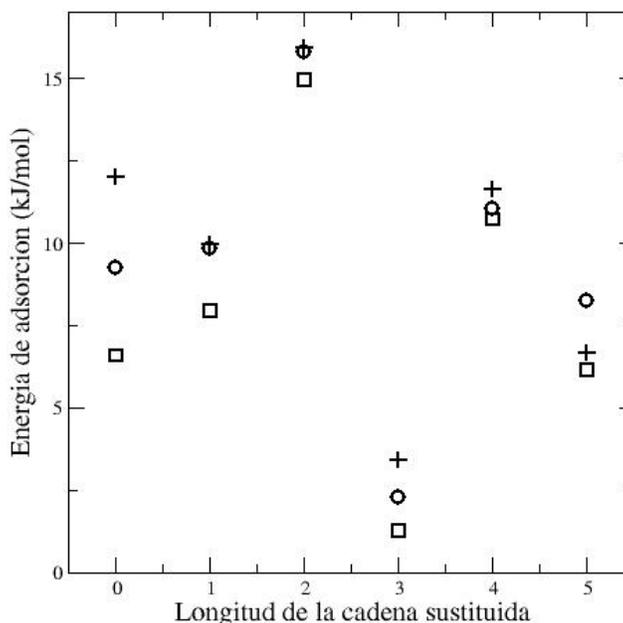


Figura 1.3: Energías de adsorción de DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT sobre $M_0 - M_5$ como función de la longitud de la cadena alcohólica sustituida. Simbología: las cruces representan los complejos formados con el DBT, los círculos representan los complejos formados con el 4-MDBT y los cuadros representan los complejos formados con el 4,6-DMDBT.

En el caso de las moléculas organosulfuradas alquiladas, los complejos formados con M_2 tienen la característica de que las moléculas organosulfuradas están orientadas con el átomo de azufre alejada del monómero M_2 , por lo que los grupo metilo sustituidos no provocan que el átomo de azufre se desplace hacia afuera de la estructura monomérica (Figura 1.2) como fue en el caso de los complejos formados con M .

En una corriente real de combustible a tratar, muchos compuestos orgánicos aromáticos similares a los estudiados en este trabajo, no contienen átomos de azufre, dichos compuestos podrían formar complejos estables y presentar las mismas conformaciones y presentar energías de adsorción como los que se calcularon entre el DBT y sus derivados alquilados en M_2 .

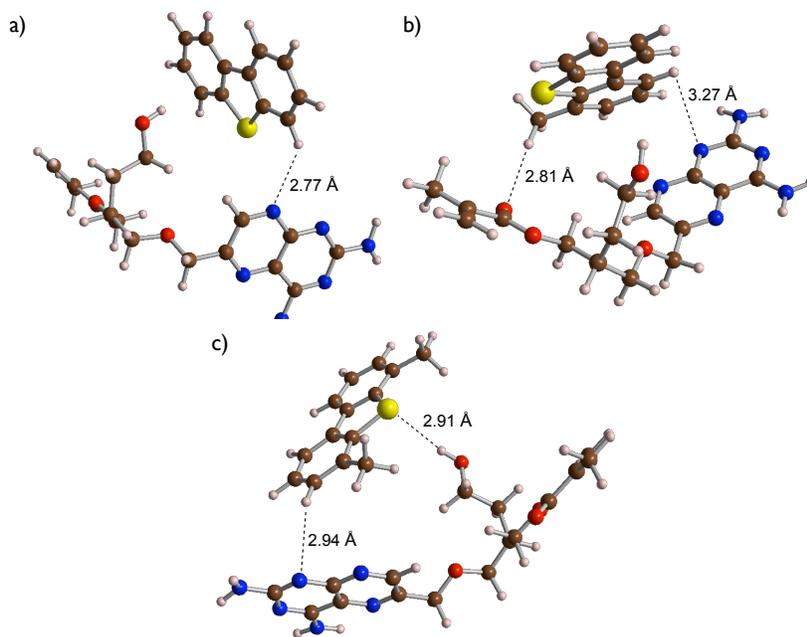


Figura 1.4: Estructuras de los complejos formados por a) DBT, b) 4-MDBT y c) 4,6-DMDBT con M_2 .

Al tener las mismas energías de adsorción que los compuestos organosulfurados, estos complejos tendrían similares contribuciones de entalpías a la energía libre de Gibbs y por tanto, la selectividad hacia los compuestos organosulfurados sería baja si no se toma en cuenta la contribución de la entropía, la cual es principalmente debida a efectos del solvente o en este caso la corriente de combustible [32].

El siguiente candidato energéticamente hablando, es el monómero M_4 . Los complejos formados por los compuestos organosulfurados y la estructura monomérica M_4 mostraron distancias de enlaces entre los hidrógenos de los anillos aromáticos de las moléculas organosulfuradas y los nitrógenos de los anillos que forman el monómero, similares a los complejos con M_2 . Además se formaron enlaces tipo puente de hidrógeno entre el átomo de azufre y el hidrógeno del grupo hidroxilo como se muestra en la figura 1.5. La energía de adsorción de estos complejos es mayor que la energía de adsorción de los complejos formados con M , y es la más alta tal que la interacción entre los átomos adsorbidos integre

el átomo de azufre, la relación de la energía de adsorción de 4,6-DMDBT respecto a la energía de adsorción de DBT es 0.92. La distancia azufre - hidrógeno del enlace tipo puente de hidrógeno formado para estos complejos se reduce de 3.01 Å en DBT a 3.00 Å en el caso del 4-MDBT y 2.96 Å para el 4,6-DMDBT, lo cual se puede explicar en términos de la accesibilidad del átomo de azufre hacia el grupo hidroxilo y el comportamiento de la carga atómica del átomo de azufre, la cual tiene el valor más alto para 4,6-DMDBT y el más bajo valor para DBT.

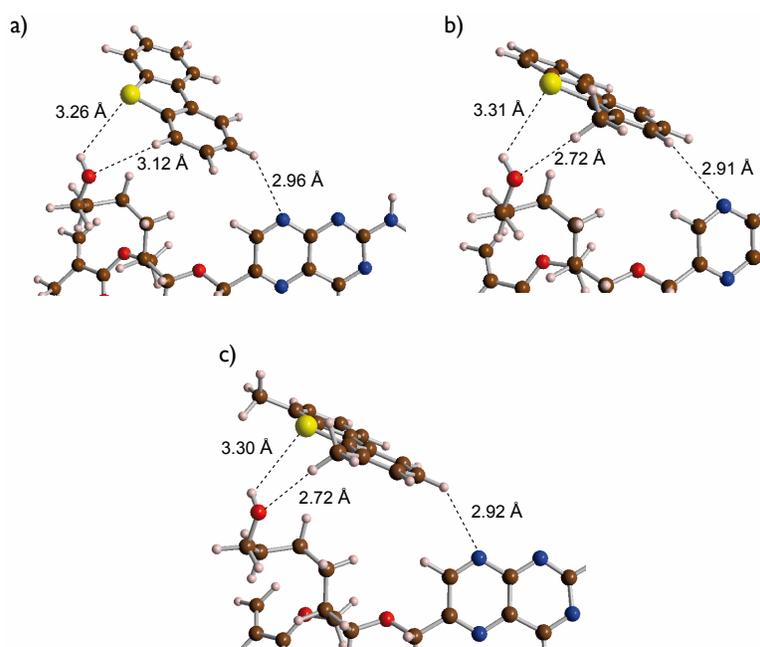


Figura 1.5: Estructuras de los complejos formados por a) DBT, b) 4-MDBT y c) 4,6-DMDBT con M_4 .

Finalmente calculamos la energía de adsorción de los respectivos productos hidrodesulfurados derivados del DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT los cuales son el difenilo (DF), 4-metil difenilo (4-MDF) y 4,6-dimetil difenilo (4,6-DMDF) sobre la superficie del M_4 . Las geometrías de los complejos se optimizaron utilizando el método HF/3-21G(d) mientras que la energía fue calculada al nivel de teoría B3LYP/6-31+G(d,p). Se encontró para estos complejos que la energía de adsorción de las moléculas hidrodesulfuradas es menor respecto a la energía de adsorción de la molécula sulfurada correspondiente, inclusive en el caso de la adsorción del 4,6-dimetil difenilo tiene un valor negativo, lo cual significa la

formación de un complejo metaestable respecto a sus constituyentes, por lo que se esperaría que este monómero tuviera mayor preferencia por adsorber moléculas orgánicas sulfuradas. Además, se observa en la figura 1.6 que la energía de adsorción de los compuestos sulfurados respecto a los compuestos desulfurados fue mayor en todos los casos, esto puede ser explicado debido a las interacciones del átomo de azufre con el grupo hidroxilo de M_4 ya que estas interacciones son más fuertes que las interacciones debidas únicamente a los anillos aromáticos de los compuestos desulfurados con M_4 , por lo que la interacción entre el grupo hidroxilo y el átomo de azufre tiene una contribución muy importante hacia la energía de adsorción.

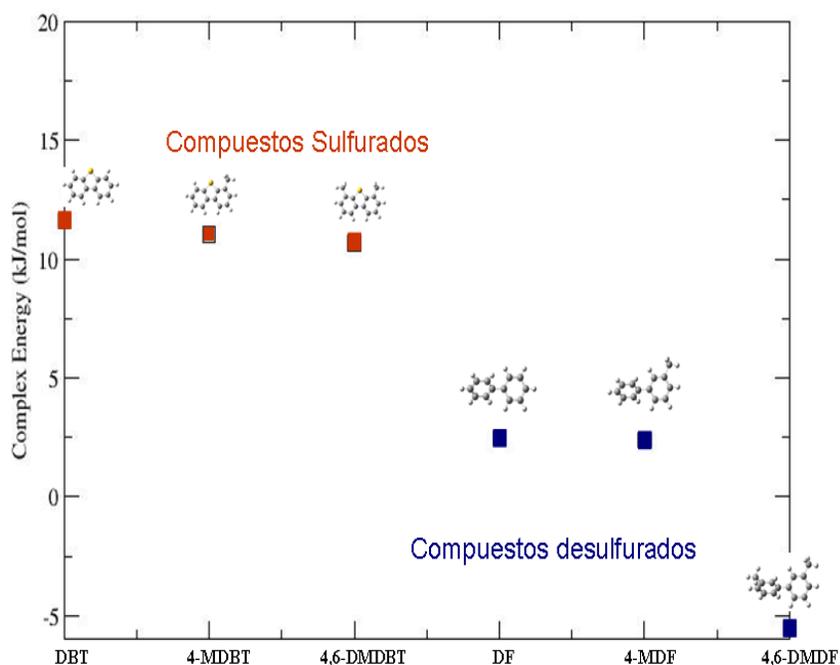


Figura 1.6: Energía de adsorción de compuestos sulfurados e hidrosulfurados en M_4 .

Comparando la relación que existe entre la energía de adsorción de las moléculas desulfuradas respecto a la energía de adsorción de sus moléculas correspondientes organosulfuradas, encontramos que el valor más alto fue de 0.22 para los sistemas 4-DF respecto al 4-MDBT en M_4 , lo cual muestra que la adsorción de las moléculas organosulfuradas en M_4 es energéticamente más

favorable que adsorción de las moléculas correspondientes desulfuradas. De estos resultados pudimos observar que la selectividad hacia las moléculas organosulfuradas también dependerá de las demás moléculas de solvente con las que interactúen las moléculas organosulfuradas y el adsorbente.

1.4. Justificación

Uno de los grandes retos en los problemas que involucran el fenómeno de adsorción es adsorber contaminantes de una manera selectiva, donde la superficie adsorbente juega un papel muy importante dependiendo de la naturaleza de sus centros activos y la interacción con los contaminantes. Aunado a esto, el problema se complica cuando los contaminantes presentan un grado de reactividad intrínsecamente bajo como los compuestos organosulfurados estudiados en este trabajo de tesis. Por tal motivo es necesario seleccionar adecuadamente la superficie adsorbente sobre la que se pretenden adsorber dichos compuestos para lograr la fisorción del contaminante. En particular, es necesario que las superficies adsorbentes tengan algunas propiedades específicas tales como: afinidad para enlazarse con otro tipo de átomos, permitiendo mediante el dopaje adaptar o modificar sus propiedades fisicoquímicas buscando incrementar la adsorción de contaminantes en ellas, contar con grandes áreas superficiales para que la carga adsorbida sea mayor y así económicamente rentable. Pensamos que las superficies nanoestructuradas basadas en el carbono cumplen con tales características, en adición a las propiedades fisicoquímicas de las estructuras de carbono, es el elemento más abundante del planeta y muy barato, por lo que proponemos en este trabajo la adsorción de compuestos organosulfurados sobre *nanoribbons* de carbono.

Este trabajo de tesis está organizado de la siguiente manera: en el capítulo 2 se describe la metodología empleada en los cálculos de estructura electrónica y se discuten las diferencias más importantes entre algunos de los funcionales de correlación electrónica basados en la teoría del funcional de la densidad que son comúnmente empleados hoy en día, en el capítulo 3 se muestran los resultados de

un estudio de reactividad relativa de los derivados di y tri alquilados del DBT. En el capítulo 4 se presentan las propiedades electrónicas y estructurales de los *nanoribbons* de carbono tipo *armchair* sin dopar y dopados selectivamente con boro, los cuales fueron nuestras primeras superficies que seleccionamos para la adsorción del DBT, en el capítulo 5 se discuten las propiedades electrónicas y magnéticas de los *nanoribbons* de carbono tipo zigzag, que a diferencia de los *nanoribbons* tipo *armchair*, estos *nanoribbons* presentan propiedades magnéticas muy interesantes. Finalmente en el capítulo 6 se muestran los primeros resultados obtenidos en la formación de complejos del DBT sobre *nanoribbons* de carbono tipo *armchair* y sus energías de adsorción, así como la perspectiva del trabajo a futuro que se pretende realizar en esta línea de investigación.

Capítulo 2

Metodología computacional

Gracias al desarrollo continuo de las capacidades de cómputo, la implementación de nuevas tecnologías y algoritmos basados en ciencias como matemáticas, física, o química es posible resolver problemas de diversas áreas del conocimiento desde el punto de vista teórico. En particular, los problemas de física o química teórica, han sido estudiados basándose en algoritmos que aproximan soluciones de las ecuaciones de la mecánica cuántica, para lo cual se utiliza los resultados de la física teórica incorporados en algún *software* para calcular las estructuras y las propiedades de moléculas y cuerpos sólidos. Ejemplos de propiedades que pueden ser obtenidas a partir de cálculos teóricos son la estructura conformacional (i.e., la posición esperada de átomos constituyentes de un sistema), la energía absoluta y relativa, la distribución de carga electrónica, el momento dipolar o momentos multipolares superiores, frecuencias de vibración, reactividad, etc.

La mayoría de los métodos computacionales cubren problemas de carácter estático y dinámico de sistemas desde decenas hasta millares de moléculas, siendo el costo computacional la primer variable limitante. En todos los casos, el tiempo de cálculo aumenta rápidamente a medida que el tamaño del sistema en estudio crece. Un sistema puede ser una simple molécula, un grupo de éstas o un cuerpo sólido como cristales. Los métodos computacionales, por lo tanto, se basan en teorías que van desde la alta precisión (comúnmente llamados todos-electrones, *all electron*), pero apropiados solamente para pequeños sistemas (alrededor de decenas de átomos), métodos con buenas aproximaciones (basados en pseudopotenciales atómicos), pero apropiadas para grandes sistemas como de algunas centenas de átomos o métodos empíricos y semi empíricos los cuales se basan en el formalismo de Hartree-Fock, los cuales hacen muchas aproximaciones y obtienen algunos parámetros de datos empíricos, pueden tratar grandes cantidades de moléculas, del orden de miles de átomos, donde el método completo de Hartree-Fock sin aproximaciones es muy caro. El uso de parámetros empíricos aparece para permitir la inclusión de algunos efectos de correlación en este tipo de métodos.

Existen diversos puntos de vista sobre las metodologías teóricas y su contraparte experimental, donde es sugerido que la parte teórica respalda los resultados experimentales o, que mediante los resultados teóricos es posible predecir el comportamiento experimental o, en algunos casos, que gracias a los resultados teóricos es posible simular condiciones experimentales que costarían mucho dinero o ponen en riesgo la integridad física de las personas, como por ejemplo en el caso de la simulación de procesos en condiciones extremas de temperatura o presión. Sea cual fuere el enfoque al estudiarse los problemas desde el punto de vista teórico, se ha demostrado ampliamente que los modelos teóricos juegan un rol muy importante en la mayoría de las áreas de desarrollo del conocimiento. Durante este capítulo se describirán brevemente las metodologías empleadas en este trabajo.

A lo largo de las dos últimas décadas se ha desarrollado un gran avance en los métodos *ab initio* para el cálculo de propiedades y simulación en ciencia de materiales. La piedra angular de éste desarrollo fue sin duda basada en la teoría del funcional de la densidad (DFT), la cual trata la complejidad de las interacciones electrón - electrón en sistemas de muchos cuerpos dentro de un potencial efectivo de un solo electrón (*one electron*), el cual es únicamente un funcional de la densidad electrónica [33].

Aunque la forma de éste funcional podría verse como la reformulación de la ecuación de Schrödinger para muchos electrones (ecuación de Kohn-Sham), en sentido estricto de la palabra no lo es. Lo único que dice la DFT es que la densidad electrónica del estado fundamental obtenida utilizando la ecuación de Schrödinger puede ser obtenida utilizando la DFT. Por otra parte, comenzando con el trabajo de Perdew, Becke y colaboradores [34, 35], una jerarquía de funcionales ha sido desarrollada, las cuales permiten predecir muchas propiedades de los sólidos con gran precisión.

2.1. Teoría del funcional de la densidad

La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, *Density Functional Theory*) es un procedimiento variacional alternativo a la solución de la ecuación de Schrödinger, en el que el parámetro a optimizar es el funcional que relaciona la distribución de densidad electrónica con la energía del sistema. Es uno de los métodos más utilizados en los cálculos cuánticos de la estructura electrónica de la materia, tanto en física de la materia condensada como en química cuántica.

La DFT reformula el problema para ser capaz de obtener, por ejemplo, la energía y la distribución electrónica del estado fundamental, trabajando con el funcional de la densidad electrónica en vez de con la función de onda. La densidad electrónica es más atractiva que la función de onda al depender exclusivamente del conjunto de variables (x,y,z) y, eventualmente poder separarse en dos contribuciones en sistemas polarizados de espín, una para electrones de

espín $1/2$, $\rho_\alpha(r)$, y otra para electrones de espín $-1/2$, $\rho_\beta(r)$, al contrario de la función de onda que depende de $3N$ variables o $4N$ si contamos el espín. Específicamente, de acuerdo al teorema dado por Hohenberg y Kohn (HK) [36], la energía total de un sistema electrónico puede ser descrita por un funcional de la densidad electrónica, y dicha energía ha de ser un mínimo para la densidad exacta del estado fundamental. El teorema de HK pretende ser la prueba de la existencia de tal funcional, pero sin proporcionar prescripciones sobre su construcción, energía cinética o las energías de intercambio y correlación. En la práctica, se usan funcionales que se han comprobado que dan buenos resultados. En la sección 2.4 se hablara un poco de los tipos de funcionales empleados en cálculos basados en la DFT.

2.1.1 Teorema de Hohenberg - Kohn

En resumen, el trabajo de Hohenberg - Kohn sirvió para probar:

- Que cada observable para el estado fundamental de un sistema electrónico en estado estacionario, incluyendo la energía, puede ser calculado en principio de forma exacta únicamente a partir de la densidad, es decir, que cada observable puede ser escrita como un funcional de la densidad.
- Que la densidad del estado fundamental puede ser calculada, en principio en forma exacta, usando argumentos de tipo variacional.

Cada una de las afirmaciones anteriores corresponden a un teorema diferente, pero ambos se derivaron desde la siguiente perspectiva: Dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer el estado fundamental de un sistema de N electrones es resultado de la posición de los núcleos según el Hamiltoniano electrónico molecular. En este Hamiltoniano ($\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{ee}$) la energía cinética de los electrones, $\hat{T} = -\frac{1}{2} \sum_i^n \nabla_i^2$, y las interacciones electrónicas,

$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \frac{1}{|r_i - r_j|}$, se ajustan automáticamente al potencial externo \hat{V}_{ext} . Una

vez que se fija dicho potencial, todo lo demás se encuentra definido, incluyendo la densidad electrónica, la cual se ajusta para dar la energía del sistema más baja posible. Así, el potencial externo, es la única variable del sistema puesto que los demás términos dependen indirectamente de ella. Hohenberg y Kohn plantearon la cuestión de que si el potencial externo \hat{V}_{ext} , estaba inequívocamente determinado a partir del conocimiento de la densidad, es decir, si existía un mapeo preciso entre \hat{V}_{ext} , y $\rho(r)$. Si esto era cierto, la densidad proporcionaba total información sobre el sistema ya que también determina el número de electrones, N , por integración de la ecuación 2.1:

$$N = \int \rho(r) dr \quad (2.1)$$

Y podía ser competitiva con la función de onda respecto a la información que proporcionaba.

2.1.2 Ecuación de Kohn - Sham

Evaluar las funciones de energía cinética, $T[\rho(r)]$, de forma precisa es tan difícil como evaluar el funcional de intercambio - correlación. La razón es el desconocimiento de la expresión que relaciona la energía cinética con la densidad. Por otra parte, es fácil y rutinariamente calculada en otros modelos a partir de la función de onda, siempre que esta sea conocida. Debido a esto, Kohn y Sham [37] propusieron una aproximación indirecta a $T[\rho(r)]$, basada en un procedimiento de cálculo autoconsistente el cual empleara orbitales monoeléctricos especialmente seleccionados. Para ello introdujeron un sistema de referencia auxiliar, ficticio, de partículas no interactuantes, cuyo Hamiltoniano es:

$$\hat{H}_s = \sum_i^N \hat{h}_s(r_i), \quad \hat{h}_s(r_i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(r_i) \quad (2.2)$$

Donde el potencial externo de referencia presume ser aquel para el que la densidad del sistema no interactuante sea igual a la densidad exacta para el sistema real. Aplicando el teorema de HK al Hamiltoniano que describe este sistema debe existir el funcional:

$$E_{v_s}[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + \int v_s(r) \rho(r) dr \quad (2.3)$$

Definido para aquellas densidades pertenecientes a un nuevo conjunto, S_N'' , tal que

$$S_N'' \{ \rho(r) | \rho(r) \text{ proviene de un estado fundamental de } \hat{H}_s \} \quad (2.4)$$

Según el segundo teorema de HK la minimización de dicho funcional proporcionaría la densidad $\rho_{0,s}$ y la energía $E_{0,s}$ del estado fundamental correspondiente al Hamiltoniano \hat{H}_s , es decir,

$$E_{0,s}[\rho_{0,s}(r)] = T_s[\rho_{0,s}(r)] + \int v_s(r) \rho_{0,s}(r) dr \quad (2.5)$$

Pero sin que se conozcan las condiciones para las que una densidad dada pertenezca al conjunto S_N'' , ni la forma particular de $T_s[\rho(r)]$, ambas consecuencias del teorema de HK. La proposición principal establecida por KS es básica para entender las limitaciones del modelo. Dicha proposición consiste en suponer que para cada sistema interactuante real existe un potencial monoelectrónico, tal que la densidad $\rho_0(r)$ del estado fundamental del sistema interactuante (correspondiente al potencial $v_0(r)$) coincide con la densidad del

estado fundamental $\rho_{0,s}(r)$, del sistema auxiliar invocado y representado por el hamiltoniano $\hat{H}_{0,s}$. Esto permite dividir el funcional de energía cinética en dos contribuciones, $T[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + T_c[\rho(r)]$ siendo la primera de ellas la correspondiente al sistema no interactuante y englobándose en el nuevo funcional $T_c[\rho(r)]$ el resto de las posibles contribuciones. De esta manera, el funcional universal queda ahora como

$$F[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + U[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (2.6)$$

Debiendo contener el último término todos los efectos que no son considerados en los dos primeros, tales como: los efectos de intercambio debido a que dos electrones con el mismo espín tienden a evitarse por el propio principio de exclusión de Pauli, los efectos de correlación, ya que los electrones no interactuantes no necesitan correlacionar sus movimientos y la porción de energía cinética, $T_c[\rho(r)]$, necesaria para obtener la energía verdadera del sistema, Dado que el funcional $E_{xc}[\rho(r)]$ se define a partir de la anterior partición introducida, su dominio de existencia es el conjunto, desconocido, de densidades pertenecientes $S_N \cap S_N''$, por lo que se puede deducir que

$$\begin{aligned} E_{v_0}[\rho(r)] &= \int v_0(r)\rho(r)dr + F[\rho(r)] \\ &= \int v_0(r)\rho(r)dr + T_s[\rho(r)] + U[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \end{aligned} \quad (2.7)$$

Aplicando el principio variacional, permitido por el teorema de HK, a la anterior expresión se obtiene

$$v_0(r) = - \left. \frac{\delta F[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \right|_{\rho=\rho_0} = - \left(\left. \frac{\delta T_s[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \right|_{\rho=\rho_0} + \int \frac{\rho_0(r')}{|r-r'|} dr' + \left. \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \right|_{\rho=\rho_0} \right) \quad (2.8)$$

Que, combinada con la aplicación del mismo principio a la ecuación (2.3) resultante de la hipótesis de HK, conduce a la expresión final:

$$v_{0,s}(r) = v_{0,s}(r) + u([\rho_0]; r) + v_{xc}[\rho_0] \quad (2.9)$$

Con

$$u([\rho_0]; r) = \left. \frac{\delta U[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \right|_{\rho=\rho_0} = \int \frac{\rho_0(r')}{|r-r'|} dr', \quad v_{xc}[\rho_0] = \left. \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \right|_{\rho=\rho_0} \quad (2.10)$$

Por analogía con las expresiones habituales de las teorías de un solo cuerpo, el problema multielectrónico de KS se puede reducir a la resolución del sistema de N ecuaciones monoeléctricas del tipo

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{eff}(r) \right) \varphi_i^{KS}(r) = \varepsilon_i \varphi_i^{KS}(r), \quad i = 1, \dots, M \quad M \geq N \quad (2.11)$$

El potencial efectivo $v_{eff}(r)$, resultante de la ecuación (2.9) e introducido en (2.11), incluye la interacción electrónica pero de forma artificial, ya que las interacciones reales se encuentran reemplazadas por interacciones con un medio que imita la situación real. Además, este potencial es el mismo para todos los electrones al depender solo de r y no del índice del electrón. Los orbitales KS, $\varphi_i^{KS}(r)$ se calculan fácilmente al expandirlos en funciones de ondas planas o del tipo Gaussiano, pudiendo usarse con ligeras modificaciones los códigos computacionales implementados para resolver las ecuaciones de Hartree-Fock, y conducen a las expresiones

$$\rho(r) = \sum_i^N |\varphi_i^{KS}(r)|^2 \quad (2.12)$$

$$T_s[\rho(r)] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i^{KS} | \nabla_i^2 | \varphi_i^{KS} \rangle \quad (2.13)$$

El conjunto de ecuaciones (2.11) se resuelve iterativamente comenzado por una densidad inicial, construyendo $v_{eff}(r)$ mediante la resolución implícita de (2.7) (lo que supone en la práctica disponer de una forma analítica para el término de correlación - intercambio $E_{xc}[\rho]$) y evaluando la nueva densidad resultante de la ecuación (2.12) hasta lograr la autoconsistencia del proceso en algún ciclo de la iteración. Una vez obtenidos los orbitales, la función de onda de KS se construye con los N orbitales más bajos en energía. De todo lo expuesto, se puede inferir que la función de onda KS se define a través de tres condiciones: (i) Es un autoestado de un sistema de electrones hipotéticos no interactuantes, es decir, un autoestado del operador $T + v_s$; (ii) conduce a la misma densidad del sistema real interactuante; (iii) es un autoestado específico del operador $T + v_s$, concretamente el estado fundamental. A causa de la existencia del teorema de HK estas condiciones garantizan que para un sistema físico no pueden existir más de una función de onda KS. La condición (iii) es completamente necesaria para aplicar el teorema de HK pero dicha condición reintroduce el problema de la v -representabilidad.

2.2 Estructura electrónica de sólidos

El rápido desarrollo del estudio teórico de la estructura electrónica de sólidos, en particular fue enfatizada por una publicación de 1985 por Car y Parrinello [38] en la cual, ellos proponían solucionar las ecuaciones de movimiento

de sistemas de muchos-átomos acoplados y muchos-electrones mediante una estrategia de simulación dinámica. El método Car-Parrinello (CP) fue diseñado para reemplazar las aproximaciones tradicionales iterativas de la ecuación de Kohn-Sham (KS) para electrones, el cálculo de fuerzas sobre átomos vía el teorema de Hellmann-Feynman, y la integración de la ecuación de movimiento de Newton de los iones; éste procedimiento era repetido en cada paso de integración iónica hasta que el estado fundamental de sistemas de muchos electrones se hubiese alcanzado. Además, en el artículo de CP, se introducían otras importantes innovaciones, una de las cuales juega un papel muy importante en las metodologías computacionales actuales, el uso de la transformada de Fourier para cambiar las transformaciones entre el espacio real y el espacio de *momentum* de una función de onda para aprovechar que diferentes partes del cálculo podían ser hechas eficientemente en un espacio u otro, es decir, la energía cinética tiene una representación diagonal en el espacio de *momentum*, mientras que la energía potencial es diagonal en espacio real. El segundo paso fue basado en la observación, que es ineficiente hacer parte del cálculo (la ecuación de KS) con mucha precisión mientras que la otra parte (la determinación de las configuraciones iónicas en equilibrio) aún no convergían. Esto inmediatamente dio parte a la idea que tanto la energía total del sistema podría ser minimizada simultáneamente con respecto a ambos tipos de grados de libertad: iónicos y electrónicos.

Actualmente, los cálculos modernos basados en la DFT para sólidos son determinados escogiendo diferentes técnicas: (i) Escoger un conjunto base para expandir las eigenfunciones de KS, esencialmente escoger entre funciones de ondas planas o un conjunto base de ondas localizadas. (ii) La interacción entre los núcleos iónicos y los electrones de valencia puede ser descrita por una aproximación de potencial completo (*full potential*) o por pseudopotenciales únicamente considerando los orbitales de valencia. (iii) Escoger el método adoptado para la eliminación de los eigenestados del Hamiltoniano de KS. (iv) Seleccionar un funcional para la descripción de las interacciones electrón-electrón

dentro de la jerarquía de funcionales propuesta para la DFT, de lo cual se hablará a partir de la sección 2.4 de éste capítulo.

En los casos donde la DFT por si sola no provea una adecuada solución (i.e., correlación electrónica fuerte, eigenestados excitados, etc.) se necesitan correcciones post-DFT empleando por ejemplo la teoría de perturbaciones de muchos cuerpos, o la teoría dinámica del campo medio, para mejorar las predicciones.

2.3 VASP

El *software* VASP (*Vienna Ab Initio Software Package*) es un paquete computacional para el desarrollo de simulaciones *ab initio* el cual emplea pseudopotenciales basados en el método del proyector aumentado (PAW, lo cual se describirá brevemente en la sección 2.3.1 y 2.3.2) y un conjunto base de ondas planas.

Los métodos modernos para cálculo de estructuras electrónicas fallan debido generalmente a dos amplias razones, dependiendo del conjunto base escogido para la expansión de los orbitales de valencia, las densidades de carga y potencial: ya sean los métodos de ondas planas o los métodos de algún tipo de base localizada, por ejemplo los orbitales tipo Gaussiano. El uso de conjunto de ondas planas tiene algunas ventajas inmediatas: (i) es fácil de cambiar al espacio real (donde la energía potencial V tiene representación diagonal) mediante transformaciones rápidas de Fourier al espacio de *momentum* donde la energía cinética T es diagonal. (ii) El control de la convergencia del conjunto base es casi virtual, es suficiente monitorear los eigenvalores de la energía total de una onda plana dentro del conjunto base escogido. (iii) Se evita la superposición del error que tiene que ser controlado cuidadosamente en cálculos basados en conjuntos bases locales. Por otra parte, un conjunto de funciones base Gaussianas permite

una integración analítica de la singularidad del potencial coulombico $1/r$, esta es una estrategia para el cálculo exacto del intercambio de Hartree-Fock. El tratamiento del intercambio exacto es más difícil con un conjunto de ondas planas.

El enfoque implementado en VASP se basa en la aproximación de la densidad local de estados (temperatura finita) con la energía libre como cantidad variacional y una exacta evaluación de los estados fundamentales electrónicos instantáneos en cada intervalo de tiempo (*time step*). VASP utiliza un eficiente esquema de diagonalización y mezclado de densidades de carga (esquema de mezclado de Pulay/Broyden). Éstas técnicas evitan todos los problemas que podrían ser posibles en el método original de Car-Parrinello, el cual se basa en la integración simultánea de las ecuaciones iónicas y electrónicas de movimiento. La interacción entre los iones y los electrones es descrita por pseudopotenciales ultra-suaves de Vanderbilt (US-PP) o por el PAW. Los US-PP y el PAW permiten una considerable reducción del número de ondas planas por átomo para los metales de transición y de los elementos de la primer fila de la tabla periódica como el O o C, por tanto, el tamaño del conjunto base puede mantenerse pequeño aún con éste tipo de elementos. Por lo general no son necesarias más de 100 ondas planas por átomo para describir materiales en el bulto.

En cualquier programa de ondas planas, el tiempo de ejecución N^3 se escala en alguna parte del *software*, donde N es el número de electrones de valencia del sistema. En VASP, el prefactor para las partes cúbicas son casi despreciables, lo que resulta de un eficiente desarrollo con respecto al tamaño del sistema, ésta ventaja es debido posiblemente a la evaluación de las contribuciones no locales de los potenciales en el espacio real y cuidando que el número de ortogonalización es pequeño. Para sistemas de aproximadamente 2000 bandas electrónicas, la parte N^3 es considerable con otras partes dentro del programa, por lo que se espera que VASP sea útil para sistemas con hasta unos 4000 electrones de valencia. Además, VASP utiliza un bien conocido ciclo de autoconsistencia para calcular el estado fundamental. La combinación de éste

esquema con eficientes métodos numéricos, dan como resultado un eficiente, robusto y rápido esquema de evaluación para la solución autoconsistente del funcional de Kohn-Sham. Los esquemas de diagonalización matricial implementados en VASP son probablemente los esquemas más rápidos disponibles actualmente.

VASP incluye un código *full featured symmetry* el cual determina automáticamente la simetría de las configuraciones arbitrarias. El código de simetría también es usado para ajustar los puntos Monkhorst Pack permitiendo un eficiente cálculo para materiales en el bulto o agregados simétricos. La integración de la energía de la estructura de bandas sobre la zona de Brillouin es efectuada con un función de suavizado (*smearing*) ó por el método del tetraedro. Para el método lineal del tetraedro, se emplean las correcciones de Blöchl [39] para remover los errores cuadráticos.

2.3.1 Pseudopotenciales

Los pseudopotenciales han sido introducidos para evitar la necesidad de un tratamiento explícito del fuertemente ligado y químicamente inerte núcleo atómico. Los núcleos son un ingrediente necesario de todos los métodos de ondas planas, pero también pueden ser usados en metodologías que emplean conjuntos base localizadas para reducir el esfuerzo computacional.

Actualmente, la teoría de pseudopotenciales se considera en una etapa de desarrollo madura, pero continuamente se está mejorando su precisión, transferibilidad y eficiencia. Los métodos para generar pseudopotenciales incluyen los de conservación de norma (*norm-conserving pseudopotentials*) y los ultrasuaves (*ultrasoft-pseudopotentials*). Los *ultrasoft pseudopotentials* tienen el mérito de realizar cálculos para la primer fila de elementos y para sistemas con electrones *d* y *f* que son computacionalmente factibles con poco esfuerzo. El criterio para la calidad de un pseudopotencial no tiene que ver con qué tan bien se

ajustan al experimento, sino qué tan bien reproduce los resultados de los cálculos de todos los electrones (*all electron*) y con qué con precisión lo hacen.

Una posible desventaja de los cálculos con pseudopotenciales es la no linealidad de las interacciones de intercambio entre los electrones de valencia y los del núcleo, en consecuencia, se requiere elaborar interacciones no lineales para todos los sistemas donde el traslape entre las densidades de los electrones de valencia y del núcleo no es del todo despreciable. Pero ésta deficiencia se puede eliminar utilizando el método del proyector aumentado.

2.3.2 El método PAW

El método del proyector aumentado de ondas (*projector-augmented wave*) inicialmente introducido por Blöchl [39] representa un intento de mejorar conjuntamente la eficiencia computacional del método de pseudopotenciales y la precisión del método de ondas planas aumentadas linealizado, el cual es comúnmente considerado para evaluación comparativa en cálculos DFT de estado sólido. A diferencia de la aproximación con pseudopotenciales, el método PAW considera la naturaleza de los orbitales de valencia y asegura su ortogonalidad entre las funciones de onda del núcleo y de valencia. En la aproximación PAW, las funciones de onda ψ_n^{AE} de todos los electrones (AE) son reconstruidos de la pseudo (PS) función de onda vía la siguiente transformación lineal:

$$|\psi_n^{AE}\rangle = |\psi_n^{PS}\rangle + \sum_l \left(|\phi_l^{AE}\rangle - |\phi_l^{PS}\rangle \right) \langle p_l^{PS} | \psi_n^{PS} \rangle \quad (2.14)$$

La pseudofunción de onda ψ_n^{PS} (n es el índice de banda) son las cantidades variacionales y son expandidas en ondas planas. En las regiones entre las esferas de PAW alrededor de los átomos, ψ_n^{PS} son idénticas a las funciones de onda AE ψ_n^{AE} , pero dentro de las esferas las ψ_n^{PS} son una mala aproximación de las funciones de onda exactas, solo se utilizan como herramienta computacional. Las

funciones de onda AE parciales ϕ_i^{AE} son soluciones de la ecuación de Schrödinger esférica relativista para átomos no polarizados en espín a la energía de referencia ε_i en el régimen de valencia y para el momento angular l_i ,

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta + v_{eff}^{AE}\right)|\phi_i^{AE}\rangle = \varepsilon_i |\phi_i^{AE}\rangle \quad (2.15)$$

Donde v_{eff}^{AE} es el componente esférico del potencial AE. El índice i es referido a la energía ε_i , el número cuántico angular de momento (l_i, m_i). La función de onda parcial PS ϕ_i^{PS} es idéntica a la función de onda parcial AE fuera del radio del núcleo r_c (aproximadamente igual a la mitad de la distancia del vecino más próximo) y coincide continuamente a ϕ_i^{PS} dentro de dichas esferas.

Las funciones del proyector p_i^{PS} son forzadas a ser ondas parciales, siendo construidas mediante los siguientes 2 procedimientos: primero, las funciones intermedias χ_i son calculadas vía la ecuación 2.16:

$$|\chi_i\rangle = \left(\varepsilon_i + \frac{1}{2}\Delta - v_{eff}^{PS}\right)|\phi_i^{PS}\rangle \quad (2.16)$$

Donde v_{eff}^{PS} es el componente esférico del pseudopotencial efectivo, el cual puede ser escogido arbitrariamente dentro del radio r_c siempre y cuando cumpla que v_{eff}^{AE} para $r \geq r_c$. Las funciones del proyector son combinaciones lineales de χ_i con:

$$|p_i^{PS}\rangle = \sum_j (B_{ji}^{-1})|\chi_j\rangle, \quad B_{ij} = \langle\phi_i^{PS}|\chi_j\rangle \quad (2.17)$$

Tal que ϕ_i^{PS} y p_i^{PS} son duales, $\langle p_i^{PS} | \phi_j^{PS} \rangle = \delta_{ij}$, y $\langle r | p_i^{PS} \rangle = 0$ para $r > r_c$. Se puede mostrar que las ondas parciales PS son soluciones exactas de la ecuación generalizada de Kohn Sham:

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta + v_{eff}^{PS} + \sum_{ij} |p_i^{PS}\rangle D_{ij} \langle p_j^{PS}| \right) | \phi_k^{PS} \rangle = \epsilon_k \left(1 + \sum_{ij} |p_i^{PS}\rangle Q_{ij} \langle p_j^{PS}| \right) | \phi_k^{PS} \rangle \quad (2.18)$$

Con la compensación de carga integrada Q_{ij} y el parámetro de fuerza D_{ij} definidos como:

$$Q_{ij} = \langle \phi_i^{AE} | \phi_j^{AE} \rangle - \langle \phi_i^{PS} | \phi_j^{PS} \rangle \quad (2.19)$$

$$D_{ij} = \left\langle \phi_i^{AE} \left| -\frac{1}{2}\Delta + v_{eff}^{AE} \right| \phi_j^{AE} \right\rangle - \left\langle \phi_i^{PS} \left| -\frac{1}{2}\Delta + v_{eff}^{PS} \right| \phi_j^{PS} \right\rangle \quad (2.20)$$

Con el método PAW la densidad de carga correspondiente al eigenestado *all electron* ψ_n^{AE} , $n(\vec{r}) \langle \Psi_n^{AE} | \vec{r} \rangle \langle r | \Psi_n^{AE} \rangle$ esta compuesto por 3 contribuciones:

$$n(\vec{r}) = n^{PS}(\vec{r}) - n^{PS,1}(\vec{r}) + n^{AE,1}(\vec{r}) \quad (2.21)$$

Donde,

$$n^{PS}(\vec{r}) = \langle \Psi_n^{PS} | \vec{r} \rangle \langle r | \Psi_n^{PS} \rangle \quad (2.22)$$

es una pseudo densidad de carga expandida en un conjunto de ondas planas, mientras que

$$n^{PS,1}(\vec{r}) = \sum_{ij} \langle \phi_i^{PS} | r \rangle \langle r | \phi_i^{PS} \rangle \langle \Psi_n^{PS} | p_i^{PS} \rangle \langle p_j^{PS} | \Psi_n^{PS} \rangle \quad (2.23)$$

y

$$n^{AE}(\vec{r}) = \sum_{ij} \langle \phi_i^{AE} | r \rangle \langle r | \phi_i^{AE} \rangle \langle \Psi_n^{PS} | p_i^{PS} \rangle \langle p_j^{PS} | \Psi_n^{PS} \rangle \quad (2.24)$$

Son densidades de carga pseudo y de todos los electrones en su lugar (*all electron in-situ*) que son expandidas en una malla radial sobre el centro del átomo. La descomposición de las funciones de onda y las densidades de carga ilustran el principio del método PAW: una pseudo función de onda y su correspondiente pseudo densidad de carga son determinadas por la solución de la ecuación de Kohn-Sham en un conjunto de ondas planas. Las funciones de onda exacta el tipo *all electron* y las densidades de carga son reconstruidas por adición y sustracción de los pseudo términos *in-situ*. Ambos son expandidos en una rejilla radial de términos. Una descomposición análoga puede ser escrita para la energía total:

$$E = E^{PS} - E^{PS,1} + E^{AE,1} \quad (2.25)$$

Donde cada término consiste en la energía cinética, de Hartree y la contribución de correlación electrónica respectivamente.

Las fuerzas y el tensor de stress de los átomos de la celda unitaria son calculados en VASP a partir de la derivada de la energía libre con respecto a la posición iónica y de la forma de la celda unitaria. Las derivadas de la energía libre contienen las contribuciones de Hellmann-Feynman y de Pulay [33], notar que el conjunto de ondas planas por si solo no contienen contribuciones de Pulay, pero estos contribuyen en cálculos con US-PP y metodología PAW por su dependencia de las coordenadas de los iones *in-situ*.

2.4 Jerarquía de los funcionales de la DFT

Los intentos por llevar a cabo cálculos basados en la DFT aún más precisos ha generado el desarrollo de una entera jerarquía de funcionales de correlación electrónica, los cuales en algunos casos son referidos como “la escalera de Jacob” de la DFT [33].

Considerando la construcción de nuevos funcionales de correlación electrónica, hay una marcada diferencia cultural entre los químicos teóricos y los físicos de materia condensada y estado sólido. Por ejemplo, los químicos teóricos han logrado reproducir con gran precisión las densidades electrónicas en átomos y moléculas, a costa de maximizar el número de parámetros empíricos que son introducidos con frecuencia en un funcional. Las aproximaciones resultantes pueden ser muy precisas en su “conjunto de prueba” (es decir, sistemas similares a aquellos conjuntos de datos usados para la optimización de parámetros) pero con frecuencia fallan cuando se aplican a diferentes situaciones ya que los parámetros optimizados no son transferibles de un sistema a otro (por ejemplo de pequeñas moléculas a sólidos o superficies). Un ejemplo de esto, es el funcional provisto por B3LYP [34, 35, 40], el cual es el funcional más popular en química cuántica. Éste funcional contiene un total de 8 parámetros empíricos, el cual permite alcanzar una muy alta precisión en casi todas las propiedades de moléculas pequeñas. Este funcional lo utilizamos en los cálculos realizados para el estudio de reactividad del DBT y sus derivados di y tri alquilados, cuyos principales resultados son mostrados en el capítulo 3 de este trabajo. Sin embargo, el funcional B3LYP falla al reproducir la energía de correlación electrónica en un gas homogéneo de electrones. En consecuencia, la precisión de las predicciones con el funcional B3LYP se deterioran rápidamente cuando se incrementa el tamaño del sistema en estudio, por lo que falla significativamente por ejemplo, en sólidos metálicos [41].

Por otra parte, la comunidad de físicos de estado sólido tienden a despreciar la parametrización empírica y se han concentrado en el desarrollo de

funcionales con “parámetros libres” ajustando solo las energías de correlación de simulaciones cuánticas de Monte-Carlo que satisfacen ciertas restricciones en algunos casos limite como para el gas homogéneo de electrones, además de considerar por ejemplo, las conocidas reglas de suma, relaciones de escala y relaciones asintóticas para sistemas de muchos electrones.

En particular, bajo la dirección de John Perdew, se siguió la siguiente estrategia: construir funcionales de correlación electrónica que puedan satisfacer diferentes entornos tanto como sea posible. Los parámetros introducidos en estos funcionales son no empíricos, en el sentido que éstos no son limitados por un conjunto de parámetros o que éstos sean ajustados por datos experimentales. Los funcionales no empíricos además tienen la ventaja que pueden ser transferibles para funcionar bien en diferentes entornos atómicos.

Los cuatro escalones de la llamada escalera de Jacob accesible son: (i) La aproximación local de la densidad (LDA), (ii) la aproximación del gradiente generalizado (GGA), (iii) la meta-GGA introduciendo en adición una dependencia sobre el Laplaciano de la densidad electrónica (es decir, sobre la densidad de la energía cinética) y (iv) los funcionales híbridos, los cuales son desarrollados mezclando la DFT con el intercambio exacto (Hartree-Fock). Para todos estos funcionales ya ha sido desarrollada la versión paramagnética y espín polarizada en el *software* VASP de los cuales se describen a continuación sus principales características a partir de la sección 2.5.

2.5 Aproximación Local (Espín) de la densidad (L(S)DA) y aproximación del gradiente generalizado (GGA)

Al nivel de la LDA (*local density approximation*), VASP emplean una parametrización de los funcionales de correlación electrónica propuesta por Perdew y Zunger [42] basados en simulación cuánticas de Monte-Carlo (QMC) para el gas de electrones homogéneo de Ceperley y Alder [43]. La extensión de la

LDA al caso espín-polarizado esta basado en la interpolación de espín propuesta por Barth y Hedin [44] y por Vosko, Wilk y Nusair [45].

Es bien sabido que la LDA tiende a sobreestimar la distancia de enlace en sólidos: las constantes de red calculadas son muy pequeñas, las energías cohesivas son sobreestimadas y los anchos de las energías prohibidas en semiconductores y aislantes son seriamente subestimados.

Por otra parte, la GGA (*generalized gradient approximation*) introduce una dependencia en los funcionales de correlación electrónica sobre el gradiente local $\nabla n(\vec{r})$ de la densidad electrónica. Para la energía de intercambio, la GGA tiene la forma:

$$E_x^{GGA}[n] = \int d^3r \varepsilon_x^{unif}(n(\vec{r})) F_x(s(\vec{r})) \quad (2.26)$$

Donde $\varepsilon_x^{unif}(n)$ es la densidad de la energía de intercambio de un gas uniforme de electrones proporcional a $n^{4/3}$ y $s = |\nabla n| / (2k_F n)$ es la densidad del gradiente adimensional, $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$ es el vector de onda de Fermi. $F_x(s)$ es el llamado factor de correlación característico de la forma de la GGA. Para la correlación de energía, se ha formulado una ecuación parecida a la ecuación (2.26). Los funcionales tipo GGA implementados en VASP son el funcional propuesto en 1991 por Perdew y colaboradores (PW91) [46], el funcional Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [47] y su forma revisada por Hansen *et al.* [48] y el funcional propuesto por Armiento y Mattson (AM05) [49].

El funcional PW91 fue construido usando datos QMC para el gas uniforme de electrones y las propiedades exactas de correlación-intercambio. El funcional PBE presenta una derivación más elegante del funcional usando propiedades exactas de la energía de correlación-intercambio. Una ligera revisión del funcional PBE (mejorando el factor de intercambio a valores intermedios de s , donde s no es

forzado a condiciones iniciales) referido comúnmente como RPBE [48] ha sido construido con el objetivo de producir enlazamiento y energías de adsorción más realistas. Un funcional GGA diseñado para incluir efectos superficiales fue desarrollado por Armiento y Mattson (AM05) [49]. Finalmente una versión revisada de funcional de densidad tipo PBE que mejora las predicciones de las propiedades de equilibrio de sólidos es el funcional PBEsol, el cual fue propuesto recientemente por Perdew y colaboradores [50].

La GGA corrige las tendencias de sobreestimar ataduras inherentes respecto a la LDA, aunque de cierta manera sobrecorrigiéndolas, por ejemplo, las constantes de red son en promedio subestimadas por la LSDA cerca de 1%, PBE las sobreestima cerca del mismo porcentaje. Algunas otras propiedades de equilibrio que son sensibles a la constante de red como el modulo de bulto, las frecuencias fonónicas, y los momentos magnéticos son en algunas veces sobre corregidos por la GGA [51]. Sin embargo, también debe mencionarse que la GGA produce el estado fundamental correcto de metales magnéticos de transición donde la LSDA falla, por ejemplo, se predice por la LSDA para el Fe una conformación hexagonal compacta (HCP) y no magnético en cambio de la conocida conformación cubica de cuerpo centrado y ferromagnético [52].

Respecto a las energías de adsorción de pequeñas moléculas sobre superficies sólidas, los valores más bajos predcidos por la GGA son definitivamente superiores a los resultados LSDA. Para la adsorción de metales de transición, los resultados con el funcional RPBE son más cercanos a los valores experimentales que con el funcional PBE, pero para la adsorción sobre un metal noble (Ag, Au), RPBE reproduce resultados irreales (energías de adsorción endotérmicas) [53]. Por otra parte, la LDA reproduce resultados erróneos en los perfiles de energía potencial para la disociación de moléculas diatómicas sobre superficies metálicas, las cuales son corregidas empleando la GGA [54].

En algunos casos, los cálculos hechos usando LDA producen resultados más cercanos a los valores experimentales que si se empleara la GGA, por

ejemplo en cristales multicapa como el grafito o el nitruro de boro hexagonal, o cristales moleculares donde la interacción entre capa y capa es únicamente del tipo van der Waals. En dichos casos, las distancias entre capa y capa o distancias intermoleculares son más cercanas al experimento si se emplea la LDA [55]. Sin embargo, como ya se había comentado anteriormente, esto es únicamente un simple artefacto computacional debido al sobrestimado en las distancias de amarre propio de la LDA y no una descripción propia del mecanismo físico de amarre, el cual se basa en los efectos de correlación, los cuales en general no son descritos correctamente por la DFT.

2.5 Funcionales meta-GGA

Los funcionales meta-GGA son una extensión directa del concepto fundamental de la GGA, en adición a la dependencia sobre la densidad local $\nabla n(\vec{r})$, los funcionales meta-GGA dependen también del Laplaciano de la densidad electrónica $\Delta n(\vec{r})$ o de la densidad de energía cinética $\tau(\vec{r})$ definido como:

$$\tau(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N |\nabla \psi_k(\vec{r})|^2 \quad (2.27)$$

Donde la sumatoria se extiende sobre todos los eigenestados ocupados de Kohn-Sham. Los funcionales meta-GGA usan la densidad de la energía cinética $\tau(\vec{r})$ dependiente explícitamente de los orbitales. Retomando, mucho de los funcionales meta-GGA propuestos en la literatura pudieran ser divididos en funcionales de parametrización semi-empírica (como los propuestos por Voorhis y Scuseria [56]) y los funcionales que siguen la filosofía de la PBE-GGA, los cuales tienden a eliminar los parámetros ajustables tanto como sea posible.

Un ejemplo es el funcional PKZB propuesto por Perdew *et al.* [57] el cual tiene un perfeccionamiento en el factor de intercambio que se reduce en el límite de una variación infinitesimal a la expansión del gradiente de cuarto orden,

dependiendo del cuadrado del gradiente de densidad reducido y la densidad del Laplaciano reducido.

Una forma perfeccionada del funcional meta-GGA ha sido propuesto por Tao y colaboradores (TPSS) [58], para ambos funcionales se ha encontrado que al ser probados en un grupo de moléculas [59] se ha mejorado considerablemente la energía de atomización mientras que en las constantes de red y el módulo de bulto de sólidos al utilizar los funcionales TPSS y PKZB se obtiene esencialmente los mismos resultados que con PBE [60].

Por otra parte, las energías de adsorción de CO sobre metales de transición son reducidas comparadas con resultados obtenidos de funcionales GGA (PBE o PW91), pero no tanto que el resultado con el funcional RPBE, el cual tiene mejor acercamiento al resultado experimental. Sobre metales nobles, la diferencia entre PW91 y PKZB es más modesta, ambos concuerdan razonablemente con el resultado experimental, en donde como se mencionó anteriormente, las predicciones con el funcional RPBE guían a energías de adsorción endotérmicas.

Esto sugiere que el principal mérito de los funcionales meta-GGA puede ser, predecir de una manera más precisa las energías de enlace sencillo y doble, mientras que para especies adsorbidas donde la hibridación con el sustrato modifica los enlaces, las correcciones con los funcionales meta-GGA son poco significativas.

2.6 Funcionales híbridos

Los funcionales híbridos son caracterizados por mezclar el intercambio no local de Hartree-Fock (HF) y el intercambio local o semilocal de la DFT en cierta proporción. La construcción de funcionales híbridos es motivada por el hecho de que las deficiencias de la DFT y HF son en cierto sentido complementarias: en el caso del gap de energía de semiconductores y aislantes, las predicciones por la DFT sugieren valores muy angostos del gap mientras que con HF se obtienen resultados de gap muy anchos respecto a los valores de referencia. Por lo tanto,

existe una cierta esperanza que al mezclar estos funcionales no solo se prediga valores de gap de energía más precisos, sino que se obtengan mejores energías y geometrías. La mezcla de las energías de intercambio de HF y la DFT puede ser también justificada por alguna extensión de la fórmula de conexión adiabática de la energía de intercambio [61].

El funcional híbrido más popular es el funcional de tres parámetros B3LYP [34], mezclando un 80% de LDA con 20% del intercambio de HF (adicionando también cierta cantidad de la correlación de Becke, ΔE^{B88}_x), mezclando en la parte de la correlación 19% del funcional de Vosko-Wilk-Nusair (VWN) [45] con 81% de la correlación de Lee-Yang-Parr [62], notar que éste funcional contienen algunos parámetros empíricos. En la ecuación 2.28 se muestran las proporciones de este funcional:

$$E_{XC}^{B3LYP} = 0.8E_x^{LDA} + 0.2E_x^{HF} + 0.72\Delta E_x^{B88} + 0.19E_c^{VWN} + 0.81E_c^{LYP} \quad (2.28)$$

Los coeficientes de mezclado han sido determinados por el ajuste en un conjunto de moléculas de prueba, y el funcional B3LYP ha tenido una amplia popularidad en cálculos de química teórica. Sin embargo, como se menciono previamente, la parte de correlación de este funcional es incorrecta en el límite del gas de electrones homogéneo.

Para tratar de reducir el grado empírico se han propuesto los funcionales PBE0 y HSE03. El funcional PBE0 [47] mezcla 1/4 del intercambio exacto (HF) con 3/4 del intercambio PBE y describe la correlación en la GGA (PBE), en la siguiente ecuación se describe la composición de este funcional:

$$E_{XC}^{PBE0} = 0.25E_x^{HF} + 0.75E_x^{PBE} + E_c^{PBE} \quad (2.29)$$

Para sistemas moleculares, la mejoría alcanzada con el funcional PBE0 esta bien documentada [60] y puede ser atribuida al hecho que una mezcla de cierta parte de intercambio exacto reduce el error de interacción propia de la DFT.

Por otra parte, en sistemas con condiciones periódicas, el cálculo HF es computacionalmente muy caro por el decaimiento lento de las interacciones de intercambio respecto a la distancia. Para evitar ésta dificultad, Heyd *et al.* [63] propusieron separar la parte de Coulomb en partes de corto y largo alcance,

$$\frac{1}{r} = S_{\mu}(r) + L_{\mu}(r) = \text{erfc}(\mu r) / r + \text{erf}(\mu r)r \quad (2.30)$$

Donde μ es el parámetro de separación determinando la distancia (aproximadamente $2/\mu$) más allá a la cual la interacción de corto alcance llega a ser despreciable. En el funcional HSE03, la mezcla de intercambio de HF y DFT es aplicado solo en interacciones de corto alcance, por tanto:

$$E_{XC}^{HSE03} = 0.25E_x^{sr,HF} + 0.75E_x^{sr,PBE} + E_x^{lr,PBE} + E_c^{PBE} \quad (2.31)$$

Se ha establecido empíricamente que $\mu \sim 0.2 \rightarrow 0.3 \text{ \AA}^{-1}$ es una buena selección del parámetro de separación. La relación de mezcla adoptada en los funcionales PBE0 y HSE03 no resultan del ajuste de parámetros, como ha sido discutido previamente, sino es el resultado del acoplamiento constante de la integración entre los límites de HF y la DFT.

Por otra parte, como parte de las observaciones realizadas por los evaluadores al enviar nuestro trabajo “*Tuning the electronic properties of armchair carbon nanoribbons by a selective boron doping*” [64], ellos nos sugerían la utilización de un funcional híbrido como el del tipo HSE03 para comparar nuestros resultados calculados con el funcional GGA-PBE. Sin embargo, debido al tamaño de nuestros sistemas en estudio, nos fue imposible realizar dicha comparación por la cantidad de cómputo tan alta que demandan estos cálculos. No obstante, se encuentra reportado en la literatura [65, 66] que en particular, la mejora de los funcionales híbridos sobre las propiedades de los *nanoribbons* de carbono es predecir en forma más precisa el tamaño del gap de energía, sin que cambiar la

física que describe los funcionales GGA-PBE por lo que nuestros resultados son confiables.

La implementación del intercambio Hartree-Fock en un código de ondas planas no es trivial. La primer tarea es representar adecuadamente la energía de intercambio en el formalismo PAW. Para tratar las interacciones electrostáticas de largo alcance, es necesario introducir una cantidad adicional, la densidad de compensación $n^C(\vec{r})$ la cual es escogida de tal forma que la sumatoria de la pseudocarga y la compensación de la densidad de carga, $n^{PS,1}(\vec{r}) + n^C(\vec{r})$, tienen exactamente los mismos momentos como en la densidad de carga de todos los electrones $n^{AE,1}(\vec{r})$ dentro de cada esfera PAW, lo cual implica que el potencial electrostático asociado con $n^{AE,1}(\vec{r})$ es idéntico a aquel potencial $n^{PS,1}(\vec{r}) + n^C(\vec{r})$ fuera de la esfera. Una representación separable de la energía de intercambio, con tres términos no interactivos basados en pseudo orbitales representado por ondas planas, y los orbitales AE y PS representados en mallas radiales puede representarse en la descomposición de la densidad de carga relacionada a dos orbitales AE (Ψ_a^{AE} y Ψ_b^{AE}), por lo que $\langle n_{ab}(\vec{r}) \rangle = \langle \Psi_a^{AE} | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \Psi_b^{AE} \rangle$ de acuerdo a la referencia [67]:

$$n_{ab}(\vec{r}) = [n_{ab}^{PS}(\vec{r}) + n_{ab}^C(\vec{r})] + n_{ab}^{AE,1}(\vec{r}) - [n_{ab}^{PS,1}(\vec{r}) + n_{ab}^C(\vec{r})] \quad (2.32)$$

Esto es, adicionando o sustrayendo la compensación de carga de la expresión de la densidad de carga total. Un problema subsecuente tiene que ver con la singularidad de la transformada de Fourier del potencial coulombiano a $\vec{G} = 0$. Ajustando $V(\vec{G}) = 0$ es igual a la suposición de una composición uniforme de carga, lo cual guía a una lenta convergencia computacional con respecto al tamaño de la celda unitaria. En VASP el problema se resuelve calculando la

energía electrostática entre los puntos de carga repetidos periódicamente y una compensación inicial, y después, sustrayendo la energía misma de un punto de carga aislado, es decir, $V(\overline{G})$ es dado por la diferencia de energía entre una carga aislada y una carga repetida periódicamente, dividida entre el volumen de la celda unitaria [67].

Finalmente, los cálculos donde se emplean los funcionales híbridos requieren una malla muy fina de puntos k en la zona de Brillouin para alcanzar la convergencia de la energía de intercambio de Fock, respecto a esto, el apantallamiento de las interacciones de largo alcance en el funcional HSE03 ofrece una ventaja computacional importante, permitir un “*downsampling*” o realizar transformaciones por funciones menos demandantes de cómputo, las interacciones de corto alcance de Fock lo cual reduce considerablemente el tiempo de cómputo por lo que actualmente estos funcionales híbridos ofrecen otra alternativa para el estudio de problemas en física o química computacional.

Capítulo 3

Reactividad de los derivados alquilados del DBT

3.1 Introducción

Los procesos empleados en la refinación de combustibles líquidos han tenido un gran reto tanto en el desarrollo tecnológico como científico. Esto debido al problema de eliminar compuestos organosulfurados tales como el DBT y sus derivados mono y di alquilados 4-MDBT y 4,6-DMDBT respectivamente, o más aún, sus derivados tri alquilados. Para transformar directamente este tipo de moléculas mediante algún proceso de desulfuración, la molécula organosulfurada debería adsorberse mediante el átomo de azufre con una orientación perpendicular a la superficie catalítica [68, 69]. Las moléculas organosulfuradas remanentes exhiben efectos estéricos sobre su átomo de azufre, por uno o dos grupos metilo sustituidos en los anillos aromáticos lo cual provoca que éstas moléculas se adsorban muy difícilmente con una apropiada orientación a la superficie catalítica. La accesibilidad hacia el átomo de azufre no es el único factor a considerar en la desulfuración de estas moléculas, ya que aún para moléculas

con la misma accesibilidad de sus átomos de azufre, experimentalmente presentan diferentes comportamientos [70-72]. Por ejemplo, se ha reportado que para la desulfuración de moléculas organosulfuradas de la familia 1,4,7-trimetildibenzotiofeno (7TM1), 2,4,7-trimetildibenzotiofeno (7TM2) y 3,4,7-trimetildibenzotiofeno (7TM3) muestran que el 7TM2 tiene una constante de velocidad de reacción dos veces más grande que el 7TM1 y el 7TM3 [70]. En la figura 3.1.a se muestra un esquema de las moléculas organosulfuradas di y tri alquiladas de la familia 4,6- mientras que en la figura 3.1.b se representa esquemáticamente las moléculas de la familia 4,7- las cuales son estudiadas en éste capítulo.

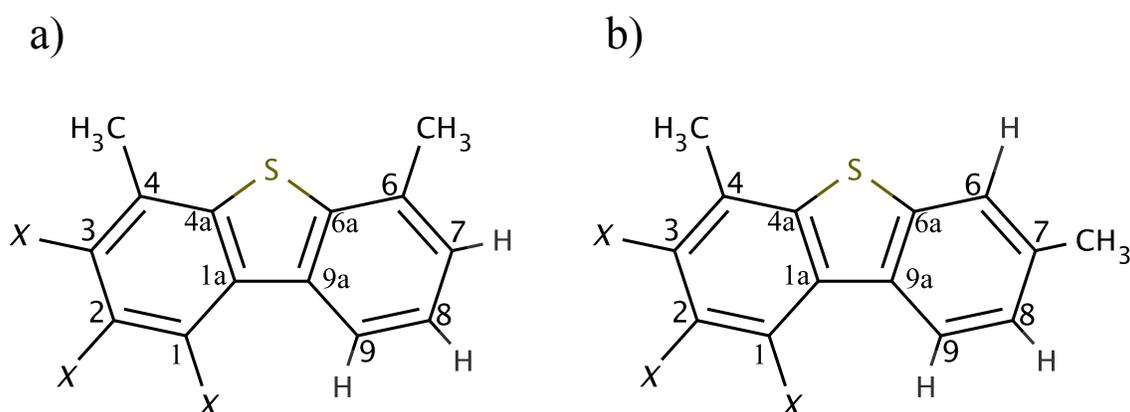


Figura 3.1: Esquema de las moléculas organosulfuradas di y tri alquiladas: **a) Para la familia de compuestos 4,6-** : $X(H) -C_1\equiv$, $X(H) -C_2\equiv$ y $X(H) -C_3\equiv$ representa la estructura del 6DM; $X(CH_3) -C_1\equiv$, $X(H) -C_2\equiv$ y $X(H) -C_3\equiv$ representa la estructura del 6TM1; $X(H) -C_1\equiv$, $X(CH_3) -C_2\equiv$ y $X(H) -C_3\equiv$ representa la estructura del 6TM2; $X(H) -C_1\equiv$, $X(H) -C_2\equiv$ y $X(CH_3) -C_3\equiv$ representa la estructura del 6TM3 mientras que en **b) Para familia de compuestos 4,7-** : $X(H) -C_1\equiv$, $X(H) -C_2\equiv$ y $X(H) -C_3\equiv$ representa la estructura del 7DM; $X(CH_3) -C_1\equiv$, $X(H) -C_2\equiv$ y $X(H) -C_3\equiv$ representa la estructura del 7TM1; $X(H) -C_1\equiv$, $X(CH_3) -C_2\equiv$ y $X(H) -C_3\equiv$ representa la estructura del 7TM2 y $X(H) -C_1\equiv$ $X(H) -C_2\equiv$ y $X(CH_3) -C_3\equiv$ representa la estructura del 7TM3.

Por otra parte, existe en la literatura un gran número de trabajos teóricos los cuales estudian las propiedades físicas [73, 74] o químicas [75, 76] de compuestos organosulfurados. Estudios de la adsorción y reactividad de moléculas organosulfuradas sobre superficies catalíticas realizados mediante metodologías como la DFT han dado intuición de los fenómenos moleculares asociados con estos procesos [27, 77, 78]. Estos cálculos nos permiten predecir los sitios activos

para la adsorción y quimisorción sobre superficies catalíticas específicas, debido al límite computacional, el tamaño de los sistemas estudiados solo contienen algunos cientos de átomos.

En este capítulo, estudiamos la tendencia de la reactividad en los derivados trimetilados del DBT de los grupos 6TM1 - 6TM3 y 7TM1 - 7TM3 (ver figura 3.1 para referencia) utilizando descriptores de reactividad locales y globales así como los potenciales electrostático molecular (MEP, *molecular electrostatic potential*) y potencial electrostático molecular local (V_{\min}).

Los descriptores de reactividad predicen el comportamiento de la reactividad de las moléculas basados únicamente en los cambios que ocurren dentro de la molécula sin la necesidad de estudiar un sistema de reacción completo [79-81]. Los descriptores de reactividad también han sido empleados para predecir las tendencias de reactividad en un grupo de moléculas para una reacción específica [82, 83]. Encontramos que los descriptores locales reproducen la tendencia de la reactividad encontrada experimentalmente de las moléculas trialquiladas de la familia 4,7- estudiadas en este trabajo, y que los descriptores globales también predicen cual es la molécula más reactiva (7TM2). Las isosuperficies del MEP muestran que los efectos estéricos hacen uno de los 2 sitios competitivos del 7TM2 inaccesible, por lo que el átomo de azufre es más accesible para el proceso de adsorción, contribuyendo a una reactividad más alta del 7TM2.

3.2 Metodología

Obtuvimos la conformación estructural más estable de los compuestos 4,6-DMDBT (6DM), 4,7-DMDBT (7DM), 6TM1 - 6TM3 y 7TM1 - 7TM3 mediante cálculos *ab initio* en el formalismo *all electron* en el marco de la DFT, utilizando el *software* Gaussian 03 [84] al nivel de teoría B3LYP/6-311+G(d,p). Esta combinación del método y el conjunto base empleados ya ha sido empleada

previamente para predecir adecuadamente la afinidad protónica de compuestos sulfurados relevantes teniendo desviaciones promedio de ~ 1 Kcal/mol [85]. Para efectos de comparación, estamos incluyendo los resultados de los derivados di alquilados (6DM y 7DM) ya que estos compuestos tienen el mismo impedimento hacia el átomo de azufre que las respectivas moléculas trimetiladas.

Empleamos los siguientes criterios de convergencia para la tolerancia máxima en las fuerzas 4.5×10^{-4} Hartrees/Bohr, 3×10^{-4} raíz cuadrada media de las fuerzas, 1.8×10^{-3} Bohr de desplazamiento máximo y 1.2×10^{-3} raíz cuadrada media del desplazamiento. Realizamos también un análisis vibracional para obtener las frecuencias de vibración y verificar que las geometrías optimizadas correspondieran a mínimos globales. Calculamos las cargas parciales y los momentos dipolares empleando un análisis de población de Merz-Kollman [86].

La reactividad de las moléculas puede ser predicha usando la metodología de las funciones de Fukui. La ventaja de ésta metodología es que no necesita estudiar todos los reactantes y superficies catalíticas que participan en una reacción, únicamente en este caso las moléculas organosulfuradas. Además, computacionalmente es una metodología más barata respecto a la teoría del Orbital Molecular Frontera (*Frontier Molecular Orbital Theory*). La metodología de las funciones de Fukui esta basada en el principio de que durante una reacción hay un intercambio de carga entre los reactantes, lo cual produce un rearrreglo de carga en cada reactivo. Las regiones de cada molécula que sufre más rearrreglo de carga son los sitios activos. Por tanto, ésta metodología compara el rearrreglo de carga dentro de la molécula cuando un electrón es adicionado o sustraído respecto al estado fundamental, por consiguiente cambiar así el estado fundamental y predecir de ésta manera qué regiones sufren mayor cambio.

Las funciones de Fukui condensadas [87] para estimar la reactividad intrínseca de una molécula tienen la siguiente forma:

$$f_i^- = -\{q_i(N) - q_i(N-1)\} \quad (3.1)$$

$$f_i^+ = -\{q_i(N+1) - q_i(N)\} \quad (3.2)$$

$$f_i^0 = -\frac{1}{2}\{q_i(N+1) - q_i(N-1)\} \quad (3.3)$$

Las cuales son relacionadas al ataque electrofílico, nucleofílico y por radicales libres respectivamente de cada átomo en un sistema. En las ecuaciones (3.1) - (3.3), q_i es la carga parcial del átomo i , las cuales pueden ser obtenidas por un análisis de población de Mulliken o Merz-Kollman. N , $N - 1$ y $N + 1$ indican la evaluación de la carga parcial en el estado fundamental y los correspondientes estado anionico y catiónico respectivamente. En nuestro caso, nos interesa evaluar f_i^- ya que queremos estudiar la reactividad de los compuestos organosulfurados en particular de su átomo de azufre, recordando que en los procesos HDS, la interacción es directamente de la superficie catalítica con el átomo de azufre.

Además utilizamos otros descriptores de reactividad como el MEP, el V_{\min} , la electronegatividad (χ), la suavidad (softness) global (S) y local (S_s) para estudiar la reactividad de las moléculas. De acuerdo con el teorema del orbital de frontera de Koopman [88], χ puede ser aproximadamente definida como:

$$\chi = \frac{IP - EA}{2} \quad (3.2)$$

Donde IP y EA son las energías del potencial de ionización y afinidad electrónica respectivamente. El potencial de ionización es definido como la cantidad de energía requerida para remover un electrón de una molécula y es calculado como la diferencia de energía del catión y la molécula neutra. Por otra parte, la afinidad electrónica es la cantidad liberada cuando un electrón se adiciona a una molécula neutra y es calculada como la diferencia del estado

neutral y el estado aniónico de una molécula. En forma similar, S es aproximado como:

$$S = \frac{1}{EA - IP} \quad (3.3)$$

Mientras que S_s es calculado mediante la siguiente ecuación:

$$S_s = f_i^- S \quad (3.4)$$

3.3 Resultados

Obtuvimos la conformación más estable de los compuestos en estudio los cuales fueron comparados con los resultados experimentales disponibles en la literatura. Primeramente, las estructuras optimizadas di y trimetiladas de la familia 4,7- muestran distancias de enlace similares (S - C_{4a}, S - C_{6a}) y ángulos de enlace (C_{4a} - S - C_{6a}) respecto al correspondiente valor en la estructura del DBT (ver figura 3.1.b para referencia). Reportamos sus distancias de enlace optimizadas y los ángulos de enlace formados cerca del átomo de azufre utilizando el nivel de teoría B3LYP/6-311++G(d,p) los cuales son mostrados en la tabla 3.1. También reportamos los valores experimentales del DBT y tiofeno para su comparación. Nuestros valores optimizados muestran desviaciones absolutas no mayores a 1.80% en distancias de enlace y 0.73% para ángulos de enlace. No se encontraron valores experimentales para los compuestos 7DM y 7TM1 - 7TM3. Los valores optimizados de los di y trimetilados muestran desviaciones máximas respecto a los valores de las distancias de enlace del DBT (-0.007 Å) y para el 7TM3 en los ángulos de enlace (0.18°). Durante los procesos de HDS y DDS las moléculas organosulfuradas primeramente se adsorben físicamente sobre la superficie catalítica. Los estados adsorbidos muestran enlaces C - S más débiles respecto a las moléculas libres, los cuales facilitan la extracción del átomo de azufre a través del proceso de quimisorción en la superficie catalítica [27, 77, 78].

Distancias de enlace C - S más largas en estado libre darían lugar a enlaces más débiles durante los estados adsorbidos. La diferencia en las distancias y ángulos de enlace para los di y trimetilados no explican la diferencia en la reactividad de estas moléculas, probablemente porque todas estas moléculas tienen los mismos tipos de grupos funcionales distribuidos alrededor del azufre.

Por otra parte, se obtuvieron también las propiedades electrostáticas de las moléculas empleando el mismo nivel de teoría. En los casos de las moléculas de la familia 4,6- (6DM y 6TM1 - 6TM3, ver figura 3.1.a como referencia) se obtuvieron distancias de enlace similares (S - C_{4a}, S - C_{6a}) y ángulos de enlace (C_{4a} - S - C_{6a}) respecto al correspondiente valor en la estructura del DBT. Las cargas de las moléculas trimetiladas tienen una reactividad más baja respecto al DBT de hasta 0.05 |e⁻|, siendo el 6TM2 el compuesto con menor carga electrostática en el átomo de azufre. Los momentos dipolares son disminuidos considerablemente en los compuestos trimetilados, teniendo un comportamiento lineal, el momento dipolar más pequeño es el del 6TM1 y el mayor momento dipolar del 6TM3 respectivamente.

Por otra parte, las cargas de las moléculas de la familia 4,7- muestran diferencias de hasta 0.04 |e⁻| comparado con el valor del DBT, como es mostrado en la tabla 3.1. El valor más bajo en las cargas comparado con el DBT probablemente contribuye a la reactividad más baja que en general muestran las moléculas 7TM1 - 7TM3 y 7DM comparados con la reactividad del DBT (tabla 3.1). Los momentos dipolares también muestran valores más bajos para los 7TM1 - 7TM3 y 7DM comparados con el valor del DBT como es mostrado también en la tabla 3.1. Para efectos comparativos, se reportan los valores calculados y experimentales del DBT y el tiofeno, de lo cual, nuestros resultados tiene una desviación máxima de 6.36% respecto a los resultados experimentales. Los momentos dipolares son fuertemente afectados por la posición del primer grupo metil sustituido en los 7TM1 - 7TM3, con el más bajo momento dipolar para el 7TM3 y el más alto para el 7TM1.

Tabla 3.1: Propiedades electrostáticas y geométricas en estado fundamental de 7TM1 – 7TM3, y 7DM calculadas empleando el nivel de teoría B3LYP/6-311+G(d,p) y el análisis de población de carga de Merz-Kollman [86]. Carga del átomo de azufre, q_s , momento dipolar, μ , distancias de enlace, d , y ángulos de enlace a . Los datos calculados y experimentales del DBT y tiofeno son reportados para comparación.

	q_s ($ e^- $)	μ (D)	d_{S-C4a} (Å)	d_{S-C6a} (Å)	$a_{C4-S-C4a}$ (°)
7TM1	-0.125	0.773	1.7652	1.7587	90.97
7TM2	-0.126	0.673	1.7695	1.7650	90.90
7TM3	-0.134	0.460	1.7743	1.7648	91.14
7DM	-0.120	0.507	1.7654	1.7694	90.99
DBT	-0.161	0.793	1.7657		90.96
DBT (exp)		0.789	1.7345 [†]		91.51
Tiofeno		0.515	1.7329		91.50
Tiofeno (Exp)		0.55 [‡]	1.7140		92.17 [§]

El potencial electrostático molecular dibujado sobre la superficie de la densidad electrónica es comúnmente empleado para predecir los sitios reactivos en una molécula [89]. Éste se correlaciona con el momento dipolar, electronegatividad y carga parcial. Ésta propiedad electrostática provee un método visual para entender la polaridad relativa de una molécula, el MEP se podría explicar como la energía potencial que tendría un protón en una zona específica alrededor de una molécula. Además muestra cómo una molécula podría interactuar cuando se aproximan protones o átomos con cargas positivas. Cuando

^{||}Ref.138. Nagai, T., et al., *Dielectric relaxation and molecular structure. Dipole moments and dielectric relaxation times of rigid molecules in solutions*. Bull. Chem. Soc. Japan, 1974. **47**(4): p. 1022-1023.

[†]Ref.139. Schaffrin, R.M. and J. Trotter, *Structure of dibenzothiophen*. J. Chem. Soc. A 1970: p. 1561.

[‡]Ref.140. Bak, B., et al., *The structure of thiophene*. J. Mol. Spectrosc., 1961. **7**(1-6): p. 58-63.

[§]Ref.89. Galabov, B., et al., *The electrostatic potential at atomic sites as reactivity index in hydrogen bond formation*. J. Mol. Struct. Theochem, 2003. **630**: p. 101.

se habla de potencial electrostático negativo corresponde a una región molecular la cual tiene cierta atracción hacia un protón, debido a cierta densidad electrónica concentrada en ese sitio, tal como pares libres de electrones, enlaces pi, etc. El potencial electrostático positivo corresponde a regiones moleculares las cuales repelen protones, son zonas donde existe baja densidad electrónica por lo tanto, cuando una carga positiva (o protón) se aproxima a una región positiva de una molécula, la interacción resultante es repulsiva. Por otro lado, una isosuperficie es una superficie sobre la cual la densidad electrónica presenta un valor constante (isovalor). Las representaciones del MEP de todas las moléculas estudiadas en este trabajo son presentadas con el isovalor de $0.05 e/Bohr^3$. En las imágenes del MEP mostradas en éste trabajo se representa el potencial electrostático negativo de color rojo y de color azul el potencial electrostático positivo. Las regiones de color verde-amarillo representan regiones donde un protón sentirá poca atracción o repulsión. La figura 3.2 muestra el MEP de las moléculas organosulfuradas calculado sobre su densidad electrónica.

Todos los MEPs muestran al menos dos sitios a través de los cuales las moléculas pueden ser adsorbidas y después quimisorbidas hacia la superficie catalítica, a excepción del compuesto 6TM2 que tiene únicamente un sitio (figura 3.2.c). En general, uno de esos sitios es localizado en el átomo de azufre, y el resto son localizados en átomos de carbono no sustituidos o enlaces de los anillos aromáticos. Los sitios localizados en los anillos aromáticos compiten con el azufre durante los procesos de adsorción y como resultado se obtienen estados adsorbidos con diferentes orientaciones hacia la superficie. La orientación es planar cuando la molécula es adsorbida a través del anillo aromático y perpendicular cuando se adsorbe a través del átomo de azufre [27]. La adsorción perpendicular a través del átomo de azufre es necesaria para los procesos directos de desulfuración [68, 69]. Sin embargo, debido a efectos estéricos sobre el átomo de azufre, los procesos de desulfuración de las moléculas estudiadas ocurre a través de procesos intermediarios de hidrogenación [68] o desulfuración directa en bordes o vacancias de los catalizadores [27].

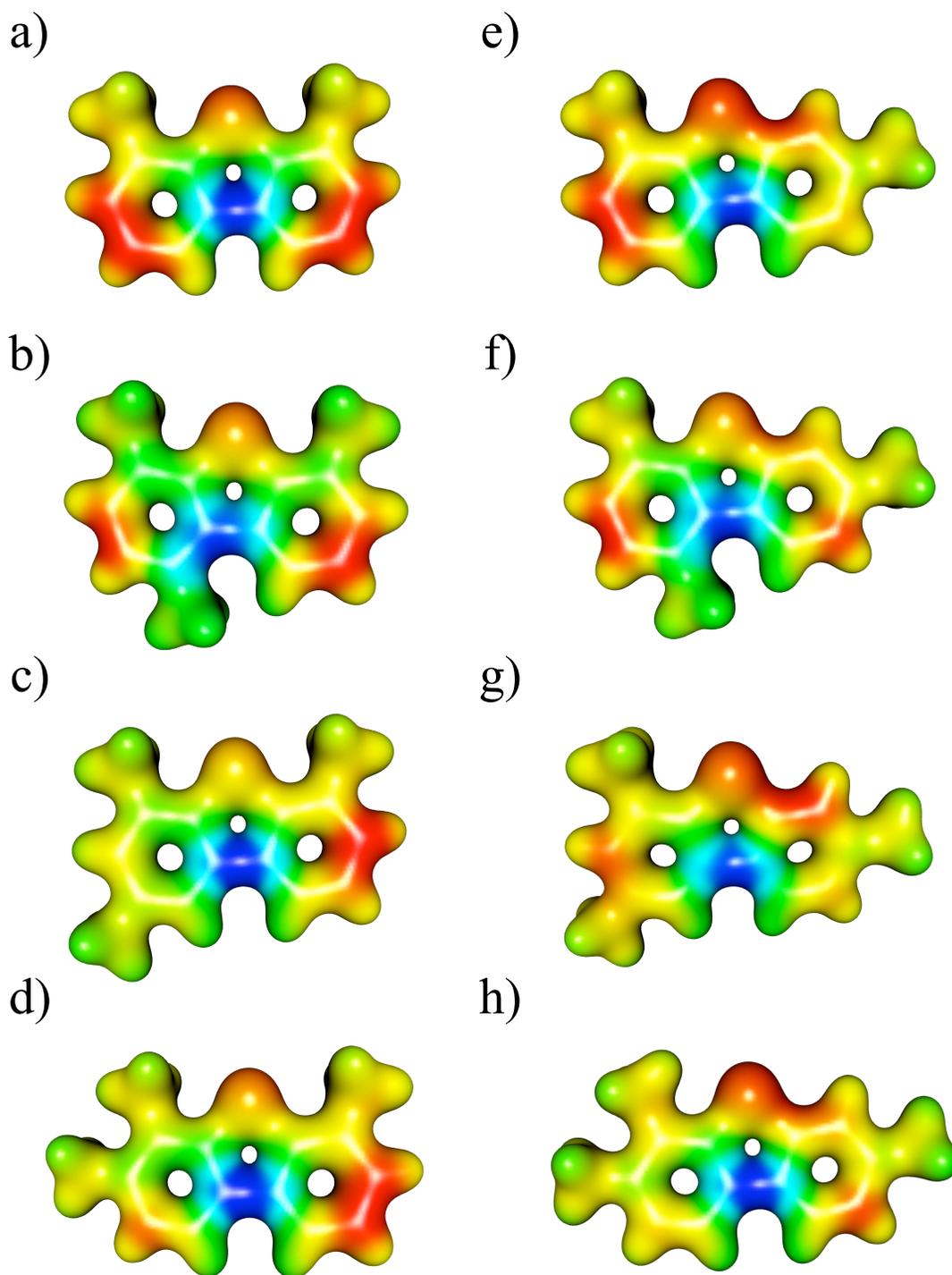


Figura 3.2: Potencial electrostático molecular dibujado sobre la superficie de densidad electrónica (iso = 0.05) de las moléculas organosulfuradas a) 6DM, b) 6TM1, c) 6TM2, d) 6TM3, e) 7DM, f) 7TM1, g) 7TM2 y h) 7TM3. Las áreas azules representan regiones donde un protón podría sentir repulsión, mientras que en las áreas rojas un protón sentiría atracción.

En la figura 3.2.a se muestra el MEP del 6DM del cual podemos observar que a parte del sitio activo del átomo de azufre, hay 2 sitios simétricos en los carbonos tipo C₂ y C₈, (ver figura 3.1 para nomenclatura). Para los derivados trialquilados, vemos presente el sitio activo en el carbono C₈, pero observamos que la presencia del sitio del carbono C₂ depende de la posición del tercer grupo metilo sustituido. Por ejemplo en el 6TM2 (figura 3.2.c) éste sitio activo no se observa debido a la sustitución directa del grupo metilo en dicha posición estando únicamente disponible el sitio del carbono C₈. Además, la posición relativa del tercer grupo metilo juega un papel muy importante no solo en la reactividad intrínseca de las moléculas, sino también para la accesibilidad hacia los sitios activos, en el caso del 6TM1 (figura 3.2.b), a pesar de contar con 3 sitios electrónicamente disponibles, observamos que tanto el azufre como el carbono tipo C₂, están impedidos estéricamente por sus vecinos metilo próximos quedando únicamente accesible el sitio del carbono C₈. Del mapa del MEP de la figura 3.2, observamos que los átomos de azufre de los 7DM y 7TM1-7TM3 son mucho más reactivos que los átomos de los 6DM y 6TM1-6TM3.

El 7DM y 7TM1 muestran un sitio activo de adsorción entre el enlace de los carbonos C₂ - C₃ sin grupos metilos sustituidos en el anillo aromático que impidan su actividad. El 7TM1 y 7TM3 tiene un sitio activo para adsorción en el carbono tipo C₉ con un grupo metilo impidiendo su actividad. El 7TM2 tiene un sitio activo en el átomo tipo C₃, pero su actividad es obstruida por dos grupos metilos sustituidos. Por tanto, la molécula que muestra menos competencia en actividad con respecto al átomo de azufre es 7TM2, porque la actividad de 7TM2 en el sitio activo de los anillos aromáticos es la más obstruida que aún la actividad del propio sitio del azufre.

Para demostrar más claramente lo anterior, hemos calculado también el potencial electrostático molecular local (V_{\min}) de los derivados alquilados. El V_{\min} de una molécula es una propiedad física la cual puede ser determinada

experimentalmente mediante técnicas de difracción de rayos X ó calculado rigurosamente de la densidad electrónica, $\rho(r)$, empleando la ecuación:

$$V(r) = \sum_A^N \frac{Z_A}{|r - R_A|} - \int \frac{\rho(r') d^3 r'}{|r - r'|} \quad (3.1)$$

Donde Z_A es la carga de los núcleos A , localizada en R_A . El V_{\min} es empleado ampliamente para tratar de entender la reactividad molecular, las interacciones intermoleculares, reacciones electrofílicas y en una gran variedad de fenómenos químicos [90, 91]. La visualización del V_{\min} es una buena manera de ver la distribución de carga dentro de una molécula. El V_{\min} es frecuentemente observado en regiones con pares de electrones libres de una molécula, por su gran contribución al término electrónico de la ecuación 3.1 comparado con el termino nuclear, y estos puntos V_{\min} representan carga negativa en una molécula [92]. En este punto, ∇V tiende a cero y la matriz hessiana de $V(r)$ tiene tres eigenvalores positivos.

En la figura 3.3 se muestran los resultados del V_{\min} de los compuestos organosulfurados, por simple inspección visual de dicha figura, se pueden observar las regiones más negativas de los compuestos organosulfurados las cuales son representadas en las regiones más grandes del potencial en color azul.

Además, mediante un cálculo adicional en el *software* Gaussian03 [84] es posible obtener los valores exactos del potencial mínimo así como su ubicación exacta en el espacio, de dicho cálculo obtuvimos la siguiente tendencia de reactividad: 6TM2 > 6TM3 > 6TM1 y 7TM2 > 7TM3 > 7TM1, además, para la familia de los trimetilados en posición 7 ha sido observada en forma experimental esta misma tendencia de reacción [70].

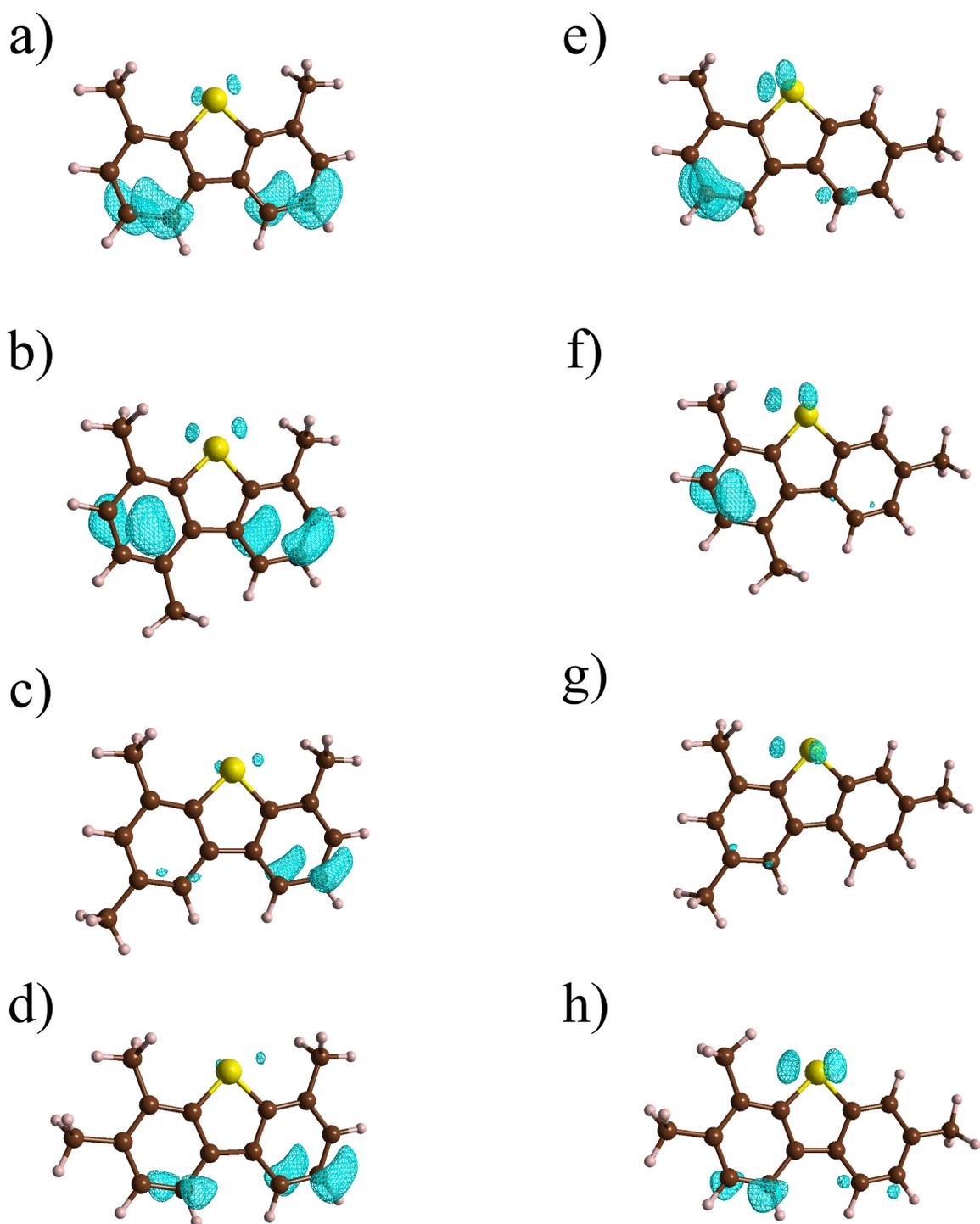


Figura 3.3: Potencial electrostático molecular local (V_{\min}) de las moléculas organosulfuradas a) 6DM, b) 6TM1, c) 6TM2, d) 6TM3, e) 7DM, f) 7TM1, g) 7TM2 y h) 7TM3. Las áreas azules más grandes representan las regiones del V_{\min} , únicamente las regiones más pequeñas fueron mostradas para efectos de comparación y ubicación de los demás sitios activos.

Los descriptores de reactividad χ y S necesitan información energética como el potencial de ionización y la afinidad electrónica (IP y EA) de las moléculas. Respecto a nuestro conocimiento, no hay información publicada a cerca de estas propiedades para las moléculas que estudiamos en esta parte de la tesis. Linus Pauling fue el primero que definió la electronegatividad como “la fuerza de un átomo en una molécula para atraer electrones hacia ese átomo”. Entre mayor sea la diferencia de electronegatividades de los átomos que forman un enlace de una molécula más polar será el tipo de enlace. Por otra parte, la electronegatividad de los átomos en las moléculas indica donde es más probable encontrar alguna carga parcial negativa, los átomos más electronegativos tienen mayor carga parcial, los menos electronegativos son átomos más positivos.

Calculamos el IP y la EA al mismo nivel de teoría para los compuestos que siguieron la tendencia experimental (7DM, 7TM1-7TM3) y lo reportamos en la tabla 3.2, también reportamos los datos calculados y experimentales disponibles para el tiofeno y el DBT. Para el tiofeno, el valor calculado del IP reproduce el resultado experimental, mientras que el valor calculado de la EA muestra un error absoluto de 11.9%. Para el DBT, el valor que calculamos para el IP muestra un error absoluto de 1.7%. Sin embargo, para el cálculo de χ y S , el valor relativamente alto del error absoluto en la EA es compensado por su baja magnitud. El valor de la EA es sumado o restado de el valor del IP para calcular χ y S (empleando las ecuaciones 3.2 y 3.3). Las magnitudes del IP son ~2.5 veces más grandes que las magnitudes de la EA para los 7TM1 - 7TM3 y el 7DM. Entonces, los errores más altos en la EA tienen un bajo impacto sobre el valor final calculado de χ y S . También reportamos los valores calculados de χ y S en la tabla 3.2.

Tabla 3.2: Índices de reactividad para los compuestos 7DM, 7TM1 – 7TM3, calculados usando el nivel de teoría B3LYP/6-2 311+G(d,p) el análisis de población de carga de Merz-Kollman [86]: Funciones de Fukui para ataques nucleofílicos (f_k), potencial de ionización (IP), afinidad electrónica (EA), suavidad global (S), y suavidad local (S_s) del átomo de azufre. Valores calculados y experimentales del DBT y tiofeno son mostrados para efectos de comparación.

	f_i	IP (a.u.)	EA (a.u.)	χ (a.u.)	S (a.u. ⁻¹)	S_s (a.u. ⁻¹)
7TM1	0.273	0.273	-0.013	0.130	3.499	0.956
7TM2	0.306	0.273	-0.010	0.132	3.526	1.079
7TM3	0.262	0.273	-0.012	0.131	3.512	0.921
7DM	0.306	0.279	-0.010	0.135	3.462	1.061
DBT	0.347	0.286	-0.005	0.141	3.426	1.189
DBT (Exp.)		0.291 [†]				
Tiofeno		0.329	-0.047			
Tiofeno (Exp.)		0.329 [‡]	-0.042 [§]			

Calculamos las funciones condensadas de Fukui para el ataque electrofílico f_k y S_s empleando las ecuaciones 3.1 y 3.4 respectivamente, los cuales también son reportados en la tabla 3.2. La figura 3.4 muestra los descriptores de reactividad χ , S y S_s como función del logaritmo natural de la actividad relativa para los procesos de hidrosulfuración [87]. Para hacer una mejor comparación, solo son mostrados los resultados de los compuestos 7TM1 - 7TM3 ya que ellos exhiben el mismo nivel de obstrucción en el átomo de azufre. Encontramos que con los descriptores de reactividad estudiados, solo la suavidad local muestra una relación lineal respecto al logaritmo natural de la actividad relativa. Este resultado muestra que la actividad de estas moléculas hacia los procesos de

[†]Ref.141. Ruscic, B., et al., *Photoelectron spectroscopy of heterocycles. fluorene analogues*. Z. Naturforsch. A, 1978. **33a**(9): p. 1006-1012.

[‡]Ref.142. Stewart, J.J.P., *Optimization of parameters for semiempirical methods*. J. Comp. Chem., 1989. **10**(2): p. 209.

[§]Ref.143. Veen, E.H.V., *Low-energy electron-impact spectroscopy on ethylene*. Chem. Phys. Lett., 1976. **41**(3): p. 540-543.

hidrodesulfuración esta directamente relacionada con la actividad del átomo de azufre. Calculamos la actividad relativa usando el más alto valor reportado [70], el cual corresponde a la actividad del 7TM3.

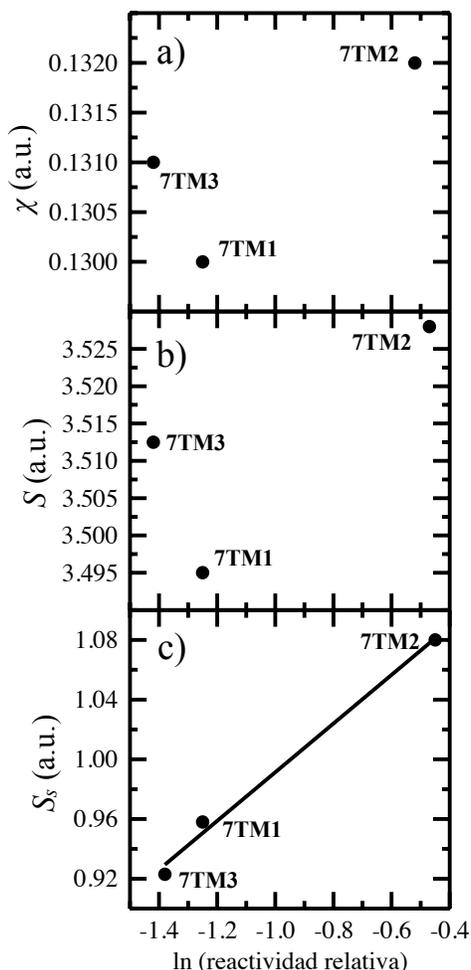


Figura 3.4: Descriptores de reactividad globales (χ , S) mostrados en a) y b) respectivamente; c) suavidad local (S_s) como función del logaritmo natural de la reactividad relativa de los compuestos 7TM1-7TM3. Los datos experimentales representan la reactividad relativa [87]. La línea en la figura 3.4.c representa la regresión lineal de los datos graficados.

Los parámetros globales muestran valores muy cercanos, y la falta de reproducibilidad de la tendencia de reactividad puede ser atribuida a los errores de los cálculos de EA. Sin embargo, todos los 3 descriptores de reactividad predicen que el 7TM2 es la molécula más reactiva del grupo 7TM1 - 7TM3.

3.4 Conclusiones

Calculamos las propiedades geométricas y electrostáticas de los derivados trimetilados y dimetilados del DBT empleando el nivel de teoría B3LYP/6-311+G (d,p). A pesar de no estar disponible la suficiente información experimental para comparar nuestros resultados, este nivel de teoría reproduce la mayoría de estas propiedades con errores poco significativos respecto a la molécula modelo del DBT.

También se predijeron las tendencias de reactividad de los grupos 7TM1 - 7TM3, lo cual pudo ser explicado mediante la S_s^- y los MEPs. Los resultados de S_s^- muestran que la reactividad está vinculada a la actividad del átomo de azufre, con la siguiente tendencia $7TM2 < 7TM1 < 7TM3$, concordando con los resultados experimentales para reacciones de hidrodesulfuración. La reactividad mayor del 7TM2 es el resultado de dos contribuciones:

- i) La distribución de carga alrededor del azufre en 7TM2 es mayor, probablemente por la forma en que los grupos metilo sustituidos son localizados en los anillos aromáticos.
- ii) El MEP del 7TM2 muestra que el único sitio de adsorción competitivo al átomo de azufre es el carbono (C_3) en uno de los anillos aromáticos, pero C_3 es altamente obstruido por los grupos metilo sustituidos en el anillo aromático, permitiendo ser el átomo de azufre más accesible hacia la superficie catalítica que el átomo C_3 .

Capítulo 4

Sintonización de las propiedades electrónicas de *nanoribbons* de carbono *armchair* mediante el dopaje selectivo de boro

4.1 Introducción

Recientemente gracias al desarrollo de nuevas técnicas experimentales y teóricas se ha podido demostrar que las propiedades de los materiales a nivel nanométrico dependen fuertemente de su geometría y composición, y simplemente modificando estos parámetros, es posible obtener materiales con diferentes propiedades electrónicas, estructurales, fisicoquímicas, de transporte, etc. En particular, el carbon muestra una extraordinaria capacidad de adoptar diferentes formas geométricas originando una gran variedad de novedosos materiales con propiedades físicas específicas. Algunas de éstas estructuras de carbono tales como los nanotubos de carbono, fulerenos, el grafeno o los *nanoribbons* de carbono han atraído mucha atención de la comunidad científica debido a la facilidad de manipular sus estructuras y propiedades electrónicas [93-98].

En particular, los *nanoribbons* de carbono (CNR) son hojas de grafeno semifinitas con enlaces tipo sp_2 en su estructura pasivados con átomos de hidrógeno en los bordes. Dependiendo del corte y la orientación de la hoja de grafeno, es posible obtener dos diferentes conformaciones topológicas, generalmente llamadas *armchair* (ACNR) y zigzag (ZCNR) respectivamente, en este tipo de materiales, los ejes a través de la dirección de crecimiento juegan un rol muy importante sobre sus propiedades electrónicas [94-96, 99-105].

Experimentalmente, los CNRs pueden ser sintetizados mediante síntesis química o por técnicas mecánicas, eléctricas, exfoliación de grafito o nanotubos de carbono [106-115]. Aunque mediante estas técnicas inicialmente se producían *nanoribbons* con alto grado de desorden en los bordes, recientemente Cai y colaboradores [116], publicaron un trabajo en el cual obtenían *nanoribbons* de carbono de ancho y bordes específicos a partir de monómeros precursores y un subsecuente paso de ciclohrogenación, mediante ésta técnica podría ser posible sintetizar experimentalmente *nanoribbons* desde 1 nm, por lo que sería viable obtener materiales de ancho equivalente a los estudiados en este trabajo (2 - 2.5 nm).

Por otra parte, cuando se estudian teóricamente los *nanoribbons* de carbono, en la mayoría de los trabajos reportados se considera la forma de los bordes como ideales, es decir, sin enlaces sueltos, vacancias y pasivados completamente con átomos de hidrogeno en ambas orillas para incrementar su estabilidad [65]. Estudios teóricos han mostrado que, en contraste a las propiedades de los nanotubos de carbono donde la topología determina por si sola el carácter semiconductor o metálico de los nanotubos, todos los CNRs son semiconductores independientemente de la naturaleza de sus bordes [104]. También ha sido mostrado que mediante un dopaje selectivo ya sea con impurezas de naturaleza donadora o aceptora, es posible cambiar las propiedades electrónicas para su uso en futuras aplicaciones tecnológicas [97, 106, 117, 118].

Las propiedades estructurales, magnéticas y electrónicas de CNRs dopados han sido estudiadas ampliamente en los últimos años en función del ancho y su topología [94-96, 100, 104, 119-121]. Una gran mayoría de estos estudios se han enfocado principalmente en la topología tipo zigzag debido a la gran contribución en la densidad de estados local en el nivel de Fermi debido a los electrones de los átomos de carbono de las orillas, los cuales son responsables de la magnetización en estas estructuras [95, 104, 119, 121]. En particular, en esta parte de nuestro trabajo nos enfocamos al estudio de las propiedades estructurales y electrónicas de los ACNRs ya que éstas son menos complejas que las propiedades de los ZCNRs, debido a que el magnetismo en los ZCNRs es una variable más por considerar y que influye significativamente a las propiedades de dichos sistemas, por lo que los efectos de diferentes patrones de dopaje serían más difíciles de entender. Por otra parte, se ha reportado experimentalmente que el dopaje sustitucional de boro en nanotubos de carbono multipared tienen una ramaricable preferencia por la quiralidad zigzag [108] y subsecuentemente a partir de la exfoliación de nanotubos tipo zigzag es posible obtener CNRs con quiralidad *armchair*.

Por lo tanto, una posible ruta para sintetizar *nanoribbons* de carbono tipo *armchair* dopados con boro podría ser considerando el siguiente procedimiento: 1) Produciendo nanotubos de carbono dopados con B en un generador de descarga de arco normalmente empleado para la producción de fullerenos, 2) Cortando estos nanotubos dopados con B utilizando algún oxidante químico, corriente eléctrica o impresión con plasma de gas argón [111, 112, 115].

Haciendo una búsqueda exhaustiva en la literatura, no se han reportado estudios sistemáticos de los efectos de la interacción entre varias impurezas sobre las propiedades electrónicas y estructurales de los CNRs, ya que en la mayoría de los trabajos publicados, únicamente se considera la sustitución de una impureza o en algunos casos la interacción entre dos de ellas. Por tanto, pensamos que con este trabajo podemos explicar que sucede cuando el arreglo espacial entre varios

átomos dopantes es considerado en ribbons tipo *armchair*, además de tomar en cuenta diferentes concentraciones de dopaje.

En esta parte del trabajo investigamos la manera en que varios átomos dopantes de boro modifican las propiedades electrónicas y estructurales de los ACNRs como resultado de su arreglo espacial relativo. Estudios en nanotubos de carbono sugieren que los átomos de B tienden a agregarse formando islas con estequiometría tipo BC_3 .

Sin embargo, en estructuras planas estas conformaciones pueden guiar hacia arreglos con alto stress debido a la repulsión entre impureza - impureza comparado con los arreglos de distribución aleatoria. Para entender cómo estas variables determinan la estabilidad estructural y el comportamiento electrónico, consideramos ribbons de un tamaño determinado y fijamos el número de impurezas (concentración de dopantes constante) realizando cálculos de primeros principios en el marco de la teoría del funcional de la densidad (DFT). La relajación estructural de los ribbons fue llevada a cabo tomando en cuenta diferentes conformaciones, en las cuales la separación entre impurezas fue de una a varias veces la distancia de los átomos “primeros vecinos”, es decir desde una conformación donde fue sustituido completamente un anillo de ribbon por átomos de B hasta la distribución aleatoria de los dopantes.

4.2 Metodología

Todos los cálculos empleados en esta sección del trabajo fueron llevados a cabo usando el paquete computacional *Vienna Ab Initio Simulation Package* (VASP) [122, 123], el cual es descrito en la sección 2.3 de esta tesis. En particular, utilizamos la aproximación de gradiente generalizado (*generalized gradient approximation*, GGA) en la forma propuesta por Perdew-Becker-Ernzerhof (PBE) [47]. Puesto que VASP utiliza aproximaciones periódicas para la simulación de estructura electrónica repitiendo imágenes de los sistemas en el espacio real, los

ribbons fueron colocados en una supercelda con vectores recíprocos \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} cuyas magnitudes son escogidas de tal forma que las interacciones entre los vecinos de las direcciones no periódicas \vec{a} y \vec{c} son despreciables, como es mostrado en la figura 3.1. En la práctica, esto sucede cuando hay por lo menos 10 Å de separación de vacío entre las imágenes y 5 Å entre los átomos de hidrogeno a través del vector \vec{a} .

La relajación estructural y electrónica de los ribbons fue realizada consistentemente sin ninguna restricción a priori, usando el algoritmo del gradiente conjugado para encontrar el mínimo de energía total y las fuerzas interatómicas a una tolerancia de 1×10^{-4} eV para la energía y 1×10^{-2} eV/Å para las fuerzas. Además buscamos soluciones para espín polarizado y no polarizado de la ecuación de Kohn-Sham, encontrando diferencias insignificativas entre ellas [104]. Por tanto, los resultados presentados en esta parte corresponden al caso espín no polarizado o no magnético.

4.3 Resultados

4.3.1 Estabilidad de los ACNRs y sus propiedades estructurales

Consideramos primeramente un ACNR pristino pasivado con átomos de hidrogeno en los carbonos de sus orillas. Siguiendo con una convención usual para clasificar los CNRs [99], el tamaño del ribbon es denotado como $M \times N$, donde el ancho M es el número de cadenas de dimero a través del eje transversal, y la longitud N representa el numero de filas a lo largo de la dirección periódica, como es mostrado en la figura 4.1. Se permitió que las distancias interatómicas así como el tamaño de la celda a través del eje \vec{b} fueran optimizadas encontrando en todos los casos conformaciones tanto de los ribbons pristinos como de los dopados, estructuras completamente planas.

Estudiamos dos anchos diferentes de ribbons de $M = 16$ (20.4 Å) y $M = 20$ (25.5 Å) respectivamente, con una longitud fija de $N = 2$, los cuales son ribbons característicos que tienen gap de energía pequeño y grande en el nivel de Fermi [104]. Hemos considerado diferentes concentraciones de dopaje estudiando ACNRs de longitud $N = 2$ y 4. Una representación esquemática del ribbon 16x2 es mostrada en la parte (a) de la figura 4.1.

Los ACNRs dopados fueron obtenidos distribuyendo espacialmente 6 átomos de B sobre la celda unitaria del ribbon pristino, para simular de tal manera distintos patrones de agregación. Estos ordenes de impureza corresponden a fracciones de $\sim 9.4\%$ para ribbons de ancho $M = 16$, y $\sim 7.5\%$ para ribbons de ancho $M = 20$ con longitud de $N = 2$ y 4.7% ($M = 16$) y 3.75% ($M = 20$) para $N = 4$.

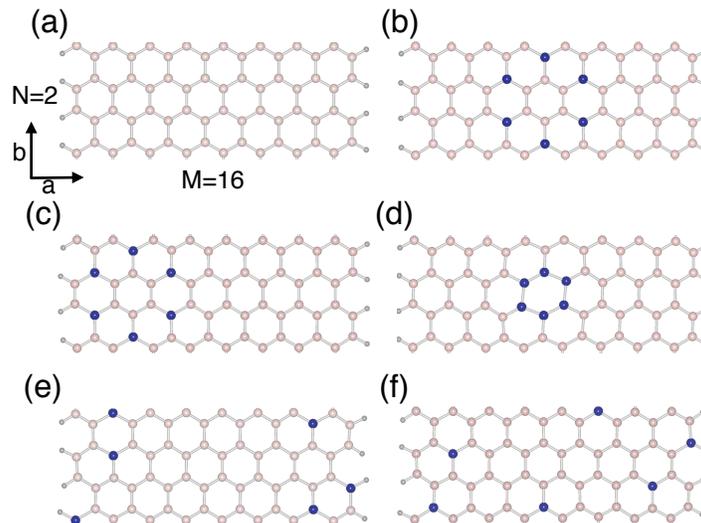


Figura 4.1: Celdas unitarias de las geometrías de los ACNRs de tamaño 16x2: (a) Pristino, (b) ACNR-C, (c) ACNR-E, (d) ACNR-Ri, (e) ACNR-H y (f) ACNR-Ra. Las esferas de color azul y rosa representan átomos de boro y carbono respectivamente.

Los arreglos geométricos considerados para los ribbons dopados de 16x2 son mostrados en las partes (b) - (f) de la figura 4.1. Las partes (b) y (c) son ejemplos de arreglos de nanoislas de estequiometría BC_3 propuestas por Carroll *et al.*, [107] en su estudio de nanotubos de carbono multicapa dopados con Boro. En

el caso (b) la isla fue sustituida en el centro del ribbon, esta configuración es denotada como ACNR-C, mientras que en el caso (c) la isla fue colocada en la orilla del ribbon, a esta conformación se le denotó como ACNR-E. Un tipo especial de conformación de isla estudiada fue cuando se sustituía un anillo de carbono completamente por átomos de B, la cual llamamos ACNR-Ri y es mostrada en la parte (d) de la figura 4.1. Finalmente para tomar en cuenta el hecho que cuando los ribbons son sustituidos por átomos donadores o aceptores de carga, estos tienen preferencia por ocupar los sitios cercanos a las orillas de los *nanoribbons* [121], hemos estudiado dos conformaciones adicionales donde los átomos de B fueron colocados principalmente en la orilla de los ribbons, como en el caso (e) de la figura 4.1 denotado como ACNR-H y la distribución aleatoria a lo largo de la celda unitaria (mostrado en la figura 4.1.f y nombrado como ACNR-Ra).

Estos arreglos cubren el mecanismo principal que podría estabilizar de mejor forma los ACNRs, siendo la tendencia a formar nanoislas [107], la preferencia por las sustituciones en las orillas donde las transferencias de carga son importantes [121] y la posibilidad de adoptar conformaciones que reduzcan la interacción entre los dopantes [95].

La estructura del ribbon pristino y de los ribbons dopados fue optimizada relajando consistentemente las distancias interatómicas y el tamaño de la celda. La celda unitaria de las conformaciones más estables tienen valores de $a = 26 \text{ \AA}$ (ancho) y $b = 8.6 \text{ \AA}$ (largo) para $M = 16$, y $a = 30 \text{ \AA}$ y $b = 8.72 \text{ \AA}$ para $M = 20$ en el caso de $N = 2$, mientras que en los casos de $N = 4$, el tamaño de la celda unitaria optimizada se disminuye cerca de 0.2 \AA con respecto al doble del tamaño de las celdas con $N = 2$ ($b = 17.44 \text{ \AA}$) debido a la concentración más baja de B. En todos los casos se encontró en la geometría final distancias C - C entre 1.41 \AA y 1.44 \AA , mientras que las conformaciones con estequiometría BC_3 muestran distancias del orden de 1.50 \AA . Las distancias B - B varían en promedio de 1.58 \AA para el caso del anillo de C completamente sustituido por B (caso (d) de la figura 3.1) a 2.97 \AA para los casos con estequiometría BC_3 y 4.98 \AA la distancia más

corta para los casos ACNR-Ra. Además, las distancias entre las islas BC_3 en los ribbons con longitud $N = 4$ son más largas respecto a aquellas con $N = 2$.

La tabla 4.1 muestra la energía de cohesión por átomo y la energía libre de Gibbs de los ACNRs prístinos y dopados de ancho $M = 16$ y 20 de diferente longitud $N = 2$ y 4 . La energía de cohesión (E_C) es la energía requerida para desensamblar un sistema en sus partes constituyentes. Un sistema estable tiene valores positivos de E_C , lo cual representa la energía ganada durante la formación de dicho estado estable.

Estos valores fueron obtenidos usando una malla de puntos k de Monkhorst-Pack de tamaño $1 \times 40 \times 1$ para representar la zona de Brillouin. Observamos tendencias similares en la E_C de los ribbons estudiados para diferentes valores de M y mismos valores de N . Para todos los casos, la conformación menos estable es ACNR-Ri, la cual como es reportado por Martins y colaboradores [95], tiene la mayor repulsión entre los átomos de boro y por esta razón no es presentada en la tabla 4.1.

Para los ribbons de longitud $N = 2$ encontramos que para los casos tipo BC_3 donde los átomos de boro están dispersos (ACNR-Ra y ACNR-H) son menos estables que las conformaciones con islas BC_3 completas (ACNR-C y ACNR-E), las cuales resultaron ser las conformaciones más estables.

Tabla 4.1: Energía cohesiva por átomo (energía libre de Gibbs) en eV, de los ACNRs prístinos y dopados cuyos patrones de distribución son mostrados en la figura 4.1.

$M \times N$	Pristino	ACNR-C	ACNR-E	ACNR-H	ACNR-Ra
16×2	7.224 (0.003)	7.003 (-0.291)	7.008 (-0.297)	6.992 (-0.280)	6.983 (-0.272)
20×2	7.338 (0.002)	7.158 (-0.239)	7.161 (-0.242)	7.149 (-0.230)	7.143 (-0.224)
16×4	7.225 (0.003)	7.116 (-0.147)	7.115 (-0.146)	7.118 (-0.149)	7.112 (-0.142)
20×4	7.339 (0.002)	7.250 (-0.120)	7.249 (-0.119)	7.251 (-0.121)	7.249 (-0.119)

En particular, la energía decrece ligeramente cuando la isla está cerca a la orilla del ribbon, lo cual indica que la formación de islas tipo BC_3 [107] y la sustitución en las orillas [95, 121] son las rutas más importantes para estabilizar éstas estructuras. Sin embargo, en sistemas con $N = 4$ ($< 5\%$) la configuración más estable se encontró en el ribbon con los dopantes sustituidos en la orilla formando media islas (ACNR-H). Esto implica que las distancias entre las imágenes de las islas BC_3 es otro factor importante en la estabilidad de estos ribbons. Además, de la tabla 4.1 observamos que para bajas concentraciones de B ($< 5\%$), cualquiera de los patrones de agregación de los ACNR dopados propuestos en este trabajo podrían ser viables para su síntesis, debido a que sus energías de cohesión son ligeramente diferentes.

Por otra parte, si consideramos la composición química de estas estructuras, la E_C no provee una medida adecuada para comparar la estabilidad relativa de sistemas multicomponente, como es el caso de nuestros ACNRs [65, 66]. Por tanto, en la tabla 4.1, también se muestra la energía libre de Gibbs de formación (δG) de los ribbons prístinos y dopados. Esta aproximación ha sido utilizada en termodinámica de fase binaria para tomar en cuenta la composición química [124]. La energía libre de Gibbs molar es calculada mediante la siguiente expresión:

$$\delta G = E(x) + \chi_H \mu_H + \chi_B \mu_B + \chi_C \mu_C \quad (4.1)$$

Donde $-E(x)$ es la energía de cohesión por átomo del ACNR, μ_H es la energía de enlace por átomo de una molécula de H_2 en estado fundamental singlete, μ_B es la energía de enlace por átomo de un dímero de B_2 en estado triplete y μ_C es la energía cohesiva por átomo de una hoja de grafeno, x_i corresponde a la fracción molar de los diferentes componentes (H, B y C) lo cual satisface en cada caso $\sum x_i = 1$. Un valor negativo de δG representa la formación

de una estructura estable respecto a sus constituyentes, mientras que un valor positivo de δG representa una estructura metaestable. De la tabla 4.1. observamos que los ACNRs prístinos son estructuras metaestables con δG aproximadamente de 0.004 eV. Estos resultados concuerdan con otros valores de energías encontrados en la literatura para *nanoribbons* prístinos [65]. Por otra parte, el dopaje con B tiende a estabilizar energéticamente los ACNRs de todas las configuraciones propuestas en este trabajo.

4.3.2. Propiedades electrónicas de los ACNRs

Las propiedades electrónicas de los ribbons son inferidas de su estructura de bandas y la densidad de estados total y local (DOS y LDOS). Estas cantidades fueron calculadas integrando sobre la zona de Brillouin usando una malla Monkhorst-Pack que es 2 veces más densa que en el caso del cálculo de energía total. Además se adicionó un *smearing* Gaussiano en los niveles de energía de ancho 0.02 eV el cual fue usado para mejorar la convergencia de las integrales.

En la figura 4.2 y 4.3 se presentan la estructura de bandas, DOS y LDOS para las estructuras prístina y dopadas de los ribbons de tamaño 16x2. Nuestros cálculos tienden a resultados similares en el comportamiento electrónico de las demás concentraciones de impurezas, lo cual muestra que las propiedades electrónicas dependen más del arreglo entre dopantes que de la longitud o ancho de la celda. Por tanto, presentamos en esta parte de trabajo solo las propiedades electrónicas del nanoribbon 16x2 como caso ilustrativo.

De la parte (a) de la figura 4.2 observamos que el ACNR prístino es semiconductor con un gap en el nivel de Fermi que depende del ancho M [96, 100, 104, 105]. Para $M = 16$ el tamaño del gap es $\Delta \sim 0.748$ eV, mientras que para $M = 20$ es reducido a ~ 0.165 eV (ver tabla 4.2), esto en concordancia con lo publicado por Son *et al.* [104] quienes encontraron que los ACNRs pasivados con

hidrogeno tienen un tamaño de gap escalado de $\Delta \sim \frac{1}{W}$ como función del ancho W , siguiendo la jerarquía $\Delta_{3p+1} > \Delta_{3p} > \Delta_{3p+2}$, donde p es un entero positivo relacionado con el ancho del ribbon. Ésta jerarquía es asociada al confinamiento cuántico de los estados electrónicos sobre la sección transversal del ribbon, también con el acortamiento de la longitud de los enlaces C - C cercanos a las orillas, resultando en un incremento de los parámetros de los orbitales $\pi - \pi$. En adición, encontramos en estos ACNRs dopados que la distancia de enlace C -C cerca de las orillas se redujo aproximadamente 3.8% comparado con las distancias de los átomos centrales.

Tabla 4.2: Ancho de banda prohibida (en eV) en el nivel de Fermi de los ribbons pristino y dopados con B de tamaño $M = 16$ y 20 de longitud $N = 2$.

M	Pristino	ACNR-C	ACNR-E	ACNR-H	ACNR-Ri	ACNR-Ra
16	0.748	0.160	0.447	0	0.507	0
20	0.165	0.220	0.100	0	0.201	0

Respecto al efecto del dopaje con B sobre las propiedades electrónicas del ribbon pristino, observamos en general dos tendencias. Por una parte, hay modificaciones globales de la estructura electrónica, es decir, se encuentran presentes en todos los casos dopados, esto es un desplazamiento del nivel de Fermi (E_F) hacia energías más bajas comparado con el caso del ribbon pristino (ver casos (b), (c) y (d) de la figura 4.2 y casos (a) y (b) de la figura 4.3). Por otra parte, encontramos características específicas relacionadas con el arreglo relativo de los átomos dopantes. Por ejemplo, en los ribbons donde los átomos dopantes están relativamente cercanos unos con otros formando islas tienen carácter semiconductor (como en los casos (b), (c) y (d) de la figura 4.2 correspondientes a los ribbons ACNR-C, ACNR-E y ACNR-Ri) mientras que en los ribbons donde los átomos dopantes están separados relativamente entre ellos son metálicos (ver casos (a) y (b) de la figura 4.3, los cuales corresponden a los ribbons ACNR-H y

ACNR-Ra). En los siguientes párrafos se discutirán estas características con más detalle.

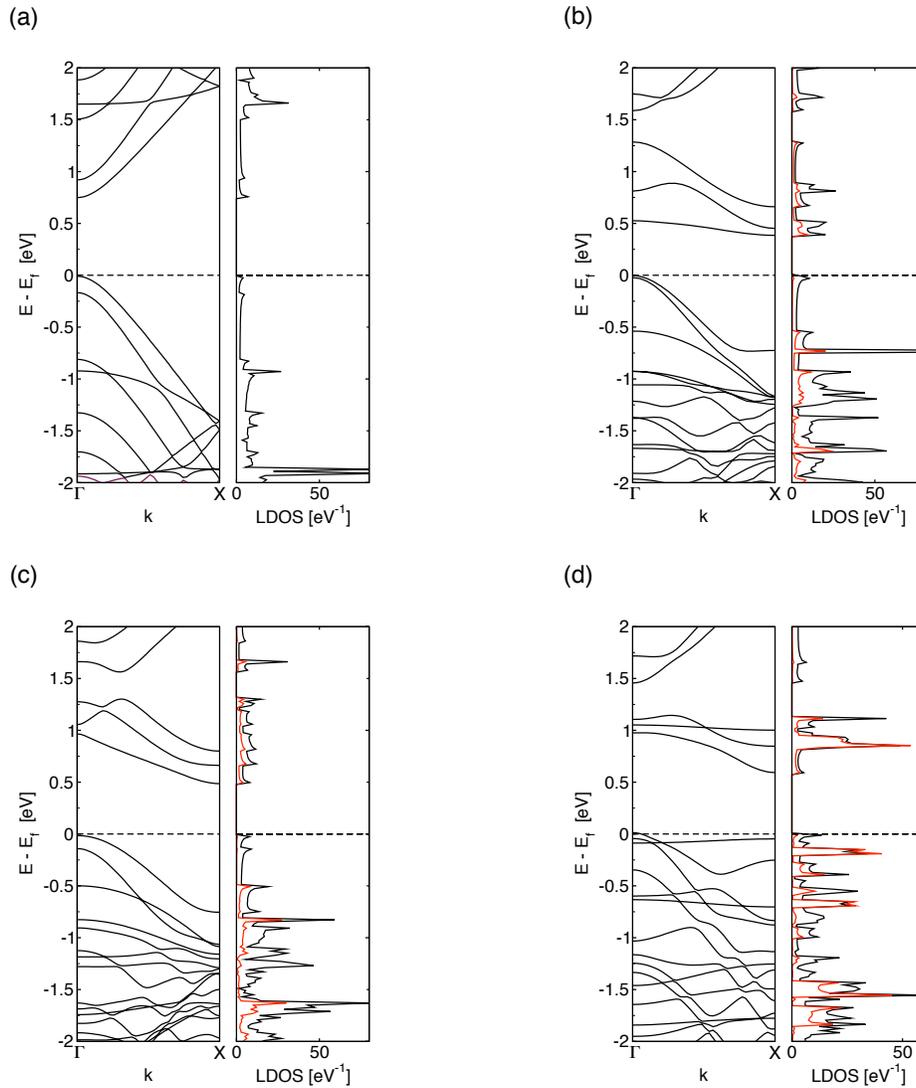


Figura 4.2: Estructura de bandas, densidad de estados total (línea negra) y densidad de estados local de los átomos de Boro (línea roja) de los ACNRs semiconductores de tamaño 16×2 . La parte (a) corresponde al ACNR pristino, la parte (b) (c) y (d) corresponden a los ribbons ACNR-C, ACNR-E y ACNR-Ri respectivamente (ver figura 4.1 para detalle).

Primero, el desplazamiento hacia energías más bajas de E_F en los ACNRs dopados resulta del dopaje con carga positiva proveniente del B (menos un electrón por átomo de boro). Aunque esto es una característica global, la magnitud del desplazamiento no depende únicamente del arreglo relativo de los átomos

dopantes y tiende a ser más grande para ribbons donde los átomos de B forman islas, debido a la apertura del gap en E_F . Otro gap similar al del ribbon pristino esta también presente en todos los casos pero es empujado hacia arriba del ancho de banda por el desplazamiento de la E_F y el tamaño de este gap es fuertemente afectado por la distribución espacial de los átomos de B. Este gap es más pequeño en el caso de los ACNRs semiconductores debido a la tendencia de formar estados localizados cercanos a E_F (observar en la contribución de los átomos de B en la LDOS y DOS de los casos (b), (c) y (d) de la figura 4.2). Un caso límite de éste comportamiento se observa en el ribbon ACNR-Ri (caso (d) de la figura 4.2) donde la interacción entre los átomos dopantes tiende fuertemente a localizar estados cercanos al nivel del Fermi. Éstos resultados concuerdan con el trabajo de Charlier y colaboradores [109], los cuales observaron picos localizados cercanos al nivel de Fermi en la DOS de nanotubos de carbono tipo *armchair* con terminaciones de dimeros de B en las puntas. La localización que observamos también causa la apertura de un nuevo gap en el nivel de Fermi de los ribbons dopados y es responsable de su carácter semiconductor. Por lo tanto, los ribbons donde los átomos dopantes se agregan formando islas parecen ser más promisorios para aplicaciones en dispositivos de emisión de campo, debido a sus estados aceptores cercanos al nivel de Fermi.

Los ribbons metálicos ACNR-H y ACNR-Ra comparten la característica en común, que los átomos de B están separados entre ellos, lo cual hace que interactúen muy ligeramente unos con otros. Aunque su estructura de bandas aún muestra trazas de formación de estados localizados cercanos al nivel de Fermi, los estados del B también tiene un grado más alto de deslocalización sobre el ancho de banda de energía total comparado con los ribbons semiconductores (partes (a) y (b) de la figura 4.3 y partes (b), (c) y (d) de la figura 4.2). Por tanto el comportamiento metálico es consecuencia del cruzamiento de algunas de éstas bandas deslocalizadas debido al desplazamiento del nivel de Fermi hacia energías más bajas resultado del dopaje de átomos con carga positiva. Queremos enfatizar que esto también es una consecuencia directa de la separación entre átomos de

boro, cabe señalar que este efecto no puede ser completamente tomado en cuenta por un modelo de banda rígida, como fue sugerido en un previo estudio de nanotubos de pared simple dopados con boro [125]. Como acabamos de mencionar, hay modificaciones considerables en la estructura electrónica global debido a los átomos dopantes.

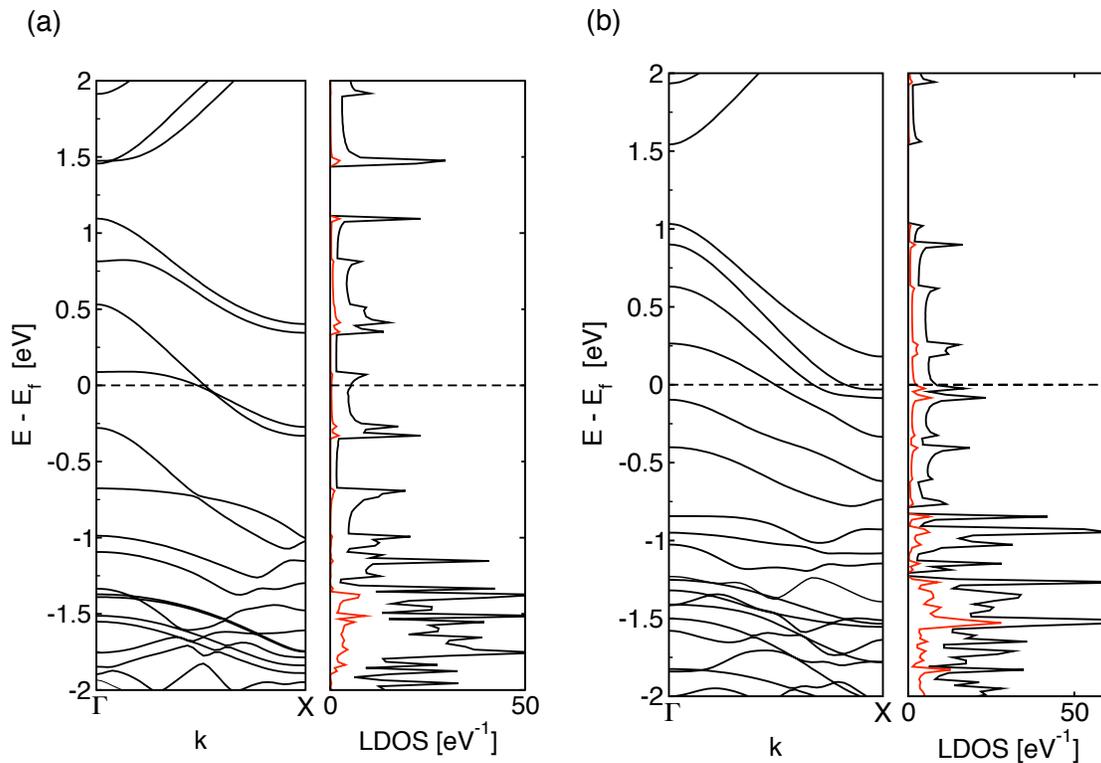


Figura 4.3: Estructura de bandas, densidad de estados total (línea negra) y densidad de estados local (línea roja) de los ACNRs metálicos de tamaño 16x2. La parte (a) muestra el ACNR-H mientras que la parte (b) corresponde al ribbon ACNR-Ra (ver figura 4.1 para detalle).

Un caso intermedio entre una isla completamente formada tipo BC_3 y una distribución aleatoria de átomos de B es el ribbon ACNR-H, el cual tiene un ligero grado de agregación tipo BC_3 en las orillas. Podemos observar que algunas bandas tienden a localizarse por encima del nivel de Fermi al menos más que en el caso del ribbon ACNR-Ra donde los átomos de B están completamente distribuidos en la celda unitaria.

Estas tendencias pueden ser observadas aun en el caso donde hay solo una impureza de B. Por ejemplo, presentamos en la figura 4.4 la estructura de bandas y la DOS de un ribbon tipo *armchair* de tamaño 12x3 dopado con un átomo de B, localizado en el centro del ribbon y la orilla respectivamente (ver partes (a) y (b) de la figura 4.4). Estas configuraciones son las mismas analizadas previamente por Cervantes-Sodi y colaboradores [99]. Sin importar la baja concentración de impureza, la DOS de este ribbon muestra las mismas características globales que en los ribbons ACNR-H y ACNR-Ra, es decir, un gap por encima del nivel de Fermi lo cual es también presente en la DOS del ribbon pristino y un desplazamiento de E_F hacia energías más bajas, siendo proporcional a la carga del dopante, dando así lugar al carácter metálico debido al cruzamiento de una banda en el nivel de Fermi.

En ambos sistemas encontramos que presentan carácter metálico, pero observamos un efecto adicional cuando la impureza se localiza cerca de la orilla del ribbon, debido a la marcada tendencia de localizar estados cercanos al nivel de Fermi, se abrió un pequeño gap por debajo de E_F (ver parte (b) de la figura 4.4). Por otra parte vemos que la contribución del átomo de B en ambos casos no es significativamente alta en la DOS cerca del nivel de Fermi. Este resultado contrasta con lo reportado por Cervantes-Sodi *et al.* los cuales observaron que los estados del B tienden fuertemente a localizarse por encima del nivel de Fermi. La aparente discrepancia es debida al hecho que en nuestros casos permitimos la relajación de las estructuras obteniendo distancias promedio B - C del orden de 1.51 Å mientras que en su caso ellos reportan distancias B - C del orden de 1.42 Å.

Como hemos visto, tanto la sustitución en las orillas como distancias B - C más pequeñas son los ingredientes clave para el carácter semiconductor de los ribbons, el cual parece ser su caso. Cabe señalar que estos resultados presentados en esta parte del trabajo fueron corroborados con el *software*

SIESTA [126] obteniendo el mismo comportamiento que se muestra en la figura 4.4 empleando VASP [122, 123].

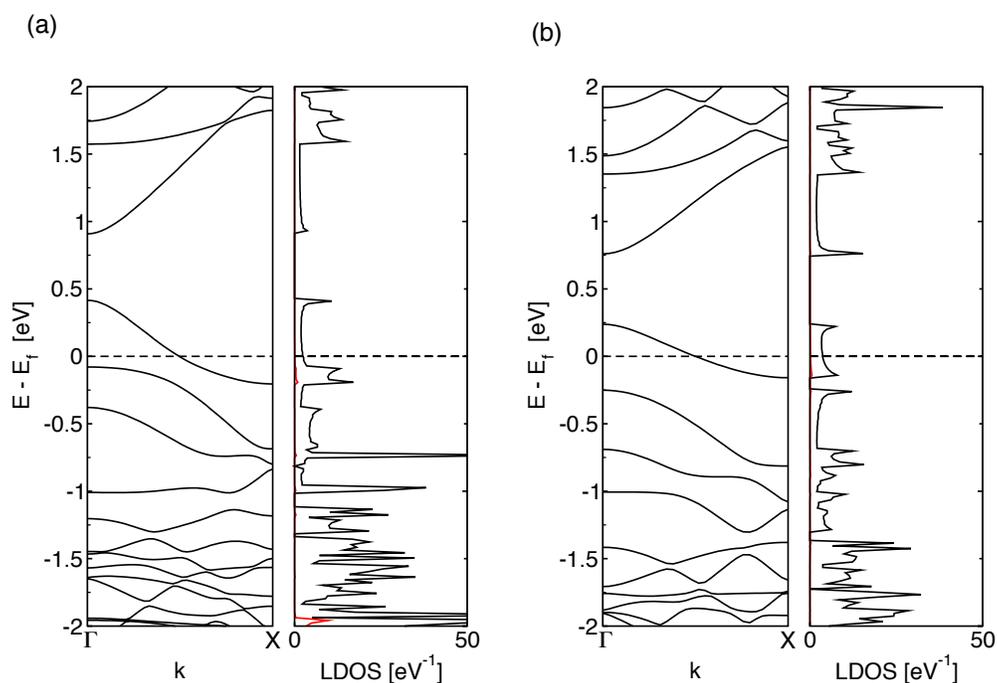


Figura 4.4: Estructura de bandas, densidad de estados total (línea negra) y densidad de estados local de los átomos de B (línea roja) de un ACNR de tamaño 12×3 con un átomo sustitucional de boro localizado en (a) el bulto y (b) en la orilla respectivamente (ver referencia [99] para más detalles).

Información adicional sobre la influencia de los átomos de B sobre los estados electrónicos cercanos al nivel de Fermi en los ACNRs puede ser obtenida analizando la distribución espacial de la densidad de estados en el nivel de Fermi o cerca de él. Éste procedimiento es la contraparte teórica de experimento de transporte electrónico usando STM (*Scanning Tunneling Microscopy*) en la aproximación Tersoff-Hamann [127].

Primeramente, calculamos para efectos de comparación las propiedades electrónicas de algunos de los ribbons estudiados por Ding y colaboradores en su estudio sobre *nanoribbons* dopados con boro [119], dentro de las cuales comparan la densidad de carga mediante la aproximación Tersoff-Hamann.

Relajamos las estructuras y calculamos su estructura de bandas de los ribbons tipo zigzag $M = 3$ y $M = 4$. En la figura 4.5 son comparados nuestros resultados de la estructura de bandas de los ribbons tipo zigzag con los reportados por Ding y colaboradores [119]. Se puede observar que fueron reproducidas satisfactoriamente las estructuras de bandas con la metodología empleada en esta parte del trabajo y que a pesar que dichos autores utilizaron otro *software* (SIESTA), utilizando VASP también podemos reproducirlos.

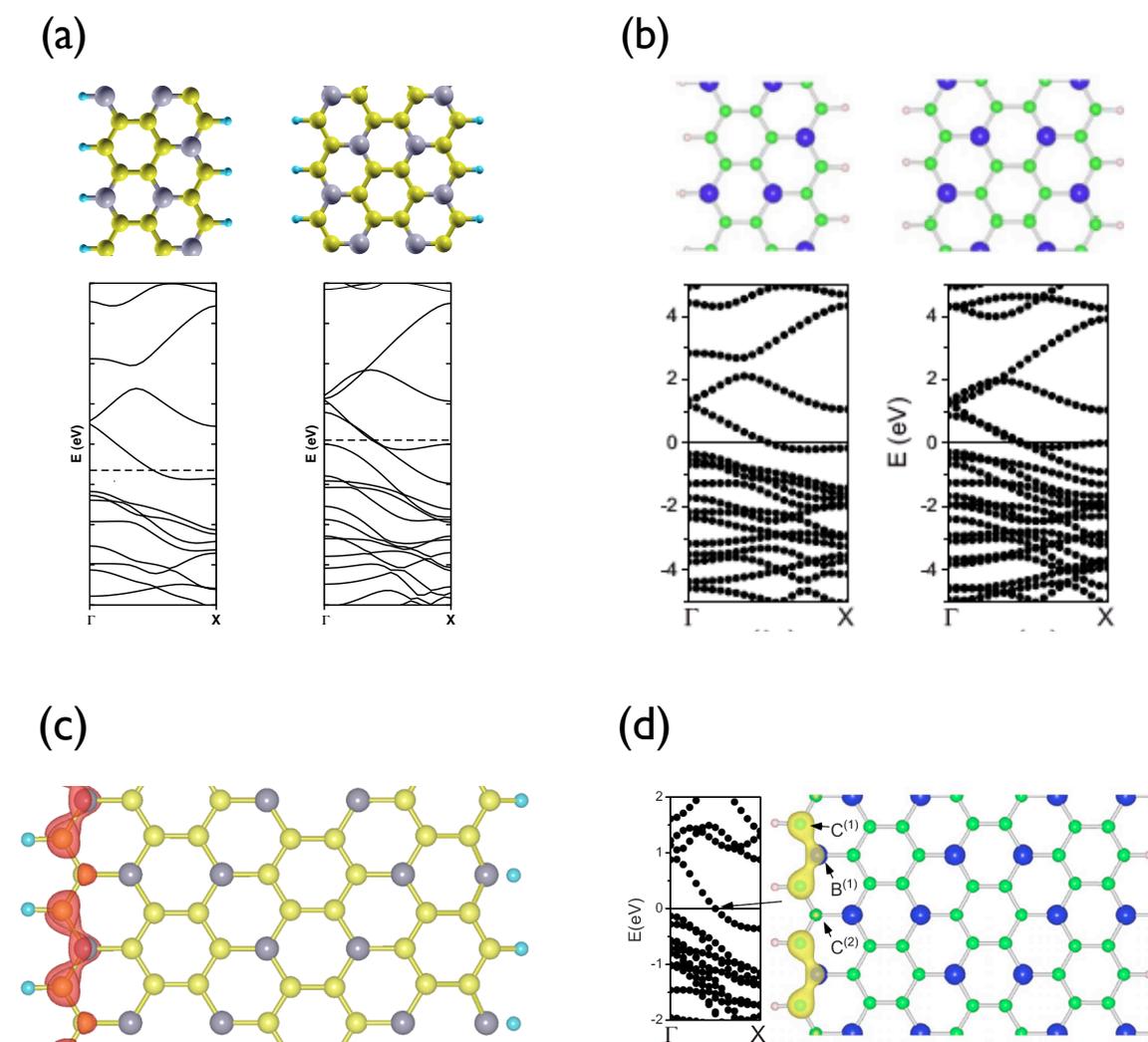


Figura 4.5: Estructura de bandas y distribución de carga electrónica de *nanoribbons* zigzag de diferente ancho, (a) y (c) empleando la metodología descrita en la sección 4.2 comparados con (b) y (d) resultados de Ding *et al.* [119].

En la figura 4.6 se muestra la isosuperficie de la densidad de carga parcial (PCD) en el nivel de Fermi de ribbons pristino y algunos ACNRs dopados. Notar en el caso del ribbon pristino (parte (a) de la figura 4.6) la PCD esta completamente deslocalizada sobre la celda unitaria, pero tiende a localizarse cerca de los átomos de boro en el caso de los *nanoribbons* dopados, independientemente de su comportamiento electrónico (ver partes (b), (c) y (d) de la figura 4.6).

Deducimos de la densidad de estados local (figuras 4.2 y 4.3) que estos electrones pertenecen principalmente a los átomos de C, es decir, los estados de los B no contribuyen de una manera significativa en las propiedades de transporte.

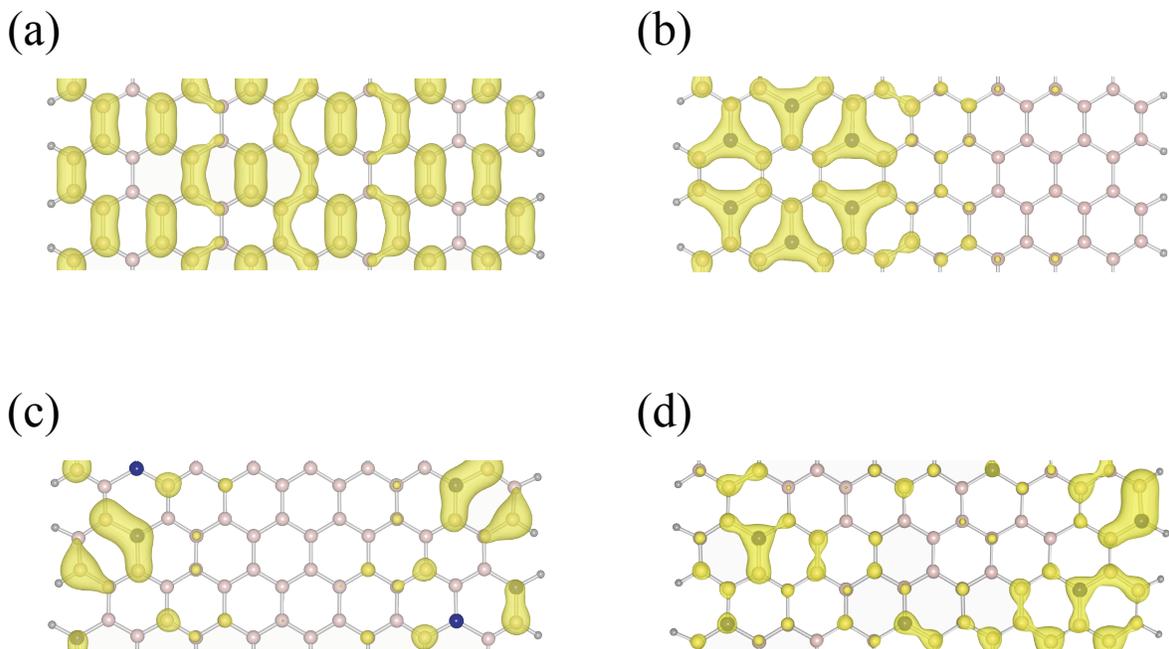


Figura 4.6: Isosuperficies de la densidad de carga parcial cercana al nivel de Fermi de (a) ACNR pristino 16x2, y (b), (c) y (d) corresponden a los ribbons dopados con B. El inciso (b) corresponde al ribbon semiconductor ACNR-E, mientras que las partes (c) y (d) refieren a los ribbons metálicos ACNR-H y ACNR-Ra respectivamente (ver figura 4.1).

4.4 Conclusiones

Hemos presentado un estudio de primeros principios de las propiedades electrónicas de los ACNRs dopados con boro, en el marco de la teoría del funcional de la densidad. En contraste con previos estudios los cuales consideran principalmente el efecto de un solo átomo como sustituyente, nosotros hemos incluido los efectos combinados de la posición relativa y la interacción entre varios dopantes como variables clave para desarrollar nuevas formas de construir materiales basados en carbono con novedosas propiedades electrónicas. Hemos por tanto investigado la manera en que el arreglo relativo entre un número dado de átomos de B sustitucionales determinan la estabilidad y el comportamiento electrónico de los ribbons en función de su tamaño.

Nuestros resultados muestran que el dopaje con carga positiva causa en general un desplazamiento hacia energías más bajas del nivel de Fermi de los ribbons dopados comparados con el caso del ribbon pristino. Sin embargo, este efecto no puede considerarse únicamente como un modelo de banda rígida, ya que los átomos de B tienden a introducir estados localizados aceptores cerca del nivel de Fermi, los cuales pueden alterar en forma significativa su comportamiento electrónico.

En particular encontramos que la formación de nanoislas tipo BC_3 y el dopaje en las orillas son los factores más importantes para la estabilización estructural de los ribbons. Sin embargo, una estequiometría tipo BC_3 modifica fuertemente la naturaleza de los estados cercanos a E_F introduciendo estados localizados aceptores y dando lugar a las propiedades semiconductores.

Cuando las distancias promedio entre los átomos dopantes se incrementa, los estados aceptores son más deslocalizados sobre el ancho de banda de conducción, pero los estados electrónicos cerca del nivel de Fermi mantienen un alto grado de localización. Entonces, el desplazamiento de E_F hacia energías más

bajas da lugar al comportamiento metálico ya que este puede cruzar una o más bandas deslocalizadas contribuidas ya sea por átomos de C o B.

Estos resultados sugieren que un dopaje selectivo de B en los ACNRs, variando al mismo tiempo la distancia promedio y el número de dopantes podría de buena forma manejar las propiedades electrónicas de los ACNRs cubriendo el espectro completo del comportamiento semiconductor a metálico.

Por otra parte, analizamos también la distribución espacial de la densidad de estados cercana al nivel de Fermi para inferir como la distribución de dopantes determina las propiedades electrónicas de los ribbons en vista de futuras aplicaciones tecnológicas. Estos resultados indican que, independientemente del carácter electrónico de los ribbons, los electrones pertenecientes a los átomos de C cercanos a los dopantes son responsables de las propiedades electrónicas, por tanto, aun en el caso de ribbons metálicos, estos electrones se encuentran principalmente localizados.

Capítulo 5

Efecto del patrón de dopaje de boro sobre las propiedades electrónicas y magnéticas de *nanoribbons* de carbono tipo zigzag

5.1 Introducción

Los *nanoribbons* de carbono (CNRs) han atraído la atención en ambos campos de investigación, tanto experimental como teórico debido a las propiedades electrónicas peculiares de los CNRs, las cuales han sido explicada en la primer sección del capítulo anterior. Dichas propiedades han sido estudiadas ampliamente en la década pasada, por ejemplo, en función de la topología, ancho y dopaje [94-96, 120, 121].

Actualmente, es posible sintetizar CNRs a través de diferentes técnicas experimentales, por ejemplo, mediante síntesis química, cortando mecánicamente nanotubos de carbono exfoliados, a través del grabado con plasma, litografía STM o AFM, o modulando el crecimiento epitaxial de grafenos [106, 110-115, 128]. Sin

embargo, éstas técnicas no habían podido controlar la uniformidad de los bordes de los CNRs lo cual como ya se mencionó es una característica muy determinante sobre las propiedades electrónicas de los CNRs. Recientemente, Cai *et al.* [116] propusieron una técnica de síntesis química mediante la cual es posible obtener CNRs con quiralidad y ancho definido, basado en la polimerización de polifenilos y su subsecuente ciclo de dehidrogenación, donde la topología de los CNRs sintetizados es definida por la estructura del monómero precursor, por lo que actualmente es viable sintetizar este tipo de materiales con alguna quiralidad específica.

Por otra parte, diferentes tipos de modelos teóricos han sido empleados para estudiar las propiedades electrónicas, estados magnéticos o estructura de bandas de los CNRs, por ejemplo empleando aproximaciones tipo amarre fuerte (*tight binding*), técnicas tipo *all electron*, o aquellas que solo consideran los electrones de valencia usando pseudopotenciales, ambas de ellas basadas en la DFT, etc. La mayoría de estos estudios se han enfocado en la topología tipo zigzag (ZCNRs) ya que se ha reportado teóricamente que este tipo de sistemas tienen intrínsecamente enlaces que no tienen satisfecho su octeto electrónico en los átomos de carbono de los bordes, lo cual provee sitios activos para llevar a cabo reacciones químicas. En particular, los ZCNRs tienen propiedades electrónicas muy peculiares, por ejemplo, se ha demostrado teóricamente que al estudiar la solución no magnética (NM) de este tipo de estructura, se observa la existencia de electrones altamente localizados en los átomos de C de los bordes, los cuales dan lugar a estados electrónicos que se acumulan cerca del nivel de Fermi [129, 130]. Esto implica que puede existir una fuerte interacción entre los electrones que ocupan esos estados. Los estados localizados dan lugar a una densidad electrónica muy grande que se manifiesta como un pico estrecho de gran tamaño en el nivel de Fermi como se muestra en la figura 5.1.a. En estas condiciones de alta interacción electrónica, se sospecha que este estado no magnético no puede ser el estado fundamental del sistema ya que sugiere la existencia de una inestabilidad magnética. De hecho, considerando el grado de

libertad de espín de los electrones, encontramos de acuerdo con estudios previos [101, 130], que la configuración antiferromagnética (AF) con espines opuestos en átomos de subredes distintas es favorecida como estado fundamental sobre la configuración NM e incluso sobre la configuración ferromagnética (FM), en la cual todos los espines de las subredes A y B se orientan en forma paralela. Además, para el ZCNR pristino que se muestra en la figura 5.1 nuestros cálculos predicen que el estado AF es hasta 0.5 eV más estable que el estado FM y hasta 0.8 eV que el estado NM. Vale la pena mencionar que la localización de los estados electrónicos en los bordes del ribbon pristino es tal que el valor del momento magnético puede llegar a ser muy significativo, del orden de $0.5 \mu_B$ por átomo en los bordes, siendo el momento magnético total de $9.618 \mu_B$ en la celda unitaria, lo cual es inusual para el carbono.

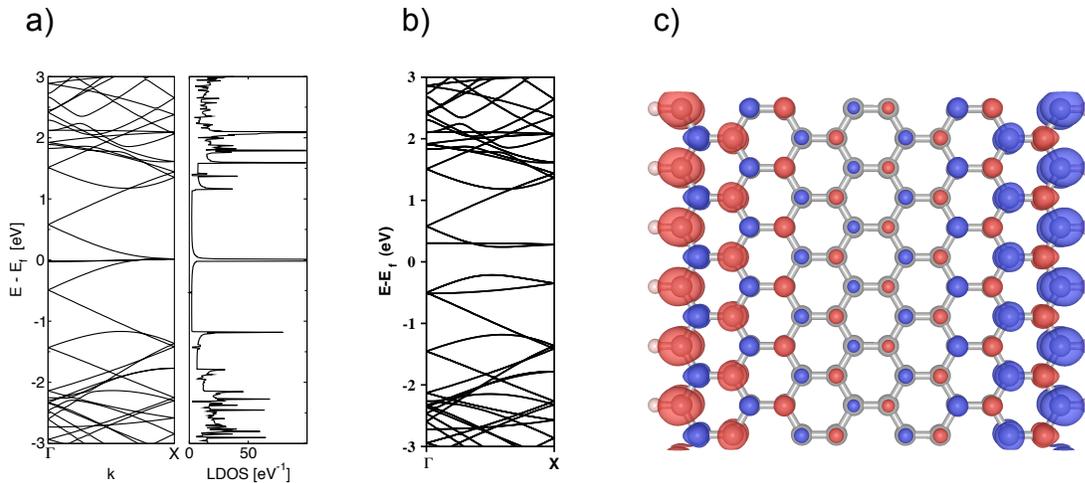


Figura 5.1: a) Estructura de bandas y densidad de estados del estado no magnético, b) estructura de bandas de la solución antiferromagnética y c) Densidad de espín del ribbon 8-ZCNR en color rojo se muestra la densidad del espín α mientras que en color azul la densidad del espín tipo β .

La red gráfica de los *nanoribbons* tipo zigzag, pertenece a un tipo particular de redes cristalinas denominadas bipartitas, las cuales consisten de dos tipos de subredes A y B intercaladas en las cuales todo átomo de tipo A o B posee átomos primeros vecinos de la red opuesta. El caso del ribbon pristino corresponde a la red bipartita perfecta ($N_A = N_B$). De la figura 5.1.c, analizando la distribución de momentos magnéticos se puede observar que todos los espines de

las subredes A o B están polarizados en la misma dirección y entre ellas de manera opuesta.

El sistema de electrones localizados fuertemente interactuantes en una red bipartita ha sido ampliamente estudiado a nivel teórico utilizando el modelo de Hubbard [131, 132]. En particular, los estudios realizados por E. Lieb [132] muestran que el estado fundamental de este sistema posee espín $S = (N_A - N_B)/2$ mínimo con acoplamiento antiferromagnético entre los átomos de subredes distintas. Por lo tanto, en los ZCNRs prístinos donde $N_A = N_B$ el espín total del estado fundamental es nulo. Ésta solución da lugar a una estructura de bandas en la cual se abre una brecha de energía en el nivel de Fermi, dando lugar a un comportamiento electrónico de material aislante, en contraste con la solución no magnética que sugiere un estado metálico.

Considerando que los ribbons con bordes zigzag ya han sido sintetizados experimentalmente [116, 133], e incluso se haya verificado la presencia de estados electrónicos localizados en los bordes mediante la técnica de STM [133], no se ha obtenido evidencia experimental sobre la existencia del estado AF predicho por los cálculos teóricos. Sin embargo, algunos reportes teóricos han sugerido que el magnetismo en los ZCNRs es muy inestable y puede ser fácilmente destruido al generar defectos o vacancias en los bordes [134, 135]. Para estos casos ha sido mostrado que es necesario al menos un defecto (o impureza de boro) por 10 \AA para suprimir completamente la polarización de espín de los ZCNRs [135]. También se ha sugerido que se puede suprimir el magnetismo de estos ribbons mediante dopaje tipo *p*- o *n*- y se ha encontrado que son necesarios del orden de (10^{13} portadores/cm²) para destruir el estado fundamental AF. Nótese que esta concentración de dopantes se puede introducir fácilmente por contaminación durante la preparación de las muestras [134] o por dopaje selectivo, cuyo estudio es uno de los objetivos principales de este trabajo de tesis.

Otra característica interesante que ha sido encontrada en los ZCNRs es la posibilidad de obtener estados metálicos en los cuales la conducción eléctrica se da por un solo canal de espín (ésta característica es denominada *half metallicity* en inglés, la cual fué predicha por Son y colaboradores [130]). En efecto, en un sistema de este tipo el estado de conducción selectivo se puede lograr mediante la aplicación de un campo eléctrico transversal al ribbon, que provoca el desplazamiento selectivo de los estados de energía de los electrones en el nivel de Fermi. Esta capacidad de conducción selectiva puede tener aplicaciones tecnológicas potenciales en espintrónica. Sin embargo, se ha demostrado también que estos estados subsisten para valores críticos de campo eléctrico muy por debajo de los requeridos en las aplicaciones tecnológicas [129, 136]. Otros trabajos han reportado que la conductividad selectiva se puede manipular controlando la ocupación de los estados electrónicos de los bordes, reemplazando directamente los átomos de hidrógeno en un borde por grupos NO_2 y en el otro borde por grupos CH_3 [136]. También se ha mostrado que estos estados se pueden obtener por un dopaje selectivo con átomos de B o N [129]. Por tanto, uno de los objetivos de este trabajo es analizar la interacción de impurezas en los ZCNRs para estudiar cómo se pueden regular sus propiedades electrónicas y magnéticas.

En esta parte del trabajo, realizamos un estudio sistemático de las propiedades electrónicas y magnéticas de los ZCNRs dopados a diferentes concentraciones y diferentes patrones de boro. Comenzamos considerando una impureza sustituida en diferentes posiciones relativas dentro del ZCNR y después estudiamos como la posición relativa de varios dopantes modifican su comportamiento electrónico y magnético. En la sección 5.2 se describirán algunos detalles de la metodología empleada, mientras que en la parte 5.3 son mostrados los resultados mas importantes y la discusión, finalmente en la sección 5.4 se muestran las conclusiones de este capítulo.

5.2 Metodología

Todos los cálculos empleados en esta parte del trabajo fueron llevados a cabo usando el paquete computacional *Vienna Ab Initio Simulation Package* (ver sección 2.3) [122, 123]. Los efectos de intercambio y correlación electrónica fueron tratados mediante la aproximación de gradiente generalizado (*generalized gradient approximation*, GGA) en la forma propuesta por Perdew-Becker-Ernzerhof (PBE) [47] para las soluciones no magnética y espín polarizada. Puesto que VASP utiliza aproximaciones periódicas para la simulación de estructura electrónica repitiendo imágenes de los sistemas en el espacio real, los ribbons fueron colocados en una supercelda con vectores recíprocos \vec{A} , \vec{B} y \vec{C} cuyas magnitudes son escogidas de tal forma que las interacciones entre los vecinos de las direcciones no periódicas \vec{A} y \vec{C} son despreciables. En la práctica, esto sucede cuando hay por lo menos 10 Å de separación de vacío entre las imágenes y 5 Å entre los átomos de hidrógeno a través del vector \vec{A} , para el caso del tamaño de la celda en la dirección \vec{B} , primeramente obtuvimos una curva de tamaño de celda respecto a la energía del sistema, con la finalidad de cerciorarnos que el tamaño de la celda fuera tal que obtuviéramos el mínimo de energía del sistema. En la figura 5.2 se ejemplifican las direcciones de los vectores de red.

La relajación estructural y electrónica de los ribbons fue realizada consistentemente sin ninguna restricción *a priori*, usando el algoritmo del gradiente conjugado para encontrar el mínimo de energía total y las fuerzas interatómicas a una tolerancia de 1×10^{-5} eV para la energía y 1×10^{-2} eV/Å para las fuerzas.

5.3 Resultados

Siguiendo la nomenclatura usual para los *nanoribbons* de carbono tipo zigzag [104, 121, 130, 136] (*n*-ZCNR) donde *n* es el número de cadenas tipo zigzag a lo ancho del ribbon, estudiamos las propiedades electrónicas y estructurales de los ribbons 8-ZCNR (con 6 cadenas tipo *armchair* a lo largo del

vector $\vec{B} = 14.7 \text{ \AA}$ para el caso pristino), dopados con boro, sustituyendo diferentes patrones de agregación de impurezas. La longitud del ribbon fue escogida de tal manera que fuera computacionalmente viable el cálculo de sus propiedades y además pudiéramos estudiar concentraciones de impurezas pequeñas. Las concentraciones de impurezas estudiados en este capítulo son: aproximadamente de 1% (cuando se sustituye 1 solo átomo de boro), 2.1% (cuando se sustituyen 2 átomos de boro) y 5.2% cuando se sustituye una isla del tipo BC_3 .

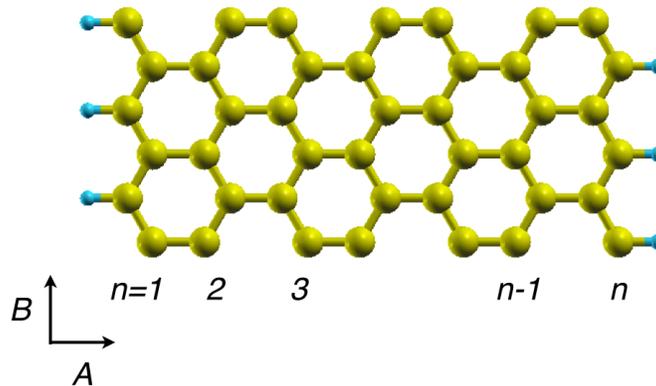


Figura 5.2: Representación esquemática de la nomenclatura empleada para los ZCNRs y los vectores de red utilizados, como ejemplo se muestra el 7-ZCNR.

Primeramente, para efectos de comparación calculamos las propiedades electrónicas de ribbons pristinos de varios anchos, tales como el 4-ZCNR y 7-ZCNR empleando dos *softwares* diferentes (VASP y SIESTA) de lo cual no encontramos diferencias significativas. Además para comprobar que el método empleado si reprodujera satisfactoriamente el comportamiento de los ZCNRs, obtuvimos con los paquetes computacionales VASP y SIESTA la estructura de bandas del 4-ZCNR tipo BC_3 reportado por Ding y colaboradores [119] de lo cual obtuvimos el mismo comportamiento en la estructura de bandas, como es mostrado en la figura 5.3.c. Por lo tanto, podemos confiar que el método seleccionado reproduce adecuadamente las propiedades de los ZCNRs.

Para los casos pristinos, nuestros resultados concuerdan con algunos trabajos publicados previamente [95, 104] donde reportan que el estado

fundamental de los ZCNRs es polarizado en espín, siendo ferromagnético en cada orilla y acoplado antiferromagnéticamente respecto a ambos bordes como se muestra en la figura 5.3.a y 5.3.b para los ribbons 4-ZCNR y 7-ZCNR respectivamente.

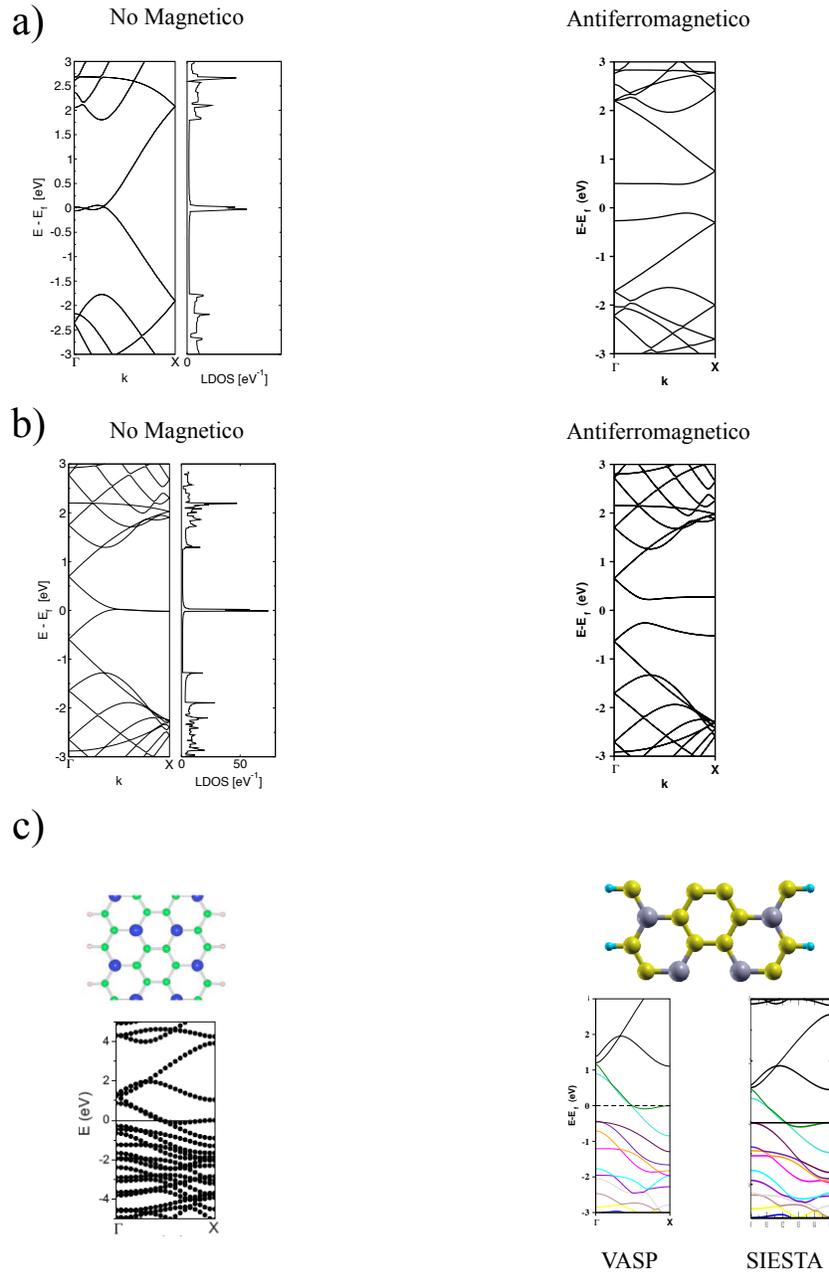


Figura 5.3: Estructura de bandas y densidad de estado no magnético y estructura de bandas del estado antiferromagnético de los ribbons a) 4-ZCNR y b) 7-ZCNR; c) Estructura de bandas del ribbon 4-ZCNR tipo BC_3 reportado por Ding *et al.* [119] comparado con la estructura de bandas calculada por nosotros empleando VASP y SIESTA respectivamente.

Considerando el ribbon pristino 8-ZCNR el cual será el tamaño utilizado en adelante para sustituirle las impurezas de boro, la solución antiferromagnética es la más estable, teniendo un comportamiento de aislante y un brecha prohibida de energía aproximadamente de 0.4 eV en el nivel de Fermi.

Ahora la pregunta principal que queremos responder en este capítulo es ¿Qué sucede con las propiedades electrónicas y magnéticas de los ZCNRs cuando los dopamos con B y cual es el rol jugado por la bipartididad en las propiedades electrónicas y magnéticas? Para poder contestar esto, comenzamos dopando con un átomo de boro en diferentes posiciones relativas. Consideramos el efecto de 1) sustituir directamente un átomo de carbono del borde por un átomo de boro, (donde el momento magnético relativo es el más significativo a la densidad de estados), 2) sustituyendo un átomo de carbono del centro, (donde el momento magnético es el menos significativo a la densidad de estados) como es mostrado respectivamente en la figura 5.4.

Como se puede observar en la figura 5.4, las propiedades electrónicas dependen fuertemente de la posición relativa del dopante, aún cuando es sustituido únicamente un átomo de boro, comparamos energéticamente las soluciones no magnética, antiferromagnética y ferromagnética encontrando para estos sistemas que la solución antiferromagnética es más estable. Podemos observar que aún con concentraciones de impurezas tan pequeñas, es suficiente para romper la degeneración de estados en el nivel de Fermi. El comportamiento electrónico es metálico cuando el átomo de boro se sustituye en el centro y permanece no metálico cuando la impureza es sustituida directamente en el borde presentando también fuerte localización de estados energéticos por encima del nivel de Fermi provenientes de las sustituciones en las orillas del ZCNR (similar a lo discutido en la sección 4.3 para los ACNRs), energéticamente la sustitución directa en el borde del ZCNR es aproximadamente 1 eV mas estable que la sustitución hecha en el centro del ribbon. Además, podemos observar en la densidad de espín de la figura 5.4.a que cuando se sustituyen impurezas en el

centro del ribbon hay una tendencia a formar localmente espines del mismo tipo, así como una disminución del magnetismo.

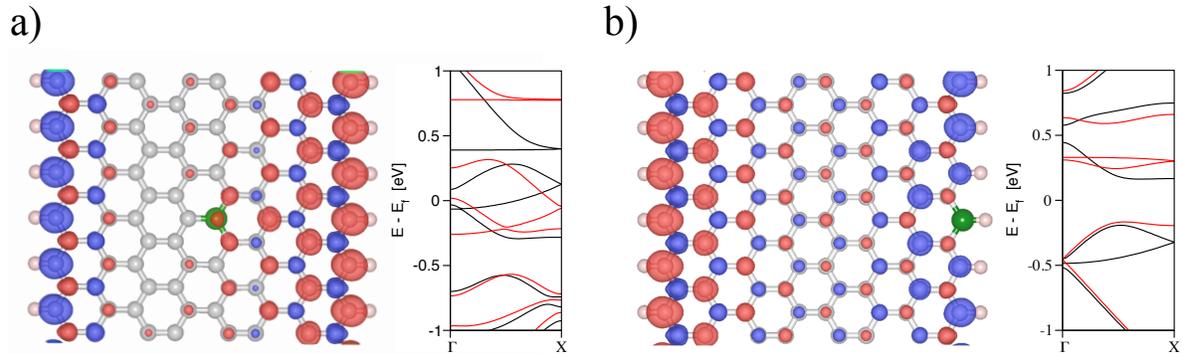


Figura 5.4: Densidad de espín (color rojo representa la densidad de espín tipo α y el color azul espín tipo β respectivamente) y estructura de bandas de 8-ZCNR dopados con un átomo de boro en: a) la impureza sustituida en el centro del ribbon b) en el borde del ribbon. Las esferas de color verde representan la posición del átomo de boro.

Como se mencionó anteriormente, los espines de los ZCNR forman una red bipartita, es decir, la densidad de espín de cada átomo de carbono α tiene átomos de carbono en posiciones de primeros vecinos con densidad de espín tipo β , o dicho de otra manera, se podría explicar la bipartición como dos redes electrónicas sobre puestas entre sí. Ahora bien, nosotros pensamos que al sustituir más de una impureza en los ZCNRs es importante considerar la bipartición de la red cristalina de los *nanoribbons* tipo zigzag, lo cual es una característica importante de estos sistemas y su importancia hacia las propiedades magnéticas fue descrita previamente. En particular, nos enfocamos en estudiar como afecta la presencia de impurezas en sitios del mismo tipo de densidad de espín, llamándole posición simétrica (cuando se sustituyen dos o más impurezas sobre ambos tipos de espín) o posición asimétricas (cuando se sustituyen dos o más impurezas sobre átomos de carbono del mismo espín, respecto a la distribución de espines del caso pristino), de lo cual obtuvimos resultados muy interesantes.

En la figura 5.5 se muestran la estructura de bandas y la densidad de espín respectivamente de los 8-ZCNR dopados con dos átomos de boro ($\sim 2.1\%$ impureza) sustituidos directamente sobre los bordes y dentro del ribbon. Podemos

observar de la figura 5.5.a que al romper la bipartición de la red, las bandas del espín tipo α tienden a alejarse del nivel de Fermi, mientras que las bandas del espín tipo β están cerca del nivel de Fermi, casi logrando la media metalicidad. Este resultado es muy interesante por el hecho de que al romper la simetría de las impurezas sustituidas aparezca la media metalicidad en los ZCNRs, lo cual es un resultado que no ha sido reportado todavía. Este comportamiento no es tan evidente en la sustitución directa sobre los bordes, probablemente por la contribución tan alta de los átomos de carbono de las orillas hacia la formación de estados magnéticos. Sin embargo, si observamos las figuras 5.5.c y 5.5.e conforme las impurezas son sustituidas hacia el centro del ZCNR. Es más evidente la media metalicidad en estas estructuras al romper la simetría de la red bipartita debido a las impurezas cuando los dopantes se sustituyen en el centro del ribbon, hasta lograr que el nivel de Fermi sea cruzado completamente por una banda electrónica del espín tipo β (ver figura 5.5.e).

Por otra parte, otro resultado importante en la sustitución asimétrica de la figura 5.5.c, es que la conformación más estable tiene acoplamiento ferromagnético respecto a ambos bordes, lo cual es un resultado que según nuestro conocimiento, tampoco ha sido publicado en la literatura. Dicha conformación además de ser energéticamente más estable respecto a la solución antiferromagnética (40 meV) observamos también de su estructura de bandas que aparece la media metalicidad. Por la diferencia de energía tan pequeña respecto a la solución antiferromagnética, pensamos que ambos sistemas podrían coexistir. En los casos de sustitución simétrica de impurezas hacia el centro del ribbon, observamos que el magnetismo se desvanece conforme se van sustituyendo los átomos de B hacia el centro del ribbon, prevaleciendo únicamente el magnetismo de los átomos de los bordes (ver figura 5.4.a y figura 5.4.d).

También estudiamos cuantitativamente qué sucedía con el momento magnético de los átomos de carbono de las orillas (los átomos con mayor contribución al magnetismo), de lo cual encontramos que cuando dos átomos de B

son colocados simétricamente provoca una disminución del momento magnético total del ribbon (aproximadamente $1 \mu_B$) por el simple hecho de dopar los ZCNRs con boro y el efecto global que observamos es que los átomos magnéticos únicamente prevalecen en las orillas del ribbon. Por otra parte, al estudiar los *nanoribbons* con dos impurezas distribuidas en la misma subred, encontramos que el momento magnético total disminuía aproximadamente 70% de ($9.8 \mu_B$ a $\sim 3 \mu_B$) respecto al momento magnético de una subred observado en el *nanoribbon* pristino, por lo que las propiedades magnéticas son fuertemente afectadas con la presencia de los átomos dopantes. Por lo que nuestros resultados sugieren que, si se busca el comportamiento de conducción eléctrica mediante un solo canal de espín, es necesario la sustitución sutil de átomos de carbono sobre la misma subred, de otra manera el magnetismo puede desaparecer por completo como se encontró en algunos casos del siguiente análisis de resultados.

Es esta última parte de los resultados de las propiedades electrónicas y magnéticas de los ZCNRs, estudiamos el efecto de algunos patrones de distribución de boro sobre las propiedades magnéticas y electrónicas de los ZCNRs, estudiando arreglos geométricos en los cuales las impurezas tuvieran mayor interacción entre ellas, algunos de estos patrones fueron tomados en cuenta en el trabajo publicado recientemente por nuestro grupo sobre las propiedades electrónicas de *nanoribbons* tipo *armchair* dopados con boro [64], el cual fue mostrado en el capítulo anterior. En estos sistemas, comparamos también los resultados de la solución del estado NM, AF y FM presentando únicamente aquellas que corresponden al estado fundamental.

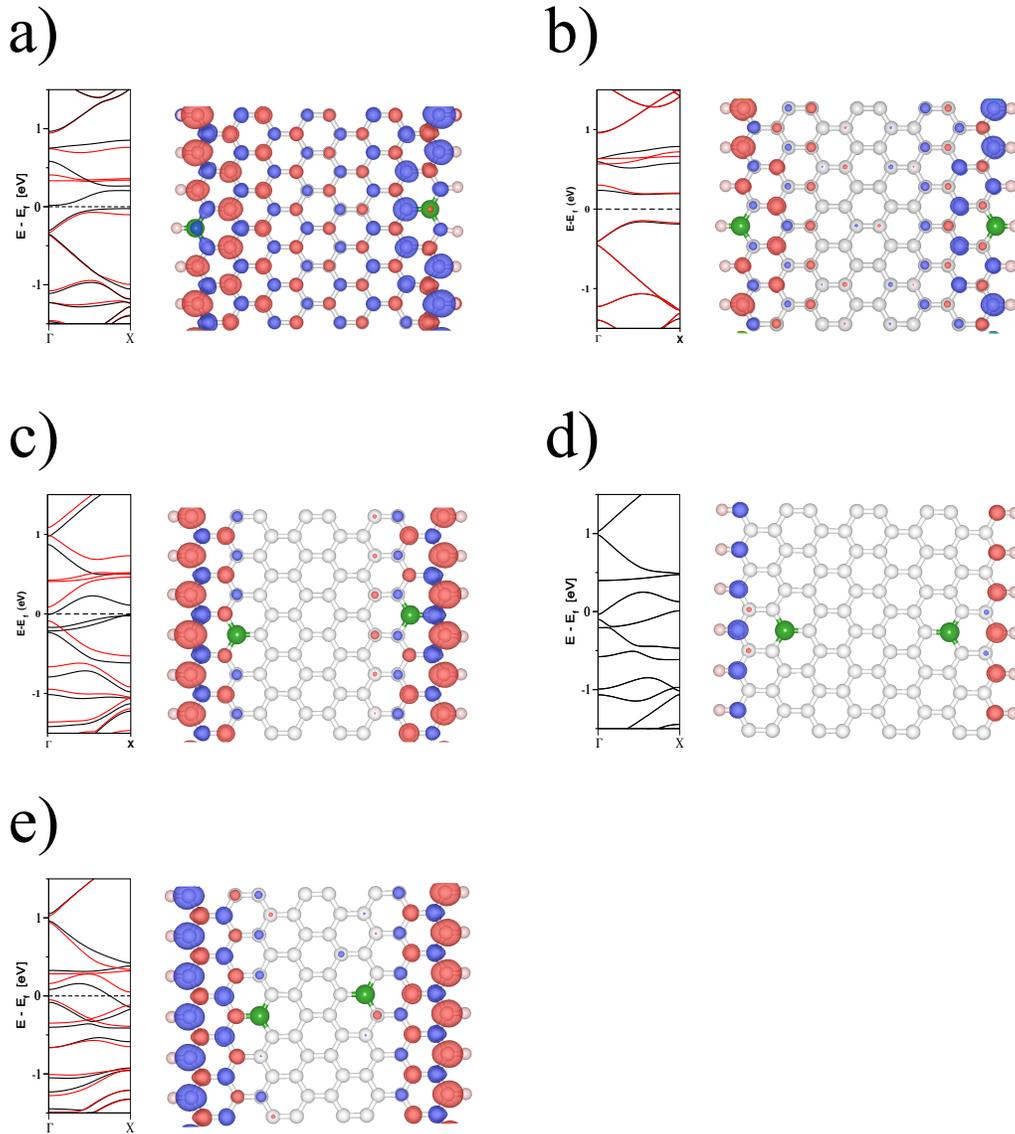


Figura 5.5: Estructura de bandas y densidad de espín de (los estados energéticamente más estables del ribbon 8-ZCNR dopado con dos átomos de boro) distribuidos en los bordes del ribbon a) asimétricamente (AF), b) simétricamente (AF) c) dentro del ribbon asimétricamente (AF) y d) dentro del ribbon simétricamente (FM) y e) en el centro del ribbon asimétricamente (AF). Las esferas de color verde representan los átomos de boro, mientras que, las regiones rojas representan la densidad de espín tipo α y las regiones azules la densidad de espín tipo β respectivamente.

En la figura 5.6 se muestra la densidad de espín del ribbon 8-ZCNR cuando es sustituida una isla del tipo BC_3 en el centro del *nanoribbon*. Como se puede observar de dicha figura, el dopaje con boro en esta conformación no rompe el antiferromagnetismo, pero observando de la densidad de espín local señalada

mediante los óvalos de la figura 5.6, el dopaje con boro en el centro del ribbon tiende a presentar un efecto local polarizando ferromagnéticamente los átomos de carbono cercanos al boro, como lo observado al sustituir una impureza en el centro del ZCNR (figura 5.4.a).

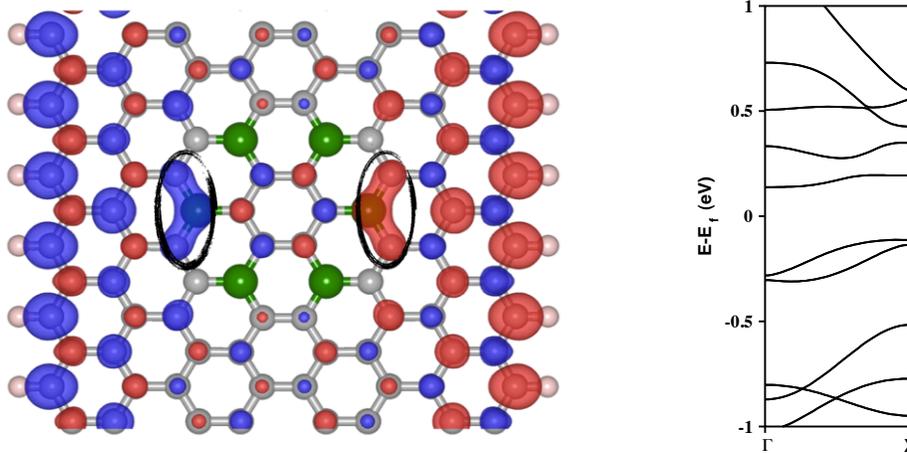


Figura 5.6: Densidad de espín (color rojo representa la densidad de espín tipo α y el color azul espín tipo β respectivamente) del ribbon 8-ZCNR con una isla de boro tipo BC_3 sustituida en el centro, representando entre óvalos la formación de momentos locales del mismo espín.

Por otra parte, cuando sustituimos en las orillas una isla completa del tipo BC_3 , se rompe el acoplamiento antiferromagnético (como en el caso estudiado previamente cuando se sustituyen dos impurezas de manera asimétrica), obteniendo un efecto combinado, por una parte la localización de bandas por debajo del nivel de Fermi como las mostradas cuando se sustituyen uno y dos átomos de boro en los bordes y, además, obteniendo la media metalicidad. Para este caso el estado fundamental del sistema es FM siendo 0.15 eV más estable que la solución AF. Por otra parte, podemos observar de la figura 5.7.a que la presencia de la isla tipo BC_3 en una de las orillas del ribbon tiene un efecto localizado, es decir, puede suprimir el espín por completo permaneciendo el espín del lado opuesto, creando un orden ferromagnético de un lado del ribbon mientras que el otro extremo es no magnético, lo cual podría ser útil en aplicaciones de espintrónica si se desea el ferromagnetismo.

Además, consideramos el caso donde las impurezas fueron distribuidas simétricamente en ambos bordes del ribbon, como es mostrado en la (figura 5.7.b), se obtuvo un sistema en el cual el estado ferromagnético es ligeramente menos estable que el antiferromagnético (~ 80 meV), pero mas estable que el caso no magnético, además como se puede observar de su estructura de bandas, la interacción de dopantes y la sustitución simétrica de dopantes, originaron el comportamiento metálico, ya que observamos también que las bandas que cruzan el nivel de Fermi son bandas deslocalizadas, que muy probablemente, no provienen de los electrones de las orillas. Cabe mencionar que en particular, el estado ferromagnético es teóricamente posible pero por la diferencia tan pequeña de energía, experimentalmente sea muy difícil que sean detectados. Únicamente fue presentado este caso para demostrar la existencia del ferromagnetismo en ZCNRs.

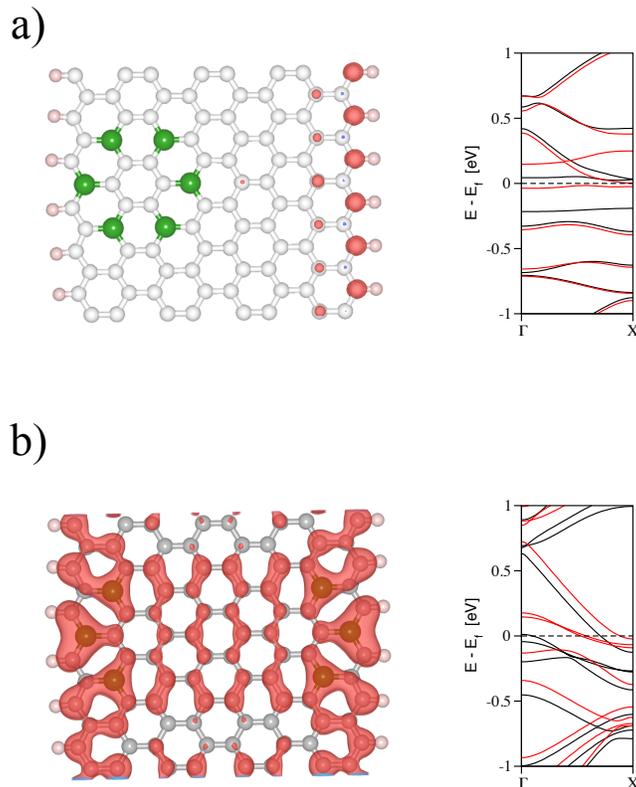


Figura 5.7: Densidad de espín (color rojo representa la densidad de espín tipo α y el color azul espín tipo β respectivamente) y estructura de bandas del ribbon 8-ZCNR dopado con boro sustituido en a) tipo isla BC₃ cercana a la orilla y b) distribuyendo media isla simétricamente en los bordes.

Además, estudiamos los casos de distribución asimétrica de media isla de dopantes y el caso aleatorio, en los cuales el magnetismo es desvanecido por completo siendo la solución no magnética la más estable en ambos casos. Todo lo anterior nos hace pensar que son más evidencias para reforzar el hecho de que a pesar que teóricamente es posible obtener los estados magnéticos ya sea con acoplamiento FM o AF en los ZCNRs dopados, es un fenómeno muy susceptible tanto a defectos morfológicos como estructurales.

5.4 Conclusiones

El magnetismo en estos sistemas es muy susceptible a defectos o impurezas que rompan la simetría de la red. Esto puede ser una causa por la cual hasta ahora no se haya observado el magnetismo experimentalmente en ZCNRs. Además se encontró que la media metalicidad puede darse a partir de la sustitución de impurezas del mismo tipo y es debido únicamente al efecto del rompimiento de simetría de la red bipartita, siendo más evidente cuando las impurezas son sustituidas en los carbonos del centro del ribbon. Por otra parte, el momento magnético total de los ZCNRs estudiados disminuye en general por la presencia de las impurezas de boro, siendo considerablemente disminuido cuando las impurezas son sustituidas principalmente en las orillas del ribbon como en el caso de la sustitución de la isla tipo BC_3 respecto al momento magnético total del ZCNR pristino.

Capítulo 6

Adsorción del DBT sobre *nanoribbons* de carbono tipo *armchair*

6.1 Introducción

La adsorción es el proceso mediante el cual un sólido poroso (a nivel microscópico) es capaz de retener partículas de un fluido en su superficie tras entrar en contacto con éste. El adsorbente dispone de nanoporos, que son conocidos como centros activos, en los que las fuerzas de enlace entre los átomos no están saturadas. Estos centros activos interactúan con moléculas de naturaleza distinta a la suya, procedentes de un gas en contacto con su superficie. La adsorción es un proceso termodinámicamente exotérmico y se produce por tanto de manera espontánea si el adsorbente no se encuentra saturado.

Considerando la adsorción de contaminantes, es un proceso prometedor en la industria química, ya que en este proceso se emplean materiales adsorbentes que pueden separar los compuestos indeseados de alguna carga de material siempre y cuando el material adsorbente cumpla con algunas características como las descritas en la sección 1.2., y después, el adsorbente pueda ser regenerado

para su uso repetitivo. Los procesos de adsorción son ambientalmente amigables y tienen un bajo costo relativo, ya que mediante fuerzas físicas el adsorbente retiene a los contaminantes y por lo tanto son necesarias cantidades pequeñas de energía para desorber y regenerar el adsorbente, lo cual es comúnmente llevado a cabo mediante un proceso térmico.

Pensamos que los *nanoribbons* de carbono dopados con boro podrían ser un tipo de superficies adecuadas para adsorber los compuestos organosulfurados debido a algunas propiedades importantes, por ejemplo, son superficies planas las cuales presentarían grandes áreas superficiales por unidad de masa a nivel macroscópico, las cuales pueden tener sitios activos inducidos mediante el dopaje (por ejemplo los *nanoribbons* de carbono estudiados en los capítulos 4 y 5) o inclusive, generar sitios activos mediante algún tratamiento térmico o químico. Además, los *nanoribbons* de carbono son estructuras dimensionalmente finitas, las cuales presentan un grado de reactividad intrínseco proveniente de sus enlaces insaturados de los átomos de los bordes. Por otra parte, considerando los *nanoribbons* dopados estudiados previamente, pensamos que puesto que el boro tiene un electrón menos respecto al carbono, estos dopantes redistribuyen la carga total del nanoribbon de tal manera que estos materiales pudieran servir como superficies las cuales interactuaran directamente el par de electrones libre del sitio activo del átomo de azufre de los compuestos organosulfurados.

En este capítulo, se presentan los resultados de la adsorción del DBT sobre los ACNR dopados con boro del tipo ACNR-C y ACNR-Ra (ver figura 4.1.b y 4.1.f) los cuales se seleccionaron considerando la interacción que podría tener la nanoisla completa tipo BC_3 con el DBT y la distribución aleatoria a lo ancho del ribbon, éstos *nanoribbons* de carbono dopados con boro son representativos de *nanoribbons* con comportamiento semiconductor y metálico respectivamente [64]. Los cálculos se realizaron empleando la metodología descrita en la sección 4.2.

6.2 Resultados

Primeramente, tomamos la estructura relajada de nuestros *nanoribbons armchair* ACNR-Ra y ACNR-C y colocamos una molécula del DBT en 5 posiciones iniciales diferentes, considerando la orientación perpendicular del átomo de azufre al ACNR en el centro del ribbon (ACNR-y-a) y en la orilla del ribbon (ACNR-y-b) respectivamente, se ha reportado que ésta posición del DBT respecto a la superficie catalítica es la favorecida experimentalmente para el proceso de HDS [68, 69], también consideramos la posición perpendicular de los átomos de hidrógenos de los anillos aromáticos del DBT orientados hacia el ACNR en el centro del ribbon (ACNR-y-c) y en la orilla del ribbon (ACNR-y-d) respectivamente. Finalmente consideramos la posición paralela del DBT respecto al ribbon (ACNR-y-e), donde y se refiere a la nomenclatura el tipo del ribbon, ya sea Ra o C respectivamente. Realizamos el cálculo de relajación sin restricción *a priori* de ninguno de los vectores de red, obtuvimos la conformación más estable de los complejos formados por los ribbons ACNR-Ra y ACNR-C con el DBT, los cuales son mostrados en la figura 6.1 y 6.2 respectivamente.

Como podemos observar en la figura 6.1 se muestran las distancias de enlace más cercanas entre el ACNR-Ra y el DBT. Para los casos donde el átomo de azufre inicialmente fue orientado hacia el ribbon, observamos que el DBT tiene cierta tendencia a adsorberse cerca de la orilla del ribbon, interactuando directamente el azufre con uno de los átomos dopantes. Por otra parte, las distancias de enlace más corta (1.85 Å y 1.90 Å) las encontramos cuando el DBT fue orientado con los hidrógenos hacia la superficie adsorbente, ver figura 6.1.c y 6.1.d. Sin embargo, al analizar la energía de adsorción sobre estos complejos, el valor mas alto corresponde al complejo adsorbido del DBT con el átomo de azufre orientado hacia el ribbon. En general, podemos decir que los complejos con distancias de enlace más cortas se obtuvieron con el DBT cerca de una de las orilla del ribbon.

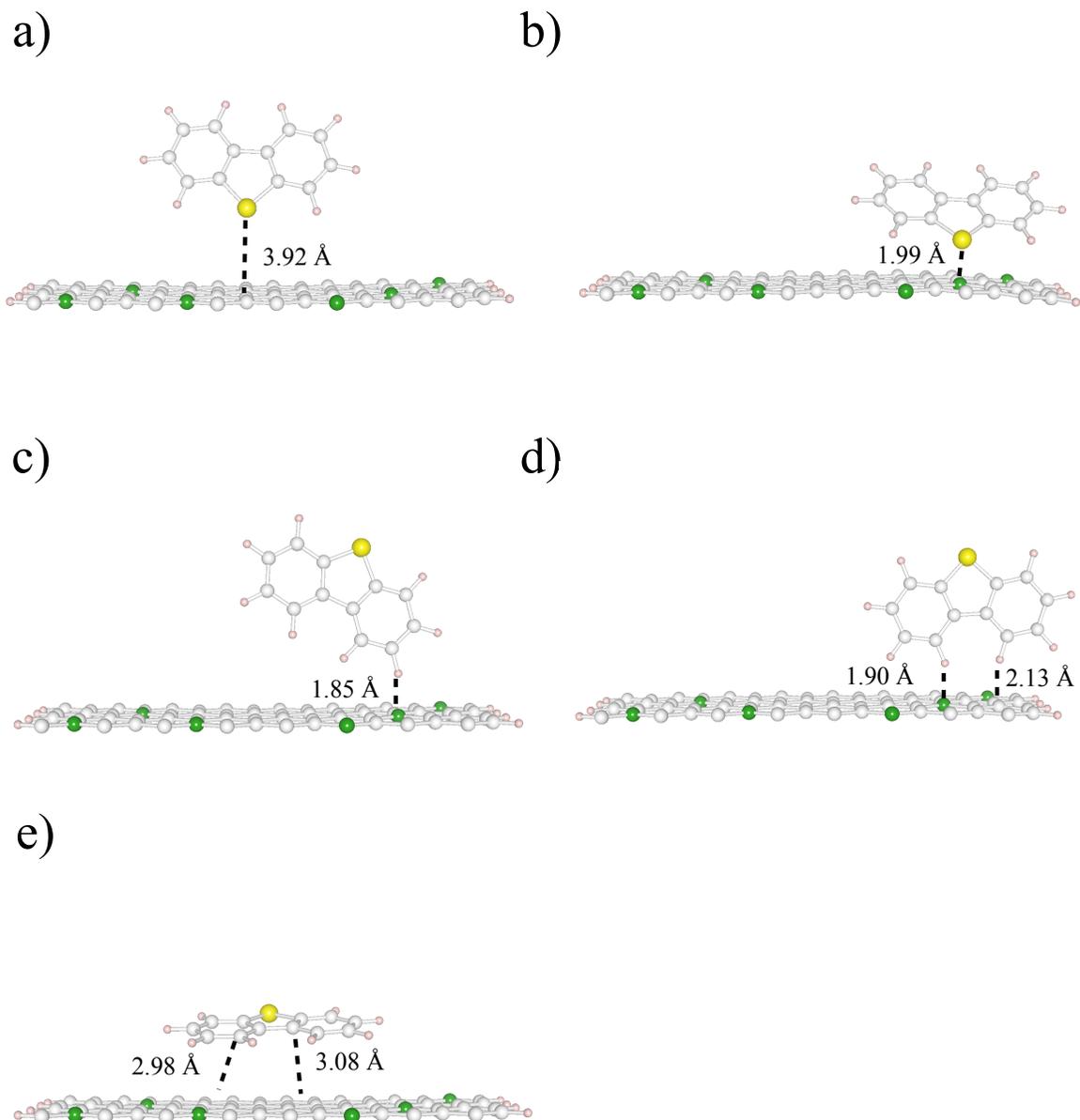


Figura 6.1: Adsorción del DBT sobre diferentes sitios del ACNR-Ra (ver figura 4.1 para detalle del ribbon ACNR-Ra).

Por otra parte, cuando interactúa de manera directa la nanoisla tipo BC_3 con el DBT, encontramos en algunos casos distancias más cortas respecto a los complejos formado con el ribbon ACNR-Ra. En la mayoría de los sistemas mostrados en la figura 6.2, encontramos que la interacción principal involucra a los átomos de hidrógenos asociados a los carbonos de los anillos aromáticos del DBT con la nanoisla.

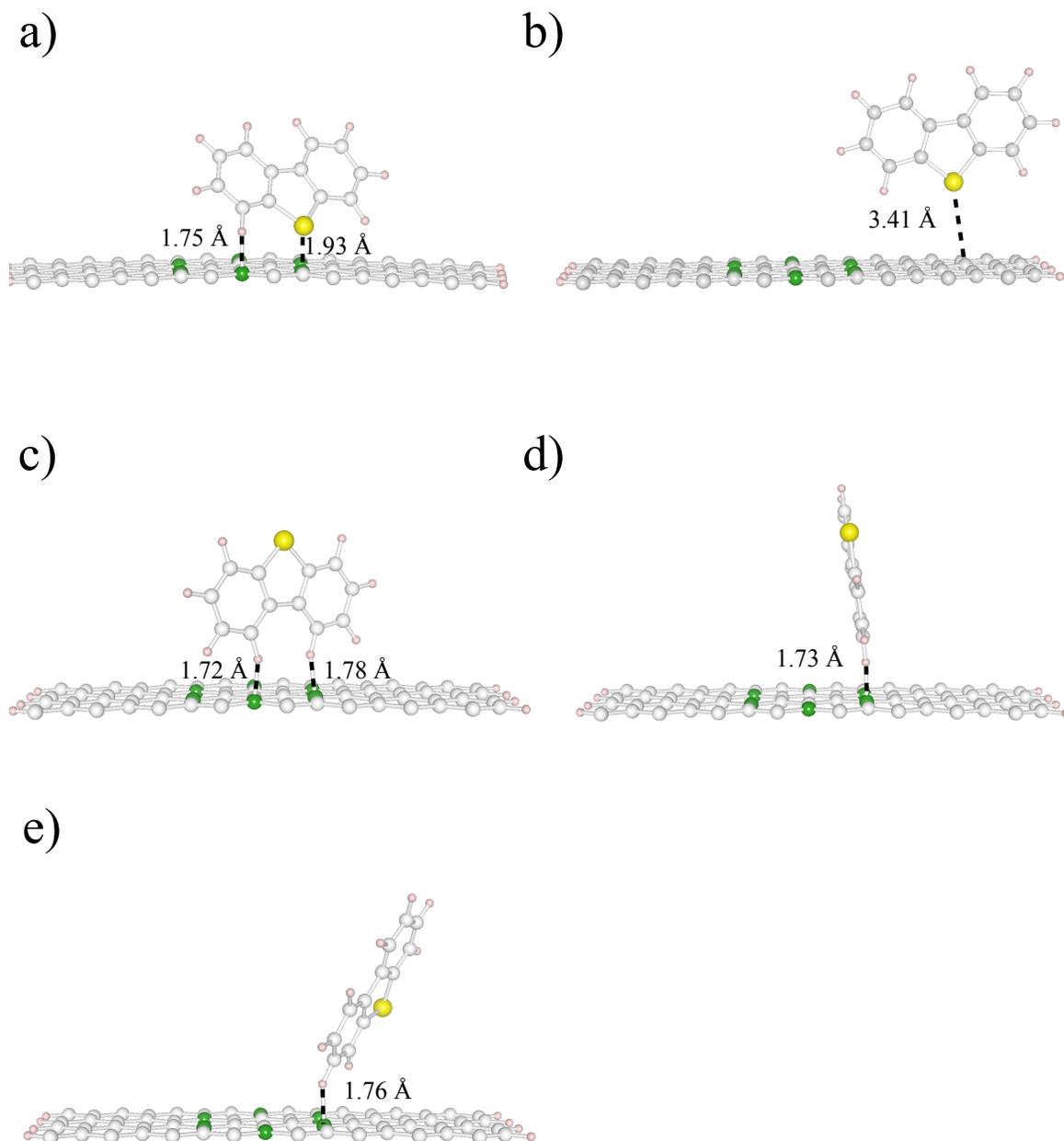


Figura 6.2: Adsorción del DBT sobre diferentes sitios del ACNR-C.
(ver figura 4.1 para detalle del ribbon ACNR-C).

Sin embargo, para medir cuantitativamente la magnitud de esta interacción, calculamos también la energía de adsorción de los complejos mediante la siguiente fórmula:

$$E_A = E_{\text{complejo}} - (E_{\text{DBT}} + E_{\text{ribbon}}) \quad (6.1)$$

Donde E_A es la energía de adsorción, $E_{complejo}$ la energía del complejo formado por el DBT y el nanoribbon, E_{DBT} la energía del DBT en estado fundamental y E_{ribbon} la energía del ACNR en estado fundamental.

Tabla 6.1: Energía adsorción (en kCal/mol) del DBT sobre los *nanoribbons* de carbono dopados con boro tipo ACNR-Ra y ACNR-C (ver figura 4.1).

	a	b	c	d	e
ACNR-Ra	-0.6038	-24.5066	-1.2887	-0.6612	-0.3327
ACNR-C	-42.0928	-15.7373	-21.3850	-21.3849	-20.1299

Los valores de la energía de adsorción son mostrados en la tabla 6.1, en la cual podemos observar que todos complejos estudiados en este trabajo son energéticamente estables, con valores negativos de E_A . Como se puede observar de la tabla 6.1, no necesariamente la magnitud de la energía de adsorción se asocia con la menor distancia entre la superficie y el DBT, sino con la fuerza con que son atraídos los átomos hacia la superficie. La mayor energía de adsorción se encontró cuando el DBT fue colocado perpendicularmente hacia el ACNR-Ra con el átomo de azufre orientado hacia la superficie (ver figura 6.1.b).

Por otra parte, para el caso de los complejos del DBT con el ACNR-Ra, la energía de adsorción más grande es de -24.5066 kCal/mol, ésta energía es aproximadamente 1.5 veces mayor a la energía de adsorción calculada para el DBT adsorbido en el monómero funcionalizado M_2 (ver figura 1.3) donde el DBT principalmente interactuaba con grupos amino e hidroxilo. Por otra parte, para los sistemas con el DBT adsorbido sobre los ACNR-C, la formación de la nanoisla de boro juega un papel importante en la interacción con el átomo de azufre. Encontramos que el sistema energéticamente más estable es el mostrado en la figura 6.2.a ($E_A = -42.1$ kCal/mol), donde de igual forma, este complejo involucra la interacción directa del átomo de azufre con la superficie del nanoribbon. Encontramos energías de adsorción de hasta 2.5 veces mayores para el DBT adsorbido sobre el ACNR-C respecto al trabajo previo de la adsorción de

contaminantes sobre monómeros funcionalizados. También observamos que, a pesar de que los hidrógenos de los carbonos de los anillos aromáticos del DBT formaban complejos con distancias de enlace más cortas, son más débilmente atraídos hacia la superficie del ACNR-C. Bastaría con evaluar la contribución de la entropía en una corriente multicomponente para calcular si termodinámicamente son viables estos sistemas en función de la selectividad. Hasta ahora, pensamos que la adsorción sobre *nanoribbons* de carbono dopados podría dar mejores resultados como superficie complementaria para la adsorción de contaminantes organosulfurados respecto a los monómeros estudiados previamente.

Conclusiones generales

Los resultados de este proyecto finalizado de tesis nos sirvieron para entender los fenómenos que suceden entre la molécula modelo del DBT y las superficies del tipo *nanoribbons* de carbono dopadas con boro de topología *armchair*. Además, gracias a los resultados de este trabajo, podemos mencionar varios aspectos importantes:

- Los resultados del estudio de reactividad de los derivados di y tri alquilados del DBT nos dan una descripción más clara de los impedimentos que tienen estas moléculas para poder reaccionar en una corriente real de combustible. Además, conociendo los sitios intrínsecos más reactivos, ayudarían en un futuro para sugerir la manera de tratar estas moléculas para poder convertirlos, por ejemplo mediante una isomerización poder dejar más expuesto el átomo de azufre para su subsecuente desulfuración.
- Considerando a los resultados de los *nanoribbons* de carbono tipo *armchair*, realizamos un estudio sistemático a baja y alta concentración de dopantes mediante el cual pudimos adaptar convenientemente las propiedades electrónicas de dichas superficies con la finalidad de tener

sitios deficientes de electrones que interactuaran con el par de electrones del átomo de azufre en el proceso de adsorción. Pudimos constatar mediante los cálculos de la energía de adsorción del DBT sobre ACNRs, que los patrones de distribución de dopantes sugeridos en el capítulo 4 para los ACNRs, entre ellos las nanoislas de boro tipo BC_3 , incrementan la interacción del DBT con la superficie, obteniéndose energía de adsorción aproximadamente 1.7 veces mayor a las energías calculadas para el ribbon con distribución aleatoria de boro.

- Además, mostramos con los resultados del estudio de las propiedades estructurales y electrónicas de los ACNRs, que mediante un dopaje selectivo de boro en los *nanoribbons* de carbono se puede mejorar sus propiedades electrónicas en búsqueda de diferentes aplicaciones tecnológicas.
- Encontramos en el estudio de las propiedades electrónicas y magnéticas de los *nanoribbons* de carbono tipo zigzag descrito en el capítulo 5 propiedades magnéticas muy interesantes las cuales aún no han sido reportadas en la literatura. Dentro de las más importantes, cabe señalar la aparición de la media metalicidad en los ZCNRs por el simple hecho de romper la bipartición sustituyendo dos impurezas en la misma subred, siendo más evidente cuando las impurezas son colocadas hacia el centro del ribbon. Ésta propiedad tiene gran importancia en tecnologías en vías de desarrollo muy prometedoras como la espintrónica.

Expectativas y trabajo futuro

Por cuestiones de tiempo, únicamente se pudo estudiar en este proyecto de tesis la interacción del DBT con los *nanoribbons* de carbono tipo *armchair*. Partiendo de este trabajo, varios estudios adicionales nos ayudarán a entender mejor las interacciones de las moléculas organosulfuradas con nanosuperficies basadas en carbono. Para complementar este trabajo, se pretende estudiar la

interacción de los derivados di y tri alquilados en los *nanoribbons* de carbono, y después, con otras superficies nanoestructuradas las cuales podrían ser *nanoribbons* de carbono dopados con otro tipo de átomos, por ejemplo nitrógeno [137], el cual es un elemento que tiene un electrón de más en su última capa respecto al carbono y como se comprobó con los resultados de la adsorción del DBT sobre ACNRs, el efecto de este tipo de dopantes con menos (o más) un electrón respecto al carbono provoca la redistribución de carga que permite la interacción entre los contaminantes y la superficie adsorbente.

El paso subsecuente en esta línea de investigación debería contemplar el estudio de los *nanoribbons* en presencia de las moléculas di y tri alquiladas estudiadas en este trabajo y con moléculas de solventes modelo que represente una carga ideal de combustible, con la finalidad de calcular la contribución entrópica en la energía libre de Gibbs del sistema. Este estudio involucraría el uso de metodologías como dinámica molecular y Monte Carlo para estudiar una superficie del orden de decenas de nanómetros cuadrados en mezclas con miles de moléculas de solvente y compuestos organosulfurados. Este trabajo ayudará a parametrizar los potenciales de interacción que ocuparán los métodos de dinámica molecular y Monte Carlo. Además, estos estudios permitirán obtener la selectividad en la adsorción de los compuestos organosulfurados con respecto a los demás componentes de los combustibles líquidos. Por otra parte, algunos trabajos publicados han propuesto la isomerización de las moléculas problema debido a que los isómeros son fácilmente desulfurados por los métodos tradicionales, por lo que estos isómeros también se deben contemplar en el trabajo futuro.

Finalmente en cuestión de producción científica, estamos escribiendo dos manuscritos que tiene que ver con las propiedades electrónicas y magnéticas de los ZCNRs y el estudio de reactividad de los derivados trialquilados del DBT.

Bibliografía

1. Santamaria-Orozco, D., et al., *Influence of maturity on distributions of benzo- and dibenzothiophenes in Tithonian source rocks and crude oils, Sonda de Campeche, Mexico*. Org. Geochem., 1998. **28**(7): p. 423.
2. Colvile, R.N., et al., *The transport sector as a source of air pollution*. Atmos. Environ., 2001. **35**(9): p. 1537.
3. Cosultchi, A., et al., *Petroleum solid adherence on tubing surface*. Fuel, 2001. **80**(13): p. 1963.
4. Song, C., *An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel*. Catal. Today, 2003. **86**(1-4): p. 211.
5. Espino, J., et al., *Comparative study of WS₂ and CoNi/WS₂ HDS catalysts prepared by ex situ/in situ activation of ammonium thiotungstate*. Catal. Lett., 2003. **90**(1-2): p. 71.
6. Alvarez, L., et al., *Comparative study of MoS₂ and Co/MoS₂ catalysts prepared by ex situ in situ activation of ammonium and tetraalkylammonium thiomolybdates*. Molec. Catal. A, 2004. **210**(1-2): p. 105.
7. Song, C. and X. Ma, *New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization*. Appl. Catal. B, 2003. **41**(37): p. 207-238.
8. Song, C. and X.L. Ma, *Ultra-deep desulfurization of liquid hydrocarbon fuels: Chemistry and process*. Int. J. Green Energy 2004. **1**(2): p. 167-191.
9. Agency, E.P. EPA. (April, 2003) *Reducing air pollution from nonroad engines, US Environmental Protection Agency*. 2001; Available from: <http://www.epa.gov/otaq/cleaner-nonroad/f03011.pdf>.
10. Castorena, G., et al., *Sulfur-selective desulfurization of dibenzothiophene and diesel oil by newly isolated Rhodococcus sp strains*. Microbiol. Lett., 2002. **215**: p. 157.

-
11. Oda, S. and H.Ohta, *Biodesulfurization of dibenzothiophene with Rhodococcus erythropolis ATCC 53968 and its mutant in an interface bioreactor*. J. Biosci. Bioeng., 2002. **94**(5): p. 474-477.
 12. Mei, H., B.W. Mei, and T.F. Yen, *A new method for obtaining ultra-low sulfur diesel fuel via ultrasound assisted oxidative desulfurization*. Fuel, 2003. **82**(4): p. 405.
 13. Kim, I.K., C.P. Huang, and P. C.Chiu, *Sonochemical decomposition of dibenzothiophene in aqueous solution*. Wat. Res., 2001. **35**(18): p. 4370-4378.
 14. Yang, R.T., A.J. Hernandez-Maldonado, and F.H. Yang, *Desulfurization of transportation fuels with zeolites under ambient conditions*. Science, 2003. **301**: p. 79.
 15. Velu, S., X. Ma, and C. Song, *Selective adsorption for removing sulfur from jet fuel over zeolite-based adsorbents*. Ind. Eng. Chem. Res., 2003. **42**(21): p. 5293-5299.
 16. Haji, S. and C. Erkey, *Removal of dibenzothiophene from model diesel by adsorption on carbon aerogels for fuel cell applications*. Ind. Eng. Chem. Res., 2003. **42**(26): p. 6933-6948.
 17. Aburto, J. and S.L. Borgne, *Selective adsorption of dibenzothiophene sulfone by an imprinted and stimuli-responsive chitosan hydrogel*. Macromolecules, 2004. **37**(8): p. 2938-2943.
 18. Ania, C.P. and T.J. Bandoz, *Importance of structural and chemical heterogeneity of activated carbon surfaces for adsorption of dibenzothiophene*. Langmuir, 2005. **21**(17): p. 7752-7759.
 19. Lee, S.H.D., R. Kumar, and M. Krumpelt, *Sulfur removal from diesel fuel-contaminated methanol*. Sep. Purificat. Technol., 2002. **26**(2-3): p. 247-258.
 20. Simandi, B., et al., *Pilot-scale extraction and fractional separation of onion oleoresin using supercritical carbon dioxide*. J. Food Eng., 2000. **46**(3): p. 183-188.

-
21. Ma, X., L. Sun, and C. Song, *A new approach to deep desulfurization of gasoline, diesel fuel and jet fuel by selective adsorption for ultra-clean fuels and for fuel cell applications*. Catal. Today, 2002. **77**(1-2): p. 107-116.
 22. Logadottir, A., et al., *A density functional study of inhibition of the HDS hydrogenation pathway by pyridine, benzene, and H₂S on MoS₂-based catalysts*. Catal. Today, 2006. **111**(1-2): p. 44-51.
 23. Travert, A., et al., *Hydrogen activation on Mo-Based sulfide catalysts, a periodic DFT study*. J. Am. Chem. Soc., 2002. **124**(24): p. 7084-7095.
 24. Schweiger, H., P. Raybaud, and H. Toulhoat, *Promoter sensitive shapes of Co (Ni)MoS nanocatalysts in Sulfo-Reductive conditions*. J. Catal., 2002. **212**(1): p. 33-38.
 25. Bollinger, M.V., K.W. Jacobsen, and J. K. Nørskov, *Atomic and electronic structure of MoS₂ nanoparticles*. Phys. Rev. B, 2003. **67**(8): p. 085410.
 26. Koide, R., et al., *A DFT study on benzene adsorption over tungsten sulfides: surface model and adsorption geometries*. Top. Catal., 2007. **45**(1-4): p. 175-179.
 27. Cristol, S., et al., *DBT derivatives adsorption over molybdenum sulfide catalysts: a theoretical study*. J. Catal., 2004. **224**(1): p. 138-147.
 28. Cristol, S., et al., *DFT study of thiophene adsorption on molybdenum sulfide*. J. Catal., 2006. **239**(1): p. 145-153.
 29. Castro, B., J. Whitcombe, and D. Michael, *Molecular imprinting for the selective adsorption of organosulphur compounds present in fuels*. Analytica Chimica Acta, 2001. **435**(1): p. 83-90.
 30. Bradley, D., G. Williams, and M. Lawton, *Aluminium triflate: a remarkable Lewis acid catalyst for the ring opening of epoxides by alcohols*. Org. Biomol. Chem., 2005. **3**(18): p. 3269-3272.
 31. Allen, F.H., et al., *Resonance-Induced bonding at sulfur acceptors in R₁R₂C=S and R₁CS₂- systems*. Acta Cryst. B, 1997. **B53**: p. 680-895.

-
32. Ruben, A.J., Y. Kiso, and E. Freire, *Overcoming roadblocks in lead optimization: A thermodynamic perspective*. Chem. Biol. Drug Des., 2006. **67**(1): p. 2-4.
33. Perdew, J.P. and K. Schmidt, *In Density Functional Theory and its Applications to Materials.*, ed. V.v.A. Van Doren, C.; Geerlings, P., Eds. 2001, NY: Melville.
34. Becke, A.D., *Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange*. J. Chem. Phys., 1993. **98**(7): p. 5648-5652.
35. Becke, A.D., *[4+2+]⁺ Diels-Alder cycloaddition to C⁺ and C^{•+} radical cations in the gas phase: A comparison with solution*. J. Phys. Chem., 1993. **98**(22): p. 5591-92.
36. Hohenberg, P. and W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*. Phys. Rev. B, 1964. **136**: p. B864-B871.
37. Kohn, W. and L.J. Sham, *Self-consistent equations including Exchange and Correlation Effects*. Phys. Rev. A 1965. **140**: p. A1133-A1138.
38. Car, R. and M. Parrinello, *Unified approach for molecular dynamics and Density-Functional Theory*. Phys. Rev. Lett., 1985. **55**: p. 2471-2474.
39. Blöchl, P.E., *Projector augmented-wave method*. Phys. Rev. B, 1994. **50**(24): p. 17953-17979.
40. Stevens, P.J., et al., *Ab Initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using Density Functional Force Fields*. J. Phys. Chem., 1994. **98**: p. 11623.
41. Paier, J.M., M; Kresse, G., *Why does the B3LYP HF/DFT hybrid functional fail for metals*. J. Chem. Phys., 2007. **127**: p. 024103.
42. Perdew, J.P. and A. Zunger, *Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems*. Phys. Rev. B, 1981. **23**: p. 5048-5079.
43. Ceperley, D.M. and B.J. Alder, *Ground state of the electron gas by a Stochastic method*. Phys. Rev. Lett., 1980. **45**(7): p. 566-569.

-
44. Barth, U.v. and L. Hedin, *A local exchange-correlation potential for the spin polarized case*. J. Phys. C, 1972. **5**: p. 13.
45. Vosko, S.H., L. Wilk, and M.C. Nusair, *Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis*. Can. J. Phys., 1980. **58**: p. 1200-1208.
46. Perdew, J.P. and Y. Wang, *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy*. Phys. Rev. B, 1992. **45**: p. 13244–13249.
47. Perdew, J.P., K. Burke, and M. Ernzerhof, *Generalized Gradient Approximation made simple*. Phys. Rev. Lett., 1996. **77**(18): p. 3865-3868.
48. Hammer, B., L.B. Hansen, and J.K. Norskov, *Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals*. Phys. Rev. B, 1999. **59**(11): p. 7413-7421.
49. Armiento, R. and A. E.Mattson, *Functional designed to include surface effects in self-consistent density functional theory*. Phys. Rev. B, 2005. **72**(8): p. 085108.
50. Perdew, J.P., et al., *Restoring the Density-Gradient expansion for Exchange in solids and surfaces*. Phys. Rev. Lett., 2008. **100**(13): p. 136406.
51. Wu, Z. and R.E. Cohen, *More accurate generalized gradient approximation for solids*. Phys. Rev. B, 2006. **73**(23): p. 235116.
52. Moroni, E.G., G. Kresse, and G.J. Hafner, *Ultrasoft pseudopotentials applied to magnetic Fe, Co, and Ni: From atoms to solids*. Phys. Rev. B, 1997. **56**(24): p. 15629-15646.
53. Gajdos, M., A. Eichler, and J. Hafner, *Ab initio density-functional study of NO adsorption on close-packed transition and noble metal surfaces: II.Dissociative adsorption*. J. Phys.: Condens. Matter, 2006. **18**: p. 41.
54. Groß, A., *Reactions at surfaces studied by ab initio dynamics calculations*. Surf. Sci. Rep., 1998. **32**(8): p. 291-340.

-
55. Tran, F., et al., *Performance on molecules, surfaces, and solids of the Wu-Cohen GGA exchange-correlation energy functional*. Phys. Rev. B, 2007. **75**(11): p. 115131.
56. Voorhis, T.v. and G.E. Scuseria, *A novel form for the exchange-correlation energy functional*. J. Chem. Phys., 1998. **109**(2): p. 400-410.
57. Perdew, J.P., et al., *Accurate Density Functional with correct formal properties: A step beyond the Generalized Gradient Approximation*. Phys. Rev. Lett., 1999. **82**(12): p. 2544-2547.
58. Tao, J., et al., *Climbing the Density Functional Ladder: Nonempirical meta-Generalized Gradient Approximation designed for molecules and solids*. Phys. Rev. Lett., 2003. **91**(14): p. 146401.
59. Staroverov, V.N., et al., *Comparative assessment of a new nonempirical density functional: Molecules and hydrogen-bonded complexes*. J. Chem. Phys., 2003. **119**(23): p. 12129-12137.
60. Staroverov, V.N., et al., *Tests of a ladder of density functionals for bulk solids and surfaces*. Phys. Rev. B, 2004. **69**(7): p. 075102.
61. Harris, J. and R.O. Jones, *Image force for a moving charge*. J. Phys. C, 1974. **7**(20): p. 3751-3754.
62. Lee, C., W. Yang, and R. Parr, *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density*. Phys. Rev. B, 1988. **37**(2): p. 785-789.
63. Heyd, J. and G.E. Scuseria, *Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential*. J. Chem. Phys., 2004. **118**(18): p. 8207-8215.
64. Navarro-Santos, P., et al., *Tuning the electronic properties of armchair carbon nanoribbons by a selective boron doping*. J. Phys.: Condens. Matter 2010. **22**(50): p. 505302.
65. Barone, V., O. Hod, and G.E. Scuseria, *Electronic structure and stability of semiconducting graphene nanoribbons*. Nano Lett., 2006. **6**(12): p. 2748-2754.

-
66. Hod, O., et al., *Enhanced half-metallicity in edge-oxidized zigzag graphene nanoribbons*. Nano Lett., 2007. **7**(8): p. 2295-2299.
67. Paier, J., et al., *The Perdew-Burke-Ernzerhof exchange-correlation functional applied to the G2-1 test set using a plane-wave basis set*. J. Chem. Phys., 2005. **122**(23): p. 234102.
68. Prins, R., et al., *Mechanisms of hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation*. Catal. Today, 2006. **111**(1-2): p. 84-93.
69. Yang, H., et al., *Effect of nitrogen removal from light cycle oil on the hydrodesulphurization of dibenzothiophene, 4-methyldibenzothiophene and 4, 6-dimethyldibenzothiophene*. Catal. Today, 2005. **109**(1-4): p. 16-23.
70. Yang, H., et al., *Inhibition of nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of substituted dibenzothiophenes in light cycle oil*. Fuel Process. Technol., 2004. **85**(12): p. 1415-1429.
71. J. Chen, H.Y., Z. Ring, *HDS kinetics study of dibenzothiophenic compounds in LCO*. Catal. Today, 2004. **98**(1-2): p. 227-233.
72. Ma, X., K. Sakanishi, and I. Mochida, *Hydrodesulfurization reactivities of various sulfur compounds in vacuum gas oil*. Ind. Eng. Chem. Res., 1996. **35**(8): p. 2487-2494.
73. Garcia-Cruz, I., et al., *Proton affinity of S-containing aromatic compounds: Implications for crude oil hydrodesulfurization*. J. Molec. Catal. A, 2008. **281**(1-2): p. 79-84.
74. Juarez-Guerra, F., et al., *Molecular modeling of thiophene in the Vapor-Liquid Equilibrium*. Sep. Sci. Technol., 2006. **41**(2): p. 261.
75. Gomez, B. and J.M. Martinez-Magadan, *A theoretical study of dibenzothiophene absorbed on open-ended carbon nanotubes*. J. Phys. Chem. B, 2005. **109**(31): p. 14868-14875.
76. Rozanska, X., et al., *A periodic density functional theory study of thiophenic derivative cracking catalyzed by mordenite*. J. Catal., 2003. **215**(1): p. 20-29.

-
77. Yang, H., C. Fairbridge, and Z. Ring, *Adsorption of dibenzothiophene derivatives over a MoS₂ nanocluster A Density Functional Theory study of structure–reactivity relations*. Energy & Fuels, 2003. **17**(2): p. 387–398.
78. Raybaud, P., et al., *Adsorption of thiophene on the catalytically active surface of MoS₂: An Ab Initio Local-Density-Functional study*. Phys. Rev. Lett., 1998. **80**(7): p. 1481-1484.
79. Salcedo, R., A. Martinez, and L.E. Sansores, *Five and nine membered heteronines) heterocyclic molecules. Theoretical approach*. Tetrahedron, 2001. **57** (42): p. 8759-8765.
80. Rivera, J.L., J.L. Rico, and F.W. Starr, *Interaction of water with cap-ended defective and nondefective small carbon nanotubes*. J. Phys. Chem. C, 2007. **111**: p. 18899-19805.
81. Makedonas, C. and C.A. Mitsopoulou, *The relationship between aromaticity and charge-transfer transitions: A combined study of square-planar metal complexes based on DFT, NMR and nucleus-independent chemical shifts*. Eur. J. Inorg. Chem., 2006. **590**(12): p. 2460-2468.
82. Meza, R., B. Gordillo, and M. Galvan, *Local HSAB principle in the conjugate addition of p- susbsituted thiophenols to cyclohexenone*. Int. J. Quantum Chem., 2005. **104**: p. 29-37.
83. Martinez, C., et al., *Evaluation of the chemical reactivity in lignin precursors using the Fukui function*. J. Mol. Model., 2008. **14**(2): p. 77-81.
84. M.J. Frisch, G.W.T., H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G.

- Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, and J.A. Pople, *Gaussian 03, Revision C.02*, I. Gaussian, Editor. 2004: Wallingford CT.
85. Dinadayalane, T.C., G. Narahari-Sastry, and J. Leszczynski, *Comprehensive theoretical study towards the accurate proton affinity values of naturally occurring amino acids*. Int. J. Quantum Chem., 2006. **106**: p. 2920-2933.
86. Besler, B.H., K.M.M. Jr, and P.A. Kollman, *Atomic charges derived from semiempirical methods*. J. Comp. Chem., 1990. **11**(4): p. 431-439.
87. Parr, R.G. and W. Yang, *Density functional approach to the frontier-electron theory of chemical reactivity*. J. Am. Chem. Soc., 1984. **106**(14): p. 4049-4050.
88. Pearson, R.G., *Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry*. Inorg. Chem., 1988. **27**(4): p. 734-740.
89. Galabov, B., et al., *The electrostatic potential at atomic sites as reactivity index in hydrogen bond formation*. J. Mol. Struct. Theochem, 2003. **630**: p. 101.
90. Suresh, C.H. and S.R. Gadre, *Clar's aromatic sextet Theory revisited via molecular electrostatic potential topography*. J. Org. Chem., 1999. **64**(7): p. 2505-2512.
91. Bagdassarian, C.K., V.L. Schramm, and S.D. Schwartz, *Molecular electrostatic potential analysis for enzymatic substrates, competitive inhibitors, and transition-state inhibitors*. J. Am. Chem. Soc., 1996. **118**: p. 8825–8836.
92. Gadre, S.R. and R.N. Shirsat, *Electrostatics of atoms and molecules*. 2000: Universities Press.
93. Iijima, S., *Helical microtubules of graphitic carbon*. Nature, 1991. **354**(6348): p. 56-58.

-
94. Jiang, D., B.G. Sumpter, and S. Dai, *Unique chemical reactivity of a graphene nanoribbons zigzag edge*. J. Chem. Phys., 2007. **126**(13): p. 134701.
95. Martins, T.B., et al., *Electronic and transport properties of Boron-Doped graphene nanoribbons*. Phys. Rev. Lett., 2007. **98**(19): p. 196803.
96. Nakada, K., et al., *Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence*. Phys. Rev. B, 1996. **54**(24): p. 17954-17961.
97. Novoselov, K.S., et al., *Electric field effect in atomically thin carbon films*. Science, 2004. **306**(5696): p. 666-669.
98. Ohta, T., et al., *Controlling the electronic structure of bilayer graphene*. Science, 2006. **313**(5789): p. 951-054.
99. Cervantes-Sodi, F., et al., *Edge-functionalized and substitutionally doped graphene nanoribbons: Electronic and spin properties*. Phys. Rev. B, 2008. **77**(16): p. 165427.
100. Ezawa, M., *Peculiar width dependence of the electronic properties of carbon nanoribbons*. Phys. Rev. B, 2006. **73**(4): p. 045432.
101. Fujita, M., et al., *Peculiar localized state at zigzag graphite edge*. J. Phys. Soc. Japan, 1996. **65**(7): p. 1920-1923.
102. Lee, Y.L. and Y.W. Lee, *Ground state of graphite ribbons with zigzag edges*. Phys. Rev. B, 2002. **66**(24): p. 245402.
103. Miyamoto, Y., K. Nakada, and M. Fujita, *First-principles study of edge states of H-terminated graphitic ribbons*. Phys. Rev. B, 1999. **59**(15): p. 9858-9861.
104. Son, Y.W., M.L. Cohen, and S.G. Louie, *Energy gaps in graphene nanoribbons*. Phys. Rev. Lett., 2006. **97**(21): p. 216803.
105. Wakabayashi, K., et al., *Electronic and magnetic properties of nanographite ribbons*. Phys. Rev. B, 1999. **59**(12): p. 8271-8282.
106. Berger, C. and et al., *Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene*. Science, 2006. **312**(5777): p. 1191.

-
107. Carroll, D.L., et al., *Effects of nanodomain formation on the electronic structure of doped carbon nanotubes*. Phys. Rev. Lett., 1998. **81**(11): p. 2332-2334.
108. Blase, X., et al., *Boron-mediated growth of long helicity-selected carbon nanotubes*. Phys. Rev. Lett., 1999. **83**(24): p. 5078-5081.
109. Charlier, J.C., et al., *Enhanced electron field emission in B-doped carbon nanotubes*. Nano Lett., 2002. **2**(11): p. 1191-1195.
110. Datta, S.S., et al., *Crystallographic etching of few-layer graphene*. Nano Lett., 2008. **8**(7): p. 1912-1915.
111. Jiao, L., et al., *Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes*. Nature, 2009. **458**(7240): p. 877-880.
112. Kim, K., A. Sussman, and A. Zettl, *Graphene nanoribbons obtained by electrically unwrapping carbon nanotubes*. ACS Nano, 2006. **4**(3): p. 1362-1366.
113. Tapasztó, L., *Tailoring the atomic structure of graphene nanoribbons by scanning tunnelling microscope lithography*. Nat. Nanotechnol., 2008. **3**(7): p. 397-401.
114. Li, X., et al., *Chemically derived, ultrasMOOTH graphene nanoribbon semiconductors*. Science, 2008. **319**(5867): p. 1229-1232.
115. Kosynkin, D.V., et al., *Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons*. Nature, 2009. **458**(7240): p. 872-877.
116. Cai, J., et al., *Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons*. Nature, 2010. **466**(7305): p. 470-473.
117. Berger, C., et al., *Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics*. J. Phys. Chem. B, 2004. **108**(52): p. 19912-19916.
118. Zhang, Y., et al., *Experimental observation of the quantum hall effect and Berry's phase in graphene*. Nature, 2005. **438**(7065): p. 201-204.
119. Ding, Y., Y. Wang, and J. Ni, *Electronic structures of BC₃ nanoribbons*. Appl. Phys. Lett., 2009. **94**(7): p. 073111.

-
120. Dutta, S. and S.K. Pati, *arXiv:0712.4130v1*. Cond. Matt., 2007.
121. Yu, S.S., et al., *First principle calculations of the electronic properties of nitrogen-doped carbon nanoribbons with zigzag edges*. Carbon, 2008. **46**(3): p. 537-543.
122. Kresse, G. and J. Furthmüller, *Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set*. Phys. Rev. B, 1996. **54**(16): p. 11169.
123. Kresse, G. and J. Hafner, *Ab initio molecular dynamics for liquid metals*. Phys. Rev. B, 1993. **47**(1): p. 558.
124. Dumitrica, T., M. Hua, and B.I. Yakobson, *Endohedral silicon nanotubes as thinnest silicide wires*. Phys. Rev. B, 2004. **70**(24): p. 241303.
125. Fuentes, G.G., et al., *Formation and electronic properties of BC₃ single-wall nanotubes upon boron substitution of carbon nanotubes*. Phys. Rev. B, 2004. **69**(24): p. 245403.
126. Soler, J.M., et al., *The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation*. J. Phys.: Condens. Matter, 2002. **14**(11): p. 2745.
127. Tersoff, J. and D.R. Hamann, *Theory of the scanning tunneling microscope*. Phys. Rev. B, 1985. **31**(2): p. 805-813.
128. Chen, Z., et al., *Graphene electronics*. Physica E, 2007. **40**(228).
129. Zheng, X.H., et al., *Building half-metallicity in graphene nanoribbons by direct control over edge states occupation*. J. Phys. Chem. C, 2010. **114**(9): p. 4190–4193.
130. Son, Y.W., M.L. Cohen, and S.G. Louie, *Half-metallic graphene nanoribbons*. Nature, 2006. **444**(7117).
131. Hubbard, J., *Electron correlations in narrow energy bands*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 1963. **276**: p. 238-257.

-
132. Lieb, E.H., *Two theorems on the Hubbard model*. Phys. Rev. Lett., 1989. **62** (10): p. 1201-1204.
133. Kobayashi, Y., et al., *Observation of zigzag and armchair edges of graphite using scanning tunneling microscopy and spectroscopy*. Phys. Rev. B, 2005. **71** (19): p. 193406.
134. Wu, F., et al., *Magnetic states of zigzag graphene nanoribbons from first principles*. Appl. Phys. Lett., 2009. **94**(22): p. 223105.
135. Huang, B., et al., *Suppression of spin polarization in graphene nanoribbons by edge defects and impurities*. Phys. Rev. B, 2008. **77**(15): p. 153411.
136. Kan, E.-J., et al., *Half-metallicity in edge-modified zigzag graphene nanoribbons*. J. Am. Chem. Soc., 2008. **130**: p. 4224-4225.
137. Zeng, H., et al., *Effect of N doping and Stone-Wales defects on the electronic properties of graphene nanoribbons*. The European Physical Journal B, 2011. **79**: p. 335.
138. Nagai, T., et al., *Dielectric relaxation and molecular structure. Dipole moments and dielectric relaxation times of rigid molecules in solutions*. Bull. Chem. Soc. Japan, 1974. **47**(4): p. 1022-1023.
139. Schaffrin, R.M. and J. Trotter, *Structure of dibenzothiophen*. J. Chem. Soc. A 1970: p. 1561.
140. Bak, B., et al., *The structure of thiophene*. J. Mol. Spectrosc., 1961. **7**(1-6): p. 58-63.
141. Ruscic, B., et al., *Photoelectron spectroscopy of heterocycles. fluorene analogues*. Z. Naturforsch. A, 1978. **33a**(9): p. 1006-1012.
142. Stewart, J.J.P., *Optimization of parameters for semiempirical methods*. J. Comp. Chem., 1989. **10**(2): p. 209.
143. Veen, E.H.V., *Low-energy electron-impact spectroscopy on ethylene*. Chem. Phys. Lett., 1976. **41**(3): p. 540-543.

Anexos

IOP PUBLISHING

JOURNAL OF PHYSICS: CONDENSED MATTER

J. Phys.: Condens. Matter 22 (2010) 505302 (9pp)

doi:10.1088/0953-8984/22/50/505302

Tuning the electronic properties of armchair carbon nanoribbons by a selective boron doping

P Navarro-Santos¹, J L Ricardo-Chávez¹, M Reyes-Reyes²,
J L Rivera^{3,4} and R López-Sandoval¹

¹ Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, Camino a la presa San José 2055, San Luis Potosí 78216, Mexico

² Instituto de Investigación en Comunicación Óptica, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Alvaro Obregón 64, San Luis Potosí 78000, Mexico

³ Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Santiago Tapia 403, Morelia, Michoacán, 58000, Mexico

⁴ Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito exterior s/n, CU, Del. Coyoacán, 04510, México D.F., Mexico

E-mail: sandov@ipicyt.edu.mx

Received 13 August 2010, in final form 15 October 2010

Published 24 November 2010

Online at stacks.iop.org/JPhysCM/22/505302

Abstract

Armchair carbon nanoribbons (ACNRs) substitutionally doped with boron atoms are investigated in the framework of first-principles density functional theory. Different boron–boron arrangements and concentrations are considered in order to simulate possible aggregation patterns, their structural stability and electronic behavior are determined as a function of ribbon size. In agreement with previous studies, our results show that the dopant atoms have in general a preference for edge sites, but specific effects appear as a function of concentration that importantly modify the properties of the ribbons compared to the pristine case. Interesting tendencies are discovered as a function of dopant concentration that significantly affect the electronic properties of the ribbons. We have found that BC₃ island formation and edge doping are the most important factors for the structural stabilization of the ribbons with high boron concentration (>7%) whereas for the cases of low boron concentrations (<5%) the structural stabilities are similar. For all the doped cases, we have found that the BC₃ island patterns give rise to highly localized B states on top of the Fermi level, resulting in semiconducting behavior. On the other hand, when the average distance between the B atoms increases beyond island stoichiometry, the localization of their states is reduced and the ribbons may become metallic due to a band crossing caused by the lowering of the Fermi level resulting from the positive charge doping. Thus, tuning the dopant interaction would be an appropriate way to tailor the electronic properties of the ribbons in a convenient manner in view of potential technological applications.

(Some figures in this article are in colour only in the electronic version)

1. Introduction

Recent advances in experimental and theoretical techniques to study the properties of nanometric materials have shown a subtle dependence on their geometry and composition, in

such a way that it is possible now to devise new ways to build materials simply by modifying these parameters. In particular, carbon shows an extraordinary capacity to adopt different geometrical structures, leading to a large variety of materials with novel physical properties. Some of these structures, like carbon nanotubes, graphene and carbon nanoribbons, have