

**Centro de Investigación Científica y de Educación
Superior de Ensenada, Baja California**



**Programa de Posgrado en Ciencias
en Física de Materiales**

**Simulación de la adsorción de aldehídos sobre siliceno
hidrogenado**

Tesis

para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Maestro en Ciencias

Presenta:

Diego Morachis Galindo

Ensenada, Baja California, México
2016

Tesis defendida por

Diego Morachis Galindo

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Noboru Takeuchi Tan
Director de Tesis

Dra. María Guadalupe Moreno Armenta

Dr. Enrique Gómez Treviño



Dr. Leonel Susano Cota Araiza
Coordinador del Posgrado en Física de Materiales

Dra. Rufina Hernández Martínez
Directora de Estudios de Posgrado

Resumen de la tesis que presenta **Diego Morachis Galindo** como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Física de Materiales.

Simulación de la Adsorción de Aldehídos Sobre Siliceno Hidrogenado

Resumen aprobado por:

Dr. Noboru Takeuchi Tan
Director de tesis

Se ha estudiado la adición de aldehídos sobre una superficie de siliceno hidrogenado con una vacancia de hidrógeno mediante la teoría del funcional de la densidad. Antes de que la reacción comience, una densidad de espín localizada o “dangling bond” se forma al remover un hidrógeno de la superficie. Una molécula incidente puede que reaccione con el dangling bond y enlazarse con la superficie. La cinética y termodinámica sugieren que es muy probable que ocurra la reacción. Además, la comparación con los resultados de la adición de aldehídos sobre H-Si(111) y la adsorción de aldehídos sobre siliceno hidrogenado, sugieren que la reacción de los aldehídos con el siliceno hidrogenado es aún más favorable. Esto puede explicarse en términos de la mayor polaridad que exhibe el siliceno hidrogenado en comparación la superficie H-Si(111) en el primer caso, y por la mayor estabilidad de los enlaces Si-O con respecto a los enlaces Si-C en el último caso. Además, los cálculos sugieren que las reacciones estudiadas auto propagarse, por lo que incentivamos el uso de aldehídos en futuros trabajos experimentales para funcionalizar el siliceno.

Palabras clave: Siliceno hidrogenado, aldehídos, propanal, formaldehído, DFT, dinámica molecularn de Car-Parrinello, ruta de reacción, camíno de mínima energía, método de la cuerda.

Abstract of the thesis presented by **Diego Morachis Galindo** as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Materials Physics.

Simulation of Aldehyde Adsorption on Hydrogenated Silicene

Abstract approved by:

Dr. Noboru Takeuchi Tan
Thesis advisor

We have studied the radical initiated addition reaction of aldehydes on hydrogenated silicene by means of periodic density functional theory. Before the reaction starts, a dangling bond is formed by removing a hydrogen atom from the surface. An incoming unsaturated molecule may be able to react with the dangling bond and attach to the surface. Thermodynamics and kinetics suggest that adsorption is highly probable to occur. Even more, comparison of results with the addition reaction of aldehydes on H-Si(111) and the adsorption of hydrocarbons on hydrogenated silicene, suggest that reaction of aldehydes on hydrogenated silicene is even more favorable. This might be explained in terms of the enhanced polar ambient in H-silicene with respect to the H-Si(111) surface in the first case, and by the higher stability of Si-O bonds with respect to Si-C bonds in the later. Also, calculations suggest that the reactions proposed here can self-propagate, so we encourage the use of aldehydes in future experimental works to functionalize silicene.

Keywords: Hydrogenated silicene, aldehydes, propanaldehyde, formaldehyde, DFT, Car-Parrinello molecular dynamics, reaction pathway, minimum energy path, string method.

Dedicatoria

Agradecimientos

En estos dos años de posgrado he tenido la oportunidad de dar un paso más en mi formación profesional, para lo cual quisiera agradecer a las siguientes personas.

Agradezco al Dr. Noboru Takeuchi Tan por permitirme trabajar con él en mi tesis de maestría, por la ayuda, consejos y comentarios dados durante este periodo. A mi comité de tesis, la Dra. María Guadalupe Moreno Armenta y el Dr. Enrique Gómez Treviño, por su apoyo durante este trabajo de tesis, comentarios y evaluaciones.

A mis padres, Eduardo y Araceli, y a mis hermanos Román y Marcos, por apoyarme en seguir adelante en mis estudios y ser un ejemplo de vida para mí, ser como siempre han sido. A René por seguirme en este camino, por tu incondicional apoyo y confiar en nosotros.

Además, quiero agradecer a mis compañeros de generación por todos los buenos momentos; también a esas personas que siempre hicieron de la hora de comer la parte más amena del día.

Al Dr. Jesús Maytorena por hacerme redescubrir la lectura, por ser un ejemplo frente al grupo, además de las buenas charlas. A la ya Dra. Pamela Rubio por su compañía en la soledad de la teoría y por ser mi brazo derecho en este trabajo de investigación.

Quisiera agradecer el apoyo a CICESE, a CONACYT

Tabla de contenido

	Página
Resumen en español	ii
Resumen en inglés	iii
Dedicatorias	iv
Agradecimientos	v
Lista de figuras	viii
Lista de tablas	ix
Capítulo 1. Introducción	1
Capítulo 2. Antecedentes	5
Capítulo 3. Hipótesis y objetivos	10
3.1 Hipótesis	10
3.2 Objetivos generales.....	10
3.2.1 Objetivos específicos.....	10
Capítulo 4. Marco teórico	11
4.1 Teoría de Funcional de la Densidad.....	11
4.1.1 Teoremas de Hohenberg y Kohn.....	12
4.1.2 El ansatz de Kohn-Sham.....	13
4.2 Dinámica Molecular.....	15
4.2.1 Método de Car-Parrinello.....	17
4.3 Teoría del funcional de la densidad en la práctica.....	19
4.3.1 Funciones base: ondas planas.....	19
4.3.2 De lo no lineal a lo lineal.....	20
4.3.3 Métodos de integración y escalamiento lineal.....	21
4.3.4 Puntos k.....	22
4.4 Algunas simplificaciones: frozen core approximation y pseudopotenciales.....	23
Capítulo 5. Metodología	25
5.1 Descripción general de Quantum Espresso.....	25
5.2 Pseudopotenciales, optimización de puntos k, energía de corte y parámetro de red...	25

5.3 Optimización del estado estado inicial, estadio intermediario (EI) y estado final.....	26
5.4 Construcción de supercelda y moléculas.....	26
5.5 Búsqueda del camino de mínima energía (CME) y estado de transición (ET).....	27
5.6 Posprocesamiento: densidad de estados total (DOS) y proyectada (PDOS).....	27
Capítulo 6. Resultados y discusión.....	28
6.1 Optimización estructural de siliceno.....	28
6.2 Optimización estructural del siliceno hidrogenado.....	29
6.3 Optimización de moléculas.....	31
6.4 Optimización estructural de la supercelda: H-siliceno con una vacancia.....	32
6.5 Ruta de reacción: estado intermediario, de transición y final.....	32
6.6 Densidad de estados total (TDOS) y proyectada (PDOS).....	38
Capítulo 7. Conclusiones.....	42
Capítulo 8. Literatura citada.....	43

Lista de figuras

Figura		Página
1	Funciones de onda 1s a 3p del átomo de silicio	24
2	Estructura del siliceno	28
3	Gráficos de energía total para el siliceno plano (PI), altamente deformado (AD) y levemente deformado (LD)	29
4	Estructuras del siliceno hidrogenado	30
5	Curva de energía total del siliceno hidrogenado	30
6	Estructuras químicas de las moléculas	31
7	Supercelda 5x4 de H-siliceno con una vacancia	32
8	Esquema general de la adsorción de aldehídos sobre siliceno hidrogenado	33
9	Estructuras de los estados inicial (EI), de transición (ET) y final (EF)	34
10	Caminos de mínima energía obtenidos para la adsorción de a) formaldehído y b) propanal sobre H-siliceno	34
11	Isosuperficies de densidad de espín	38
12	Diagramas de densidad de estados total (DOS total) y proyectada (PDOS) para el formaldehído	39
13	Diagramas de densidad de estados total (DOS total) y proyectada (PDOS) para el propanal	40
14	Adsorción de la segunda molécula de formaldehído y propanal.....	41

Lista de tablas

Tabla		Página
1	Energías totales para el EI, ET y EF sobre el camino de mínima energía para las reacciones de adición de formaldehído y propanal sobre H-siliceno y H-Si(111)	34
2	Distancias entre pares representativos de átomos en distintos puntos del camino de mínima energía.....	35
3	Valores de energía total par distintos estados sobre el CME para la reacción de adición para etileno, acetileno y estireno sobre H-siliceno y H-Si(111)	46

Capítulo 1. Introducción

La materia se encuentra en varios estados; los más conocidos son el gaseoso, el líquido y el sólido. El estado sólido presenta arreglos espaciales ordenados y repetitivos (con ciertas excepciones) de los átomos que lo conforman; tal es el caso del diamante, el cloruro de sodio, el cuarzo, la cal, etc. Las primeras capas de átomos de un sólido, que separan al material de sus alrededores, conforman la superficie.

Las superficies forman una parte muy importante de la materia debido a que sus átomos se encuentran en un ambiente distinto al que rodea a los átomos del bulto del material. Pensemos en un compuesto monoatómico, cuyos átomos tienen un arreglo cúbico, es decir, se acomodan en los vértices de una red formada de muchos cubos. Si pensamos en la superficie podemos observar que podemos formarla al hacer un corte en una cierta dirección de la red cúbica, dejando expuestos átomos que antes se encontraban completamente rodeados por otros átomos. Debido a que se han roto enlaces químicos en la formación de la superficie los átomos en ella tenderán a formar nuevos enlaces y la química de la superficie será distinta a la química del resto de los átomos.

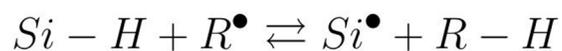
Al describir arreglos periódicos de átomos o moléculas en dos o tres dimensiones no se puede prescindir del concepto de red de Bravais. Una red de Bravais es: un arreglo infinito de puntos discretos, con una disposición y orientación que el arreglo se mira exactamente igual, desde cualquiera de los puntos del que sea vea. En tres dimensiones existen sólo 14 posibles redes de Bravais, mientras que en dos dimensiones son posibles únicamente 5 (Ashcroft y Mermin, 1976). Esto nos indica que los átomos en la superficie de un material no pueden tener la misma disposición que los átomos en el bulto, por lo que sus propiedades fisicoquímicas se ven modificadas.

Conforme disminuyen las dimensiones de las partículas que forman a los cristales, una mayor fracción de los átomos se encuentran en la superficie que en el bulto del material. Por ejemplo, en un arreglo cúbico de esferas de diámetro d conformado por 1'000,000 de esferas tan sólo 58,808 se encuentran en la superficie y representan el 5.88% del total de las esferas, mientras que en el caso de tener un arreglo de 1000 esferas en total 488 se encuentran sobre la superficie, o sea un porcentaje de 48.8, ¡casi la mitad de las esferas!

Ciertos materiales están compuestos únicamente por átomos superficiales, es decir, forman monocapas. Un ejemplo es el grafeno cuya estructura suele llamarse “de panal” debido a que sus átomos se acomodan en un patrón similar al de un panal de abejas.

Cuando átomos ajenos a los de la superficie interactúan con ella puede ocurrir el fenómeno de adsorción, que es la adhesión de partículas sobre una superficie. Las partículas adsorbidas se denominan adsorbatos. Se pueden diferenciar dos tipos de adsorción: fisisorción y quimisorción. La fisisorción se refiere a la adsorción de una sustancia sin sufrir cambios en su estructura química (Kolasinski, 2012). Por otro lado, la quimisorción es la modificación química de una partícula al adsorberse sobre una superficie, un proceso que involucra un intercambio electrónico entre la superficie y la especie adsorbida (Kolasinski, 2012). Este fenómeno es de vital importancia en la catálisis debido a que en todos los catalizadores de estado sólido las reacciones que se realizan tienen lugar mediante quimisorción. Los fenómenos de fisisorción y quimisorción se distinguen con facilidad, sin embargo no existe algún criterio que defina cuando un fenómeno de adsorción es o bien quimisorción, o fisisorción. El siliceno es un material que consiste en una monocapa de átomos de silicio con una distribución hexagonal. Mediante cálculos de primeros principios utilizando la teoría del funcional de la densidad, Cahangirov y colaboradores observaron que el siliceno puede presentarse en tres configuraciones distintas: plana, con bajo grado de deformación y con alto grado de deformación (en inglés *low buckled* y *high buckled*, respectivamente) (Rubio-Pereda y Takeuchi, 2013b). El grafeno es un material similar al siliceno con la diferencia que no presenta una deformación de la red. Esto puede explicarse debido a que la hibridación de los orbitales p y s del silicio es energéticamente más favorable que en el carbono, por lo que el siliceno tiende hacia un carácter sp^3 (Osborn, Farajian, Pupysheva, Aga, y Lew Yan Voon, 2011, Dimoulas, 2015).

Cuando se forma una capa relativamente inerte de un material sobre otro nombramos al fenómeno pasivación. El siliceno puede pasivarse con el hidrógeno, el cual muestra cambios en su estructura de bandas, y la hidrogenación total del siliceno es capaz de cambiar las propiedades electrónicas del material (Osborn et al., 2011, Zhang, Li, Hu, Wu, y Zhu, 2012). A su vez, la incorporación de hidrógeno al material es posible realizar reacciones vía radicales libres sobre el siliceno, representadas de la siguiente manera (Linford y Chidsey, 1993):



Conforme hacemos más pequeño un sistema los fenómenos de superficie adquieren un papel más importante en las propiedades de los materiales. Con los fenómenos de superficie tan acentuados no es casualidad el interés que ha habido en modificar las superficies mediante adsorbatos para conferirles propiedades distintas a las del material “desnudo”. El proceso de modificación de una superficie para otorgarle alguna propiedad en particular se denomina funcionalización. La funcionalización se lleva a cabo adhiriendo moléculas o partículas en las superficies de los materiales, las cuales modifican sus propiedades fisicoquímicas.

Las aplicaciones de superficies funcionalizadas, varían; por ejemplo, existen aplicaciones biomédicas (liberación de fármacos en sitios específicos en un organismo), sensores químicos, biosensores, etc. En el caso del siliceno, la electrónica molecular, es decir, la integración de circuitos utilizando átomos o moléculas individuales como contactos eléctricos, es un campo que tiene gran potencial. La industria electrónica y de la computación, han tenido un avance sin precedentes, en la cual la miniaturización de los componentes electrónicos ha jugado un papel muy importante. Esto ha permitido que el número de componentes en un chip de silicio se duplique cada 18 meses según la famosa Ley de Moore y que el costo de producción de una memoria de computadora pase de cientos de dólares a unos cuantos centavos (Bent, 2002). Sin embargo, al continuar esta tendencia de miniaturización de los componentes electrónicos, los fenómenos de superficie comienzan a jugar un papel más importante, y los factores de estructura y defectos a escala atómica adquieren un rol aún mayor (Lindsay, 2008). En este punto surge la electrónica molecular, que tiene como meta el diseño electrónico a nivel de átomos y moléculas, donde éstos están diseñados para cumplir con las funciones del circuito eléctrico por sí mismos.

La funcionalización con moléculas orgánicas del siliceno hidrogenado resulta atractiva en el área de la electrónica molecular, debido a la gran versatilidad química que tienen las primeras; además el utilizar un material de silicio evita rediseñar los procesos de fabricación (Rubio-Pereda y Takeuchi, 2013a). La electrónica molecular tiene sus orígenes en los años 50's en un proyecto de Westinghouse para la fuerza

aérea estadounidense, que pretendía superar las tecnologías de circuitos integrados a base de silicio (CI's). El proyecto no tuvo éxito, sin embargo, la electrónica molecular revivió diversos periodos como una alternativa a las tecnologías presentes. Se estima que en la industria electrónica basada en los CI's de silicio es de un cuarto de billón de dólares (Choi y Mody, 2009), lo que hace muy atractivo desarrollar tecnologías alternas que la sustituyan.

Ha sido muy difícil sintetizar experimentalmente el siliceno, por lo que los estudios teóricos representan la herramienta fundamental actualmente para determinar sus propiedades. En la literatura se encuentran algunos trabajos que utilizan métodos ab initio para estudiar la adsorción de algunas moléculas simples en el siliceno hidrogenado, sin embargo no se han investigado los aldehídos. En este trabajo se estudiará la adsorción de aldehídos en una superficie de siliceno hidrogenado mediante métodos basados en primeros principios.

Capítulo 2. Antecedentes

Las nanociencias nacen como el estudio de los fenómenos que tienen lugar en sistemas de dimensiones nanométricas. En este aspecto lo nano se encuentra muy próximo a las escalas en que se trabaja en química, biología y algunas ramas de la física. En 1959 Richard Feynman, premio Nobel de física en 1965, dio una charla llamada "There is plenty of room at the bottom", en la cual habló de las consecuencias de manipular la materia a escala nanométrica y de posibles aplicaciones. Sin embargo el estudio de los sistemas nanométricos y superficies tuvo auge hasta la década de los 80's con el desarrollo del microscopio de efecto túnel (STM), el microscopio electrónico y el microscopio de fuerza atómica (AFM)(Lindsay, 2008).

Los sistemas bidimensionales como los nanotubos y fulerenos han sido ampliamente estudiados debido a que presentan propiedades eléctricas muy interesantes. El grafeno, forma alotrópica del carbono, se conforma de átomos de carbono dispuestos en una red hexagonal y constituye cada una de las capas que forman al grafito.

El grafeno se conoce desde el siglo XX, y el primer artículo con dicha palabra en el título se publicó en 1994, por lo que se piensa que dicho término entró en uso por esas fechas. No obstante se encontraban únicamente estudios teóricos sobre el material debido a que no había podido sintetizarse o aislarse a partir del grafito. No fue hasta el 2004 donde los físicos rusos Andre Geim y Konstantin Novoselov de la Universidad de Manchester pudieron aislar una monocapa de grafeno a partir de grafito, lo que les valió el Premio Nobel de física en el 2010. Debido a sus propiedades eléctricas y mecánicas el grafeno ha sido ampliamente estudiado y el material se ha posicionado como uno de los nanomateriales con el mayor número de aplicaciones (Rubio y Takeuchi, 2013).

El grafeno es un material con baja resistencia laminar y alta transmitancia (30Ω y 97.7% por capa, respectivamente) que lo hace atractivo para usarse en pantallas táctiles, tinta electrónica y OLEDs (Novoselov et al., 2012). Sin embargo, para sustituir las tecnologías basadas en el silicio el grafeno presenta problemas debido a que se tienen que rediseñar los procesos de fabricación para implementarlo en la industria (Houssa, Pourtois, Afanas'Ev, y Stesmans, 2010; Novoselov et al., 2012). Además, el grafeno es un material sin brecha de banda, lo que impide utilizarlo en transistores de efecto de campo (Houssa et al., 2010). Debido a que los elementos en una misma columna de la tabla periódica

tienen propiedades similares se abre el interés de estudiar sistemas con estructura tipo grafeno pero con el silicio.

Antes de que los sistemas bidimensionales cobraran tanta popularidad distintos fenómenos en la superficie del silicio fueron ampliamente estudiados, como la reconstrucción de superficies y adsorción de especies en la misma. Un fenómeno que representó todo un reto para la comunidad científica fue la reconstrucción 7×7 de la superficie de Si(111). En 1959, Schlier y Farnsworth reportaron experimentos de difracción de electrones de baja energía (LEED por sus siglas en inglés) en una superficie de Si(111), donde observaron picos de difracción adicionales, que son ocasionados por un aumento de 7×7 veces el tamaño de la celda unitaria original (P. Siffert, 2004)^[1]. En 1983, los inventores del microscopio electrónico de efecto túnel Gerd Binnig y Heinrich Rohrer, junto con Christoph Gerber, determinaron la estructura de la superficie Si(111) 7×7 en el espacio real mediante el uso del STM. El experimento consistió en obtener una superficie limpia de Si(111) mediante lavados químicos con HF y posteriormente la sublimación de la capa remanente de SiO₂ a 900K en ultra alto vacío (Binnig, Rohrer, Gerber, y Weibel, 1983). Por otro lado, la reconstrucción de la cara (100) del silicio resulta interesante debido a la formación de dímeros de silicio con un enlace π que generan un ambiente químico similar al del doble enlace C-C. No obstante, ambas superficies pueden hidrogenarse y la estructura de la superficie generada es la misma que la que se obtiene para el sólido truncado. El silicio es el elemento más abundante en la tierra, y se utiliza en un sin fin de componentes electrónicos. Se han realizado esfuerzos por modificar las propiedades del silicio mediante la funcionalización de su superficie, en los que el uso de moléculas orgánicas resulta atractivo, dada la diversidad de reacciones y estructuras que se les conocen.

Como se mencionó anteriormente, la superficie de Si(100) 2×1 contiene dímeros con un doble enlace, lo que ha sido aprovechado para realizar reacciones de cicloadición $[2+2]$ y $[2+4]$ (esta última también conocida como reacción de Diels-Alder) con distintas moléculas. Los primeros reportes de quimisorción sobre Si de moléculas orgánicas, como el etileno y acetileno, mostraron la formación de anillos de cuatro miembros entre el dímero de silicio y los átomos de carbono con el doble enlace, mediante una reacción $[2+2]$. En un trabajo realizado por Hamers y colaboradores se preparó una superficie de Si(100) mal cortada con 4° de diferencia, formando un escalón cada 8 átomos de silicio. La superficie se hizo reaccionar con ciclopentano y, mediante imágenes de STM, se observó un patrón de adhesión similar al de la distribución de los dímeros de Si en la superficie sin reaccionar. Esto muestra la utilidad de la química orgánica como guía para funcionalizar las superficies de silicio. Otro enfoque utiliza las reacciones por radicales libres, en este caso la quimisorción de alquenos sobre una superficie

hidrogenada de Si(111) (representada de esta manera H:Si(111)). Debido a la presencia de hidrógeno los átomos de la superficie tienen todos sus electrones apareados, la superficie del Si no presenta el fenómeno de reconstrucción y la estructura encontrada es la del sólido truncado. Además la superficie se encuentra pasivada y no es necesario utilizar ultra alto vacío para manejarla.

Las reacciones por radicales libres son reacciones de autopropagación, es decir una reacción genera la siguiente, continuando el proceso hasta agotar el reactivo limitante (Bent, 2002). En la superficie de H:Si(111) se necesita un iniciador para que se genere la reacción, una especie que forma el primer radical en el medio. Una vez presente este radical la reacción puede proceder mediante la abstracción de un átomo de hidrógeno de la superficie por el iniciador, que genera un enlace insaturado o “dangling bond” en un átomo de Si el cual rompe el doble enlace del alqueno, generando un nuevo enlace Si-C y otro radical sobre la molécula orgánica. Este radical a su vez abstrae otro átomo de H de la superficie y el proceso comienza de nuevo. Esta técnica ha sido utilizada tanto para crear “islas” de moléculas adsorbidas y “alambres” moleculares en la superficie de silicio, lo que representa una ventana para la ingeniería de nanoestructuras en las superficies de Si (Bent, 2002).

De la misma manera que el grafeno, los primeros estudios sobre el siliceno fueron de carácter teórico. Los investigadores K. Takeda y K. Shiraishi realizaron estudios de energía total de estructuras planas de silicio análogas a las de carbono. Una de ellas es el hexasilabenceno (HSB) S_6H_6 y un sistema bidimensional en fase aromática, el primero análogo al benceno y el segundo al grafito. Los cálculos se realizaron para dos estructuras distintas, una plana con grupo puntual D_{6h} y otra deformada con grupo puntual D_{3d} correspondiente al plano [111] del silicio cristalino. Se observó que, con todo y las diferencias entre elementos, el silicio se encuentra más estable con una estructura D_{3d} debido al potencial de repulsión de red. Sin embargo, no se reportaron distancias de desplazamiento con respecto a las estructura plana (Takeda y Shiraishi, 1994).

Años después, S. Cahangirov y colaboradores realizaron estudios teóricos acerca de estructuras bidimensionales de silicio en tres fases distintas, plana (PL), levemente deformada y altamente deformada (HB por sus siglas en inglés “high buckled”). Mediante el uso de cálculos de dispersión de fonones y la teoría del funcional de la densidad se calcularon las estructuras más estables. Para el caso de las estructuras PL y HB se observaron modos de dispersión de fonones en frecuencias imaginarias, que no fue el caso en la estructura LB, por lo que la estructura LB resulta ser la más estable, con un desplazamiento de vertical de 0.44Å (Cahangirov, Topsakal, Aktürk, Sahin, y Ciraci, 2009). En este estudio también se realizaron los cálculos correspondientes para el germanio con resultados similares.

Experimentalmente se han tomado distintas rutas para la síntesis de siliceno. Entre ellas se encuentra el crecimiento en sustratos metálicos de Ag(110), Ag(111), Pt(111), Ir (111), donde se han generado redes bidimensionales de Si con estructura hexagonal. Sin embargo es cuestionable la verdadera naturaleza de “siliceno” en estos materiales debido a las fuertes interacciones de la red de silicio bidimensional con el sustrato (Oughaddou et al., 2015). Además se ha intentado sintetizar el siliceno mediante la exfoliación de CaSi_2 , un compuesto formado de anillos hexagonales de silicio coordinados con los iones calcio. Sin embargo las redes de silicio obtenidas no contaban con la estructura adecuada del siliceno y estaban enlazadas con oxígeno (Oughaddou et al., 2015; Rubio y Takeuchi, 2013).

Si bien se han tenido problemas experimentales para la síntesis del siliceno se ha abordado el tema de su funcionalización mediante cálculos de primeros principios. La funcionalización orgánica del siliceno hidrogenado ha sido abordada previamente y para ello se han utilizado distintos alquenos, alquinos (Rubio-Pereda y Takeuchi, 2013a), así como etanol, etilamina y bromuro de fenilmagnesio (Wang, Pi, Ni, Liu, y Yang, 2015). Rubio-Pereda y Takeuchi observaron una mayor estabilidad en la adsorción del acetileno en el siliceno con respecto al Si(111). Esto se explica por la presencia de enlaces Si-H detrás del plano de adsorción, que se encuentran polarizados con una carga parcial positiva sobre el átomo de silicio, lo que permite la deslocalización de densidad de spin (Rubio-Pereda y Takeuchi, 2013a). Por su parte, Rong Wang et al. estudiaron la adsorción de propileno, etanol, etilamina y bromuro de fenilmagnesio sobre siliceno hidrogenado. El siliceno hidrogenado es un semiconductor de brecha prohibida indirecta, el cual al ser hidrosilado o fenilado mantiene dicha propiedad, sin embargo al sufrir alcoxilación o aminación el material se convierte en un semiconductor de brecha prohibida directa (Wang et al., 2015).

La funcionalización del siliceno hidrogenado con aldehídos aún no ha sido abordada por lo que nos parece importante realizar los cálculos teóricos para determinar la estabilidad de las especies adsorbidas. Un estudio reportado por Kanai et al. indica que la adsorción de aldehídos en H:Si(111) es energéticamente favorable en sistemas no conjugados mientras que en los sistemas conjugados el estado intermediario es altamente favorable energéticamente lo que impide la formación del producto final (Yosuke Kanai, Takeuchi, Car, y Selloni, 2005b). Sus resultados se ven apoyados por numerosos estudios experimentales que reportan la funcionalización de superficies de silicio con aldehídos no conjugados y ningún trabajo similar con aldehídos conjugados.

Para estudiar la adsorción de los aldehídos en el siliceno se hará uso del paquete computacional Quantum Espresso que se basa en la teoría del funcional de la densidad para realizar los cálculos. Se obtendrán curvas de mínima energía de los caminos de reacción para determinar la estabilidad de las especies adsorbidas y se compararán con resultados de trabajos similares encontrados en la literatura. Se espera que la adsorción de aldehídos sobre el siliceno sea favorable, de igual manera que en la superficie H:Si(111)

Capítulo 3. Hipótesis y Objetivos

3.1 Hipótesis

Las reacciones de adsorción del formaldehído y propanal sobre siliceno serán energéticamente favorables.

3.2 Objetivos generales

1. Determinar la estabilidad de los aldehídos adsorbidos sobre la superficie de siliceno mediante el uso de la teoría del funcional de la densidad y las metodologías de Car-Parinello y de la cuerda.
2. Comparar los resultados obtenidos con los reportados en la superficie H-Si(111).

3.2.1 Objetivos específicos

1. Estabilización estructural del siliceno y siliceno hidrogenado.
2. Estudio de las etapas iniciales de la adsorción del formaldehído y propanal.
3. Obtención del camino de mínima energía.
4. Determinación de las barreras energéticas en la reacción de cada molécula (energía de activación).
5. Obtención de los gráficos de la densidad de estados total (DOS) y densidad de estados proyectada (PDOS) de los estados inicial, intermediario y final.
6. Generar los gráficos de las superficies de densidad de espín constantes de los estados inicial, intermediario y final.
7. Comparación de los resultados obtenidos con sistemas similares.

Capítulo 4. Marco teórico

4.1 Teoría del funcional de la densidad

La descripción física de los sistemas microscópicos, por su naturaleza intrínseca, necesita una descripción distinta de los sistemas macroscópicos, ya que los primeros no pueden explicarse satisfactoriamente mediante las leyes de la mecánica clásica. Durante las 3 primeras décadas del siglo XX los físicos trabajaron en una teoría que pudiese explicar dichos fenómenos, la cual fue bautizada con el nombre de mecánica cuántica.

La representación matemática de los sistemas físicos a pequeña escala, está dada por la ecuación de Schrodinger:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1)$$

donde \hat{H} es el operador hamiltoniano, que contiene todos los términos que contribuyen a la energía total del sistema. El operador hamiltoniano depende de la estructura del sistema de estudio, por lo tanto la solución de la ecuación de Schrodinger depende de este operador. La solución obtenida se llama función de onda, la cual nos proporciona toda la información del sistema de estudio.

El operador hamiltoniano lo expresamos como:

$$\hat{H} = \sum_i \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(\mathbf{r}_i) \right] + \sum_{i < j} V_{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \quad (2)$$

La forma del operador hace evidente que la solución exacta a la solución de Schrödinger es sumamente compleja, es una ecuación diferencial parcial de 3n coordenadas (sin contar el spin) que de no ser separable es imposible de resolver analíticamente (esto por los términos de interacción electrón-electrón generalmente). A partir de este problema han surgido toda gamma de aproximaciones al

problema real, como la aproximación de Hartree-Fock, el método tight binding, métodos basados en la teoría de perturbaciones, etc.

La teoría del funcional de la densidad representa una vía distinta para calcular los observables de un sistema; implica que los observables de un sistema son funcionales de la densidad electrónica solamente.

4.1.1 Teoremas de Hohenberg y Kohn

Durante los años 1963-1964 los físicos Pierre Hohenberg y Walter Kohn, durante una estancia académica en la Escuela Normal Superior en París, concibieron los principios de la teoría del funcional de la densidad (Kohn, 1998). Su trabajo consistió en mostrar como la densidad del sistema (la norma cuadrada de la función de onda) determina totalmente al hamiltoniano, y con esto al potencial externo del operador; esto se conoce como la V-representabilidad.

Supongamos que tenemos dos hamiltonianos H_1 y H_2 , que sólo difieren en el potencial externo, con eigenvalores E_1 y E_2 . Además, las funciones de onda ψ_1 y ψ_2 dan la misma densidad electrónica. Por el teorema variacional sabemos que si ψ_1 es distinta de ψ_2 , el eigenestado del operador H_1 , entonces

$$\langle \psi_1 | H_2 | \psi_1 \rangle < \langle \psi_2 | H_2 | \psi_2 \rangle \quad (3)$$

de igual manera, si ψ_2 es distinta de ψ_1 , el eigenestado del operador H_2 tenemos

$$\langle \psi_2 | H_1 | \psi_2 \rangle < \langle \psi_1 | H_1 | \psi_1 \rangle \quad (4)$$

Realizando las operaciones algebraicas pertinentes podemos llegar a las siguientes dos expresiones,

$$E[\rho] - E[\rho_0] = \int \rho(\mathbf{r}) \left[\frac{1}{2} \nabla^2 \phi(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r}) \right] d\mathbf{r} - \int \rho_0(\mathbf{r}) \left[\frac{1}{2} \nabla^2 \phi(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r}) \right] d\mathbf{r}$$

(5)

$$E[\rho] - E[\rho_0] = \int \rho(\mathbf{r}) \left[\frac{1}{2} \nabla^2 \phi(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r}) \right] d\mathbf{r} - \int \rho_0(\mathbf{r}) \left[\frac{1}{2} \nabla^2 \phi(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r}) \right] d\mathbf{r}$$

las cuales son contradictorias, por lo tanto no pueden haber dos potenciales externos con la misma densidad electrónica, es decir, el potencial externo se encuentra singularmente determinado por la densidad electrónica, y por lo tanto también lo está el hamiltoniano del sistema. Este resultado se conoce como el primer teorema de Hohenberg y Kohn (Springborg, 2000).

El segundo teorema de Hohenberg y Kohn establece que la energía correspondiente a la densidad del estado base es un funcional de la densidad, y que la energía de cualquier densidad distinta del estado base es superior a esta. Este enunciado puesto en una ecuación es:

$$E[\rho_0] \geq E[\rho] \quad (6)$$

Este resultado abre la posibilidad de calcular las energías de un sistema mediante funcionales de la densidad a partir de densidades electrónicas por métodos de campo autoconsistentes. Sin embargo, de los dos teoremas enunciados, ninguno hace mención de cómo obtener el funcional de la densidad, y de no ser por el método aproximado o el ansatz propuesto por Kohn y Sham, la teoría del funcional de la

densidad hubiese quedado como una simple curiosidad sin aplicación a los sistemas reales (Martin, 2004).

4.1.2 El ansatz de Kohn-Sham

Una vez terminada su estancia académica, Walter Kohn recibió a un estudiante posdoctoral en la Universidad de San Diego, cuyo nombre es Lu J. Sham. A partir del teorema variacional para la densidad electrónica, ambos trabajaron en el desarrollo de las ahora bien conocidas ecuaciones de Kohn-Sham (Kohn, 1998).

Los teoremas de Hohenberg-Kohn no daban pista alguna sobre como aplicar la teoría del funcional de la densidad a sistemas físicos, por lo que Kohn y Sham idearon un ingenioso método que eliminaría dicho inconveniente. Del primer teorema de HK la energía electrónica del sistema puede escribirse como $E[\rho]$, mientras que el segundo teorema implica que la verdadera energía del estado base es un mínimo de energía, por lo tanto

$$E[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (7)$$

con la restricción de mantener fijo el número de electrones, es decir

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (8)$$

Podemos minimizar la energía utilizando un multiplicador de Lagrange de modo que obtengamos:

$$\frac{\delta}{\delta \rho} \left\{ E[\rho] - \lambda \left(\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right) \right\} = 0 \quad (9)$$

Al igual que en cualquier problema de mecánica cuántica, la energía del sistema es una combinación de distintos términos de energía en el hamiltoniano. En nuestro caso la energía del sistema es un funcional

de la densidad electrónica, por lo que cada uno de los términos que contribuyan a ella también es un funcional de la densidad. La energía cinética la representamos por $T[\rho]$, el potencial externo (la energía debido a la repulsión entre los núcleos) $\int v_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$, la energía de interacción coulombiana por $\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'$, además, sabemos que los efectos de correlación e intercambio contribuyen a la energía total del sistema, por lo que adjudicamos ambos aportes a un sólo término E_{xc} . La ecuación número (9) se convierte ahora en

$$\frac{\delta E}{\delta \rho} = T[\rho] + \int v_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} = \mu \quad (10)$$

Debido a la complejidad de tratar un sistema de N cuerpos que interactúan, Kohn-Sham definieron un sistema de partículas que no interactúan bajo la influencia de un potencial efectivo v_{eff} el cual tiene la misma densidad electrónica del sistema real, y por los teoremas de Hohenberg y Kohn la energía total de ambos debe ser la misma (Kohanoff, 2006). La ecuación de Schrodinger de este sistema puede escribirse como un determinante de Slater y puede resolverse una vez establecido el hamiltoniano. Los términos de la energía de este sistema son la energía cinética y un potencial efectivo en el que se mueven las partículas que no interactúan, representados por $T[\rho]$ y $\int v_{eff}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$. Por un método similar para obtener (9) podemos llegar a

$$\frac{\delta E}{\delta \rho} = \int v_{eff}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \mu. \quad (11)$$

Es importante observar que la energía cinética de las partículas que no interactúan es distinta de la energía cinética del sistema real, debido a que son partículas distintas. La suma de la parte cinética y del potencial efectivo corresponden a la energía total del sistema. Además, el multiplicador de Lagrange puede demostrarse que es el potencial químico del sistema, que es igual para el sistema real y el de

partículas que no interactúan; si esto no fuera así habría un flujo de carga neto al poner ambos sistemas en contacto (Kohanoff, 2006; Springborg, 2000). Esto nos permite igualar (10) y (11) y resolver para el potencial efectivo,

$$\psi_{\text{eff}} = \frac{\psi_{\text{eff}}}{\mathcal{E}} - \frac{\psi_{\text{eff}}}{\mathcal{E}(\psi)} \quad \psi_{\text{eff}} \quad \psi_{\text{eff}} \quad \frac{\psi_{\text{eff}}}{\mathcal{E}} \quad (12)$$

El operador hamiltoniano del sistema de partículas que no interactúan toma una forma muy sencilla

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{r}_i} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) \right] + \sum_{\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j} \hat{h}_{\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j} \quad (13)$$

que genera una ecuación diferencial parcial separable y cuya solución exacta puede escribirse en término de una determinante de Slater

$$\psi = |\{\psi_i\}| \quad (14)$$

$$\hat{h}_{\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j} = \langle \mathbf{r}_i | \hat{h} | \mathbf{r}_j \rangle$$

Las ecuaciones de valores propios en (14) son las ecuaciones de Kohn-Sham. Asumiendo que conocemos el funcional de correlación e intercambio podemos resolver exactamente las ecuaciones de Kohn-Sham, sin embargo es precisamente ese término el que se escapa de nuestros intentos para resolver el problema, por lo que se han desarrollado funcionales aproximados para poner en práctica el ansatz de Kohn-Sham.

4.2 Dinámica molecular

Una representación un tanto conveniente de la materia (a nivel atómico) consiste en representar los átomos de que se compone como fijos en una posición, sin embargo a temperaturas finitas esto no es una fiel representación de la realidad. Los átomos se encuentran en constante movimiento, y muchas de las propiedades de la materia dependen de ello, por lo que la comunidad científica ha tenido la necesidad de desarrollar modelos teóricos que describan las posiciones atómicas en función del tiempo.

La manera más sencilla de realizar un modelo de dinámica molecular es utilizar las ecuaciones de la mecánica clásica, sea mediante las ecuaciones de Newton o el formalismo de Lagrange. Por medio de las ecuaciones de Newton necesitamos especificar las posiciones y velocidades de cada átomo del sistema, por lo que tendremos $3N$ posiciones y $3N$ velocidades como coordenadas del sistema. Si suponemos un sistema aislado la energía cinética se conserva, y se dice que el sistema se encuentra dentro de un ensamble microcanónico. La expresión de la energía cinética para un sistema de N partículas es:

$$E_{\text{cin}} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i v_i^2 \quad (15)$$

Las partículas se encuentran bajo un potencial $V(\{r_i\})$ que depende de las $3N$ posiciones de las mismas, por lo que la fuerza está dada por las ecuaciones

$$F_i = - \nabla_{r_i} V(\{r_i\}) \quad (16)$$

$$F_i = - \frac{\partial V}{\partial r_i} .$$

Estas ecuaciones se pueden escribir como un sistema de 6N ecuaciones diferenciales ordinarias (Kohanoff, 2006):

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i \tag{17}$$

$$\frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \frac{\mathbf{F}_i(\{\mathbf{r}_j\})}{m_i}$$

Si queremos relacionar las propiedades de nuestro sistema con una situación física es necesario conocer la temperatura del sistema. Desde el punto de vista de la mecánica clásica la relación entre la energía cinética de las partículas y la temperatura del sistema se expresa mediante la distribución de Maxwell-Boltzmann. Una de las propiedades de dicha distribución es la relación entre la temperatura y la energía cinética promedio por grado de libertad:

$$\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T \tag{18}$$

En la mayoría de los sistemas de interés es bastante complicado resolver las ecuaciones (16) de manera analítica, por lo que se tienen que resolver por métodos de integración numérica. Una manera sencilla de realizar esto es mediante una expansión de Taylor (Kohanoff, 2006):

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) \approx \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t) \Delta t + \frac{1}{2} \frac{d\mathbf{v}_i(t)}{dt} \Delta t^2 + \dots \tag{19a}$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) \approx \mathbf{v}_i(t) + \mathbf{a}_i(t) \Delta t + \frac{1}{2} \frac{d\mathbf{a}_i(t)}{dt} \Delta t^2 + \dots \tag{19b}$$

Podemos sumar ambas ecuaciones en (19) para obtener, a segundo orden, la siguiente ecuación:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) \approx \mathbf{r}(t) + \dot{\mathbf{r}}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\ddot{\mathbf{r}}(t)\Delta t^2 \quad (20)$$

donde observamos que tan sólo con conocer la información del sistema en dos tiempos sucesivos podemos conocer la posición para un tiempo posterior a ellos. Este procedimiento es el bien conocido método de Verlet (Kohanoff, 2006; Sholl y Steckel, 2009; Springborg, 2000). Sin embargo para cada paso de tiempo es necesario calcular la energía de los electrones mediante una gran cantidad de pasos autoconsistentes que pueden dilatar los cálculos hasta por un factor de 1000 (Kohanoff, 2006).

4.2.1 Método de Car-Parrinello

La mecánica de Lagrange es una formulación de la mecánica clásica y puede demostrarse que es equivalente a las ecuaciones de Newton; se basa en el principio de mínima acción (cita), que se enuncia de la siguiente manera:

El movimiento de un sistema de un tiempo t_1 a un tiempo t_2 es tal que la integral de línea,

$$S = \int_{t_1}^{t_2} L \, dt \quad (21)$$

donde $L=T-V$, tiene un valor estacionario para la trayectoria real del sistema (Goldstein, Poole, y Safko, 2002).

A partir de (21) y con el uso del cálculo de variaciones podemos obtener las ecuaciones de movimiento de Lagrange, cuya expresión matemática es:

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i} = 0 \quad (22)$$

No se mostraron los pasos necesarios para obtener (22), sin embargo la deducción puede encontrarse en los textos de mecánica clásica o matemáticas que expongan el tema de cálculo de variaciones, pero lo importante es notar que dicha formulación existe y es equivalente a las ecuaciones de Newton.

Car y Parrinello usaron el formalismo expuesto anteriormente, y suponiendo que es válida la aproximación de Born-Oppenheimer trataron clásicamente el movimiento de los núcleos atómicos y utilizaron la teoría cuántica para describir la mecánica de los electrones (Springborg, 2000). Es por lo tanto válido escribir la energía total del sistema como:

$$E = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (23)$$

donde la energía de los electrones está dada por la expresión correspondiente a la teoría del funcional de la densidad. Además esta última se escribe como un funcional de los orbitales de Kohn-Sham y de las posiciones atómicas de los núcleos, es decir:

$$E_{KS}[\{\phi_i\}, \{R_i\}] \quad (24)$$

Introduzcamos una variable temporal de la cual dependan los orbitales de Kohn-Sham y las posiciones nucleares y asumamos que el sistema es independiente del spin. Con ello (24) puede escribirse como:

$$E_{KS}[\{\phi_i(t)\}, \{R_i(t)\}] \quad (25)$$

Car y Parrinello tomaron esta energía como si fuera la energía potencial de un sistema clásico y que depende de un conjunto de variables generalizadas $\{R_i\}$. Por otro lado definieron una energía cinética que consta de dos términos, uno perteneciente a los núcleos atómicos y otro a los electrones, representados por (26) y (27) respectivamente:

$$T_N = \frac{1}{2} \sum_i m_i \dot{R}_i^2 \quad (26)$$

$$T_E = \frac{1}{2} \sum_i m_i^e \dot{\phi}_i^2 \quad (27)$$

donde m_i es una masa ficticia atribuida a los orbitales de Kohn-Sham. Car y Parrinello definieron a su vez un Lagrangiano:

$$L = T_N + T_E - E_{KS} \quad (28)$$

con la restricción de que los orbitales de Kohn-Sham sean ortonormales a tiempo cualquiera

$$\int \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 1 \quad (29)$$

con lo que el Lagrangiano se convierte en

$$\mathcal{L} = \int \psi^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi \right) d\mathbf{r} - \int \psi^* \psi \mathcal{H} \psi d\mathbf{r} \quad (30)$$

Al aplicar las ecuaciones de Euler-Lagrange (22) Car y Parrinello obtuvieron dos grupos de ecuaciones distintas. El primer conjunto es aquel en donde la variable \mathbf{r} representa las coordenadas nucleares, cuya forma es,

$$m \ddot{\mathbf{r}} = -\nabla_{\mathbf{r}} \mathcal{L} \quad (31)$$

Se observa que las ecuaciones del movimiento obtenidas son las ecuaciones clásicas del movimiento; la fuerza sobre los núcleos es igual a menos el gradiente de la energía de las partículas.

El segundo conjunto de ecuaciones corresponde al movimiento de la parte electrónica del sistema, el cual depende de los orbitales que a su vez son funciones en un espacio continuo, por lo que debemos cambiar las derivadas por derivadas funcionales. Las ecuaciones obtenidas son ahora,

$$\ddot{\mathbf{r}}_i(\mathbf{r}) = -\frac{\nabla^2 \psi(\mathbf{r})}{\psi(\mathbf{r})} - \sum_j \frac{\partial^2 \psi(\mathbf{r})}{\partial r_j^2} \psi(\mathbf{r}) \quad (32)$$

Estas ecuaciones representan un tratamiento unificado de la dinámica molecular y la teoría del funcional de la densidad. Una de las características interesantes de este enfoque es que el movimiento de los núcleos atómicos define una temperatura real en el sistema, y las propiedades del mismo son relevantes a la temperatura del mismo (Springborg, 2000). Además, el hecho de poder describir el movimiento nuclear mediante ecuaciones de la mecánica clásica disminuye el tiempo de cómputo de los cálculos.

4.3 La teoría del funcional de la densidad en la práctica

El punto central al aplicar la teoría del funcional de la densidad es resolver las ecuaciones de Kohn-Sham, que son un sistema acoplado de ecuaciones integrodiferenciales. Resolver esas ecuaciones analíticamente no nos es posible, y una solución numérica del problema exacto se encuentra disponible, con las desventajas de ser altamente costosa computacionalmente, por lo que sólo se ha utilizado en la aplicación de algunos átomos y pequeñas moléculas (Koch y Holthausen, 2001). Por lo tanto, para abordar problemas reales en física del estado sólido necesitamos realizar aproximaciones que reduzcan en gran medida el tiempo de cómputo.

4.3.1 Funciones base: ondas planas

En los párrafos anteriores describimos brevemente las teorías en las cuales se basan los cálculos realizados en este trabajo, sin embargo nada se ha dicho acerca de cómo realizar un cálculo en la práctica, y empezaremos por hablar acerca de las funciones base.

En la teoría del funcional de la densidad, de igual manera que en los métodos que utilizan las ecuaciones de Hartree-Fock, las funciones base son aquellas que utilizamos para expresar los orbitales de Kohn y Sham, y la manera más utilizada es utilizar una combinación lineal de las mismas (Koch y Holthausen, 2001).

Las funciones base más utilizadas en la física del estado sólido son las ondas planas, sin embargo en química cuántica se prefiere utilizar funciones base más localizadas para utilizarlas en moléculas, p. ej. orbitales de Slater, gaussianas, orbitales del átomo de hidrógeno, etc. Las ondas planas representan las soluciones de la partícula libre con condiciones de frontera periódicas, y tienen la forma

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (33)$$

mientras que los orbitales de Kohn-Sham se expresan mediante una combinación lineal de ondas planas

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (34)$$

donde los coeficientes “c” son los coeficientes de Fourier. Estas funciones base ofrecen las ventajas de estar deslocalizadas, es decir, no tienen un máximo centrado en alguna posición atómica, sino que son periódicas y se extienden en todo el espacio.

Las ventajas de utilizar ondas planas como funciones base es que implícitamente contienen las condiciones de frontera periódicas, es muy sencillo calcular sus derivadas, son ortogonales, etc. Obsérvese que el conjunto de funciones base es infinito, que resulta imposible utilizar en la práctica. Para esto truncamos la suma hasta cierto vector de red en el espacio recíproco, con el cuidado de tomar términos suficientes para que nuestra suma finita se aproxime lo mejor posible a la serie original.

El último vector de red en el espacio recíproco se especifica para indicar cuantos términos de la serie (32) deben tomarse. Sin embargo no se especifica el valor del vector como tal, sino la energía de corte, que se refiere a la energía cinética de un electrón libre con dicho vector de red como eigenvalor del operador momento.

4.3.2 De lo no lineal a lo lineal

Al resolver las ecuaciones de Kohn-Sham obtenemos los eigenvalores o energías del sistema junto con los orbitales de Kohn-Sham, siendo estos últimos los necesarios para obtener la densidad del estado base del sistema. Sin embargo, los términos de las ecuaciones de Kohn-Sham dependen también de los orbitales, por lo que nos encontramos con un problema de optimización altamente no lineal (Koch y Holthausen, 2001).

Una salida a este vericuetto es utilizar funciones base para expresar los orbitales de Kohn-Sham, con lo que sólo es necesario optimizar los coeficientes de las funciones base. Veamos una forma reducida de las ecuaciones de Kohn-Sham en una base de ondas planas representadas por la letra griega η :

$$\epsilon_i \psi_i = \sum_{\eta} \langle \eta | \hat{H} | \eta \rangle \psi_i - \sum_{\eta} \langle \eta | \hat{V}_xc | \eta \rangle \psi_i \quad (35)$$

Si multiplicamos (33) por una de las funciones base (ondas planas en nuestro caso) e integramos sobre todo el espacio obtenemos la siguiente expresión:

$$\sum_{\eta} \langle \eta | \hat{H} | \eta \rangle \int \psi_i \eta = \epsilon_i \sum_{\eta} \langle \eta | \hat{V}_xc | \eta \rangle \int \psi_i \eta \quad (36)$$

que podemos escribirla en términos de la matriz de Kohn-Sham y la matriz de solapamiento como

$$\sum_{\eta} \langle \eta | \hat{H} | \eta \rangle \psi_i = \epsilon_i \sum_{\eta} \langle \eta | \hat{V}_xc | \eta \rangle \psi_i \quad (37)$$

Los coeficientes c_{vi} y las energías conforman dos matrices, siendo la última una matriz diagonal. Por ello es posible escribir (34) de la siguiente manera:

$$\begin{pmatrix} \dots & \dots \\ \dots & \dots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dots \\ \dots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \dots \\ \dots \end{pmatrix} \quad (38)$$

con lo que hemos pasado de un problema no lineal a un problema lineal que puede resolverse mediante técnicas elementales de álgebra lineal.

4.3.3 Métodos de integración y escalamiento lineal

Los términos de la matriz de Kohn-Sham representan un problema que no es trivial resolver, sobre todo el término de Coulomb y la energía de correlación e intercambio. El término de Coulomb es un integral que depende de una integral centrada en cuatro átomos, por lo que hay que evaluar L^4 términos, donde L es el número de núcleos en el sistema. Se han implementado técnicas para reducir el número de integrales a resolver, las cuales reducen la dependencia a un factor L^3 . Observemos el término coulombiano

$$\frac{1}{2} \sum_{\lambda \sigma} \iint \rho_{\lambda}(\mathbf{r}_1) \rho_{\sigma}(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \rho_{\lambda}(\mathbf{r}_3) \rho_{\sigma}(\mathbf{r}_4) \quad (39)$$

que depende de cuatro funciones base centradas en distintos átomos. Observemos que la sumatoria de los orbitales con subíndice λ y σ equivalen a la densidad del sistema. Por lo tanto si reducimos (36) expresandola en términos de la densidad, y a su vez expandimos esta última en un conjunto de funciones base distinto, sea $\{f_i\}$ podemos escribir

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \langle \psi_i | \hat{H} | \psi_i \rangle - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \langle \psi_i | \hat{H} | \psi_j \rangle \langle \psi_j | \psi_i \rangle \quad (40)$$

con lo cual tenemos que calcular L^3 integrales solamente.

El término de intercambio y correlación está dado solamente por integrales que dependen de dos funciones base, sin embargo hasta el funcional ALD tiene una forma matemática compleja y es sumamente difícil encontrar una solución analítica a esas integrales, por lo que debemos implementar métodos de integración en malla. Con estos métodos nos enfrentamos con el compromiso de obtener resultados confiables con un tiempo de cómputo razonablemente corto. Un método popular para calcular las integrales consiste en utilizar una malla de integración con funciones de peso definidas en cada punto. Las mallas suelen generarse a partir de esferas concéntricas para sacar provecho del potencial con simetría esférica cerca de los núcleos atómicos, lo que reduce el número de puntos necesarios para calcular la integral en esas zonas (Koch y Holthausen, 2001). Sin embargo estos métodos tienen mucho “ruido numérico”, p. ej., los valores de la energía total del sistema varían para distintas orientaciones de moléculas. Esto ha generado la necesidad de implementar técnicas de integración sin malla (Koch y Holthausen, 2001).

Debido al gran número de partículas que representan a muchos sistemas de interés, p. ej., proteínas, nanoestructuras, sistemas en solución, etc., se han realizado esfuerzos por reducir la dependencia cúbica o cuadrada del número de átomos con respecto a los términos a calcular en la matriz de Kohn-Sham, donde el santo grial es llegar a una dependencia lineal. La mayor parte de estos métodos consisten en separar el término de Coulomb en una sección de pequeño alcance donde se calcula el término exactamente, y otra región más grande y de mayor alcance donde se calcula el término aproximadamente (Koch y Holthausen, 2001).

4.3.4 Puntos k

Los cálculos en sistemas periódicos involucran integrales que se evalúan en el primera zona de Brillouin, y tienen la forma

$$E(\mathbf{k}) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \psi(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \psi^*(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (41)$$

Conseguir soluciones analíticas a estas integrales resulta ser sumamente difícil en la mayoría de los casos, por lo que se recurre a los métodos de integración numérica. A grandes rasgos, la solución numérica de integrales consiste en sumar la función evaluada en distintos puntos del dominio, sin embargo esto es sólo una aproximación al verdadero valor de la integral.

Utilizar un gran número de puntos sobre el dominio de la función nos hará obtener resultados muy cercanos al valor real pero, el costo computacional será sumamente elevado. Además, en la primera zona de Brillouin existen puntos más “representativos” que otros, en el sentido de que con relativamente pocos de esos puntos podemos obtener valores muy al valor real de la integral que necesitamos resolver. Un estudio detallado de esta situación fue realizado por (Monkhors H y Pack, 1976), y el método propuesto por ellos se encuentra disponible en la mayoría de los paquetes computacionales que utilizan la teoría del funcional de la densidad.

En la práctica lo que necesitamos hacer es especificar el número de puntos k que queremos utilizar en cada una de las direcciones de los vectores de la red recíproca. Por ejemplo, si tenemos una celda ortorrómbica debemos escoger los $M \times N \times P$ puntos (cada uno en dirección de un vector recíproco distinto) que nos den mejores resultados con el menor costo computacional posible. En la práctica se realizan cálculos de alguna propiedad para distintos valores de M, N y P, y se escogen aquellos valores para los cuales el tiempo de cómputo es razonable y la variación de la magnitud física sea pequeña al aumentar el número de puntos.

4.4 Algunas simplificaciones: frozen core approximation y pseudopotenciales

En los cálculos ab initio existe siempre el dilema entre la exactitud de nuestros resultados y el tiempo de cómputo empleado para realizarlos. En nuestros días, la teoría del funcional de la densidad se utiliza para estudiar sistemas pequeños, p. ej. moléculas, hasta sistemas que cuentan con decenas a cientos de átomos, como nanoestructuras. Incluir un la contribución de todos los electrones en estos cálculos es una tarea pesada, y en muchas ocasiones innecesaria. Los electrones de la capa de valencia son aquellos que forman parte en el enlace químico, mientras que los electrones del núcleo no participan en ello. Es de esperarse, entonces, que en los materiales las funciones de onda y la densidad de los electrones del núcleo se asemejen a las de átomo aislado. Esto puede verse gráficamente en la figura 1, donde se representan las funciones de onda 1s-3p del átomo de silicio. La longitud de enlace Si-Si es de 2.37, y se observa que a esa distancia las funciones de onda de los electrones del núcleo son despreciables. Esto da pauta a la aproximación del núcleo congelado o como mejor se le conoce frozen core approximation.

La aproximación del núcleo congelado consiste en utilizar solamente los electrones de valencia al aplicar el principio variacional, ignorando la contribución de los electrones del núcleo, no obstante estos últimos contribuyen en los elementos matriciales (Springborg, 2000).

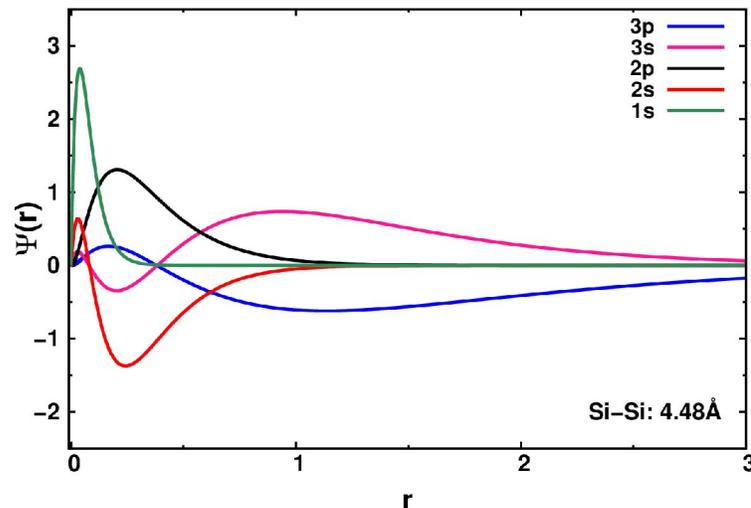


Figura 1. Funciones de onda 1s a 3p del átomo de silicio.

Una de las simplificaciones más utilizadas es el uso de pseudopotenciales. Observemos de nuevo la figura 1, que muestra las funciones de onda del nivel 1s hasta el nivel 3p del átomo de silicio. Debido a la ortogonalidad de las funciones de onda, estas deben tener un mayor número de nodos conforme

aumenta el número cuántico principal. Sin embargo, la descripción de dichas oscilaciones tiene un alto costo computacional, debido a que se necesita un gran número de funciones base (ondas planas) para generarlas. Sin embargo esas oscilaciones se encuentran cercanas al núcleo atómico y no juegan un papel muy importante en la química del elemento. La idea de los pseudopotenciales es suavizar la función de onda de manera que no presente oscilaciones cercanas al núcleo.

Los pseudopotenciales suelen clasificarse en cuanto a la energía mínima de corte que requieren, así los pseudopotenciales que requieren energías corte altas se dice que son duros, mientras que los que requieren bajas energías de corte se denominan “suaves” (Springborg, 2000).

Capítulo 5. Metodología

5.1 Descripción general de Quantum Espresso

Quantum Espresso un código escrito en fortran-90 (algunas partes del código que no tienen que ver con los cálculos están escritas en C) que contiene una serie de subrutinas para realizar cálculos de primeros principios. Algunas de las capacidades de Quantum Espresso son («www.quantum-espresso.org/project/what-can-qe-do», 2016)]:

- Cálculos para el estado base
- Optimización estructural
- Estados de transición de caminos de mínima energía
- Dinámica molecular ab initio
- Transporte cuántico
- Propiedades espectroscópicas

Quantum Espresso usa ondas planas como funciones base y pseudopotenciales para describir las interacciones ión-electrón. Es un código gratis, distribuido bajo la Licencia Pública General GNU (GPL de GNU).

5.2 Pseudopotenciales, optimización de puntos K, energía de corte y parámetro de red

Para la optimización de estos parámetros se utilizó el código pw.x, que realiza cálculos autoconsistentes y cuenta con un algoritmo de minimización de fuerzas para la optimización de estructuras.

Para la optimización de puntos k se utilizó una malla de Monkhorst y Pack (Monkhorst H y Pack, 1976). Debido al carácter bidimensional del siliceno se utilizó solamente un punto k en la dirección normal a la

superficie en el espacio recíproco y los mismos puntos k sobre los vectores del espacio recíproco en el plano de la superficie.

La optimización consistió en realizar cálculos de energía total del silicio en bulto para distintos valores pares de k_i ($k_z=1$, $k_x=k_y=k_i$) hasta encontrar el valor mínimo donde la diferencia de energía total con respecto al siguiente valor de k fuera despreciable ($E_i-E_{i-1}<0.01$ eV). El valor óptimo de la energía de corte se obtuvo de una manera similar, probando distintos valores en diferencias de 5 Ry. La energía de corte para la densidad electrónica fue siempre 8 veces la energía de corte de las funciones de onda. Se tuvo siempre el cuidado de tener una distancia de vacío mayor a 10 \AA en todos los cálculos.

Se utilizó una red de Bravais hexagonal con vectores $a_1 = a(1,0,0)$, $a_2 = a(-1/2, \sqrt{3}/2, 0)$, $a_3 = (0,0,c/a)$ en la optimización del siliceno y siliceno hidrogenado, con una base $v_1 = (2/3)a_1 + (1/3)a_2$ y $v_2 = (1/3)a_1 + (2/3)a_2$. El parámetro óptimo para el siliceno se obtuvo al introducir un rango de valores desde 2 bohr hasta 11 bohr. Se observó una zona con un mínimo absoluto y se calculó la energía total alrededor de esa zona para detectar el valor óptimo. Para el siliceno hidrogenado la optimización estructural consistió en probar distintos valores de a alrededor de la constante de red del siliceno, hasta encontrar el mínimo de energía.

Los pseudopotenciales utilizados se pueden descargar de la página oficial de Quantum Espresso (<http://www.quantum-espresso.org/pseudopotentials/>). En seguida se muestran los pseudopotenciales utilizados para cada átomo:

H: H_pbe_1.van

C: cpbe.van

O: O.pbe-van_ak.UPF

Si: SiPBEspd.tm.van

5.3 Optimización del estado inicial, estado intermedio (EI) y estado final (EF)

La optimización de estas estructuras requirió del uso de una supercelda de 79 átomos más las moléculas, por lo que se utilizó la metodología de Car-Parrinello (Car y Parrinello, 1985) con la finalidad de hacer

más eficientes nuestros tiempos de cómputo. El código cp.x contiene las subrutinas de la dinámica molecular de Car y Parrinello.

La determinación de las estructuras de los EI y EF consintió en probar distintas configuraciones moleculares sobre la superficie para detectar el mínimo de energía absoluto.

5.4 Construcción de superceldas y moléculas

Para construir la supercelda se hizo un programa en C el cual generaba las coordenadas de los átomos en distintos bloques de la celda mediante el uso de los vectores de red como vectores de traslación.

La construcción de las moléculas se realizó tomando en cuenta su estructura esperada y las longitudes de enlace para distintos pares de átomos publicadas por (Allen et al., 1987). Hecho esto se relajaron las estructuras con el código cp.x.

Para optimizar los estados intermedio y final de las moléculas se necesitó probar distintas configuraciones de las moléculas adsorbidas. Para esto se generó un programa en C que emplea una matriz de rotación en torno a un eje arbitrario, el cual nos posibilita probar diferentes configuraciones moleculares sobre la superficie. Además, se cuenta con la posibilidad de realizar traslaciones para situar las moléculas en distintos sitios de la red.

5.5 Búsqueda del camino de mínima energía (CME) y estado de transición (ET)

En varios artículos publicados previamente (Yosuke Kanai, Takeuchi, Car, y Selloni, 2005a; Rubio-Pereda y Takeuchi, 2013a) se utilizó el método de la cuerda para encontrar el CME (Y Kanai, Tilocca, Selloni, y Car, 2004). Se observó en todos los casos la ruptura de un enlace $\gamma\text{H}-\gamma\text{Si}$ y la formación de un enlace $\beta\text{C}-\gamma\text{H}$. Empleamos el concepto de longitud de arco normalizado para referirnos a la siguiente cantidad:

$$\frac{d_i}{d_o} = \frac{d_f}{d_i} \quad (42)$$

donde d_o es la distancia del estado inicial, d_f la distancia del estado final y d_i la distancia de algún estado intermedio entre los átomos γ -H y β -C. Por lo tanto elegimos la longitud de arco normalizado como la coordenada de reacción.

El CME se obtuvo mediante la relajación y el cálculo de la energía total de las estructuras, en donde se restringió la distancia β C- γ H y se relajaron los demás grados de libertad. Es de esperarse que los puntos más alejados del EI y el EF, los más próximos al ET, se encuentren distantes al CME, por lo que se calcularon varias veces hasta lograr mínimas diferencias entre cálculos subsecuentes.

5.6 Posprocesamiento

Con las estructuras el estado inicial, EI y EF determinadas se obtuvieron los diagramas de DOS y PDOS. Se realizaron cálculos auto consistentes y no auto consistentes mediante el código pw.x, y posteriormente se generaron los diagramas de DOS y PDOS con el código projwfc.x.

Capítulo 6. Resultados y Discusión

6.1 Optimización estructural de siliceno

Según estudios realizados anteriormente por Cahangirov, et al. y Takeda-Shiraishi el siliceno es una lamina hexagonal del silicio con un desplazamiento vertical de los átomos, como puede mostrarse en la figura 2. Otra manera de ver la estructura del siliceno es considerarla como varias estructuras tipo ciclohexano formando una capa. Se calculó el parámetro de red para el siliceno plano y con un desplazamiento vertical. En el caso del siliceno plano el componente z de la base es el vector 0, mientras que en el caso del siliceno con desplazamiento vertical se utilizó un componente cualquiera, con la condición de ser mucho menor que la magnitud de a , esto con la finalidad de romper la simetría de fuerzas sobre la vertical y permitir la relajación de los átomos sobre dicho componente.

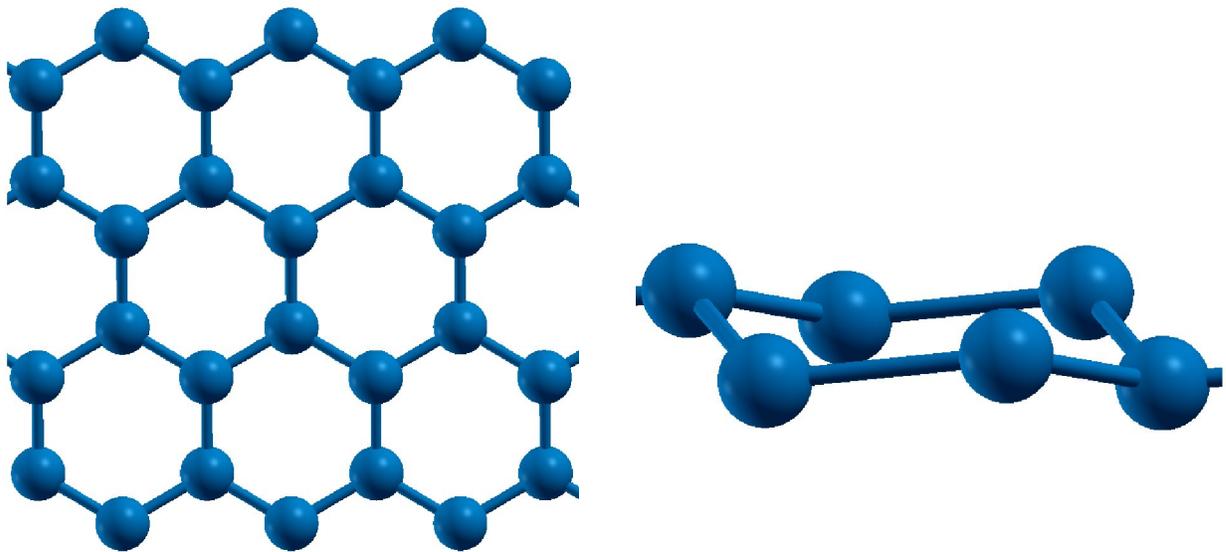


Figura 2. Estructura del siliceno. Imagen izquierda: vista superior. Imagen derecha: vista lateral.

Las curvas de energía total contra parámetro de red se encuentran en la figura 3. La línea roja indica la curva de energía total del siliceno plano, mientras que la línea azul corresponde a la curva de energía total del siliceno deformado. La característica principal de gráfica es que muestra tres mínimos de energía que corresponden a tres fases distintas del siliceno. La fase más estable es la levemente deformada (LD), que tiene una separación vertical de átomos de 0.44 \AA y una constante de red de 3.87 \AA . Al disminuir cada vez más la constante de red del siliceno en la fase LD pasamos hacia la fase altamente deformada (AD). En la fase AD el desplazamiento vertical de los átomos aumenta debido a que valores de a pequeños confinan los átomos sobre el plano horizontal, lo que aumenta la repulsión entre ellos y propicia el desplazamiento vertical. En el caso de la fase plana (curva roja, PI) se observa que fuera del mínimo la energía aumenta de manera muy rápida en ambas direcciones, debido a que a valores de a menores que el del equilibrio la estructura plana no puede relajarse mediante el desplazamiento vertical de los átomos, y a valores de a mayores que el del equilibrio nos aproximamos a la energía de un átomo aislado.

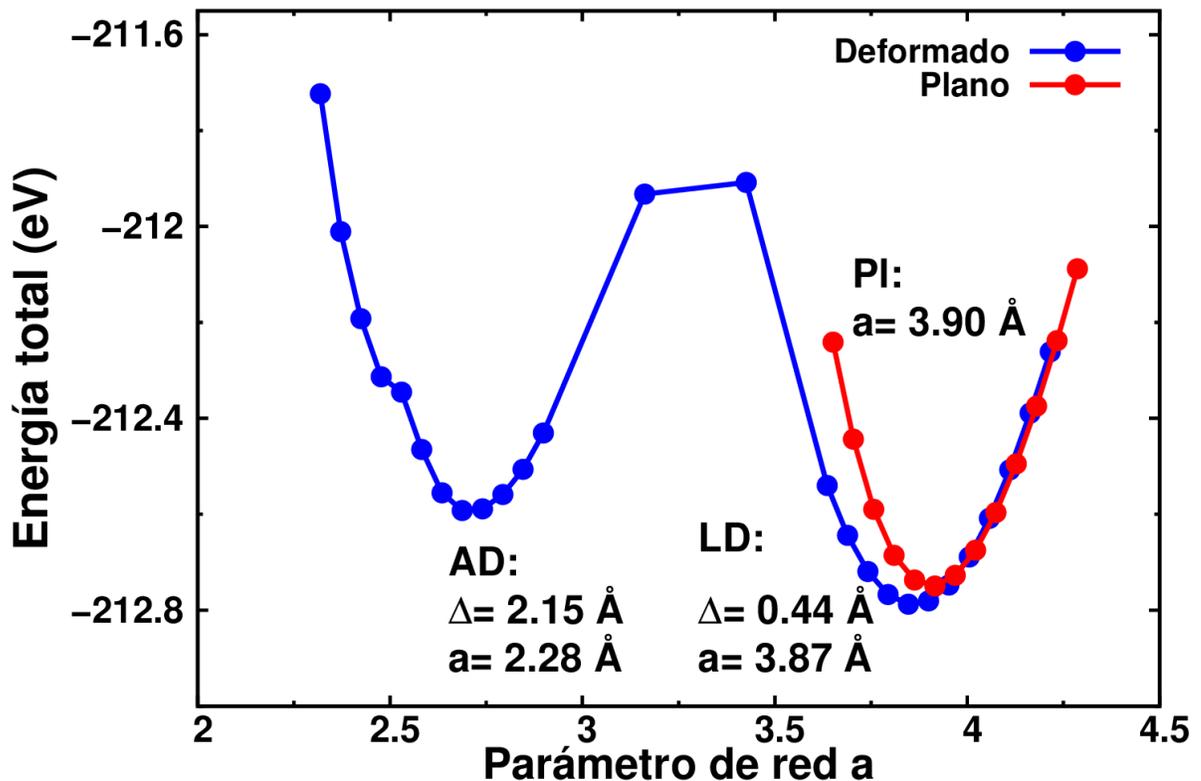


Figura 3. Gráficos de energía total para el siliceno plano (PI), altamente deformado (AD) y levemente deformado.

6.2 Optimización estructural del siliceno hidrogenado (H-siliceno)

Ahora procedemos a calcular la estructura del siliceno hidrogenado. Para ello utilizamos los mismos vectores de red, y añadimos dos átomos de hidrógeno a nuestra base, uno por encima y otro por debajo de los átomos de silicio arriba y debajo del plano de horizontal respectivamente (figura 4). La curva de energía total se presenta en la figura 5, donde se observa que el parámetro de red a es 3.89 Å, el desplazamiento vertical es 0.72 Å, mientras que las longitudes de enlace Si-Si y Si-H son 2.35 Å y 1.51 Å respectivamente. Nuestros resultados concuerdan con los publicados por Osborn, et al (2011) para la hidrogenación total del siliceno, que obtuvieron un desplazamiento vertical de 0.736 Å y longitudes de enlace Si-Si y Si-H de 2.359 Å y 1.519 Å, respectivamente. Se observa un considerable aumento en el desplazamiento vertical de

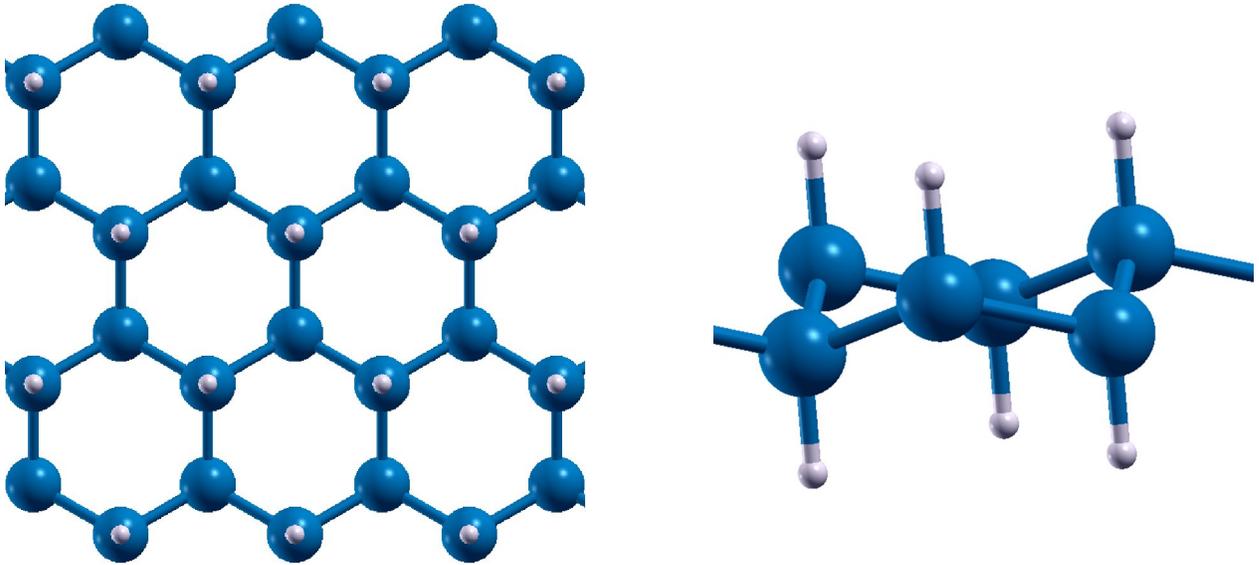


Figura 4. Estructuras del siliceno hidrogenado (H-siliceno). Imagen izquierda: vista superior. Imagen derecha: vista lateral.

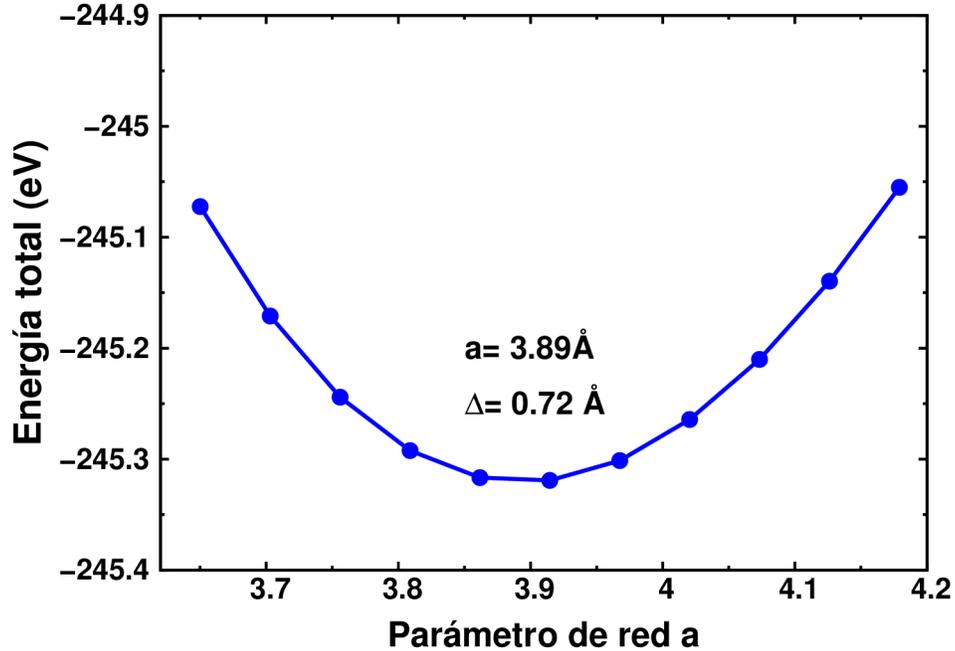


Figura 5. Curva de energía total del H-siliceno.

los átomos de silicio al ser éste hidrogenado. Esto se debe a que el siliceno sin hidrogenar está enlazado solamente a 3 átomos de la red, mientras que en el H-siliceno los átomos de silicio están enlazados a cuatro átomos, por lo que en esta última estructura los átomos de silicio tienen mayor carácter sp^3 y por ende una configuración menos plana.

6.3 Optimización estructural de las moléculas

Las moléculas utilizadas fueron formaldehído y propanal, cuyas estructuras pueden verse en la figura 6. Para realizar la optimización estructural de las moléculas nos basamos en un artículo publicado por Allen et al., (1987) donde reportan una gran cantidad de longitudes de enlace en presencia de distintos ambientes químicos.

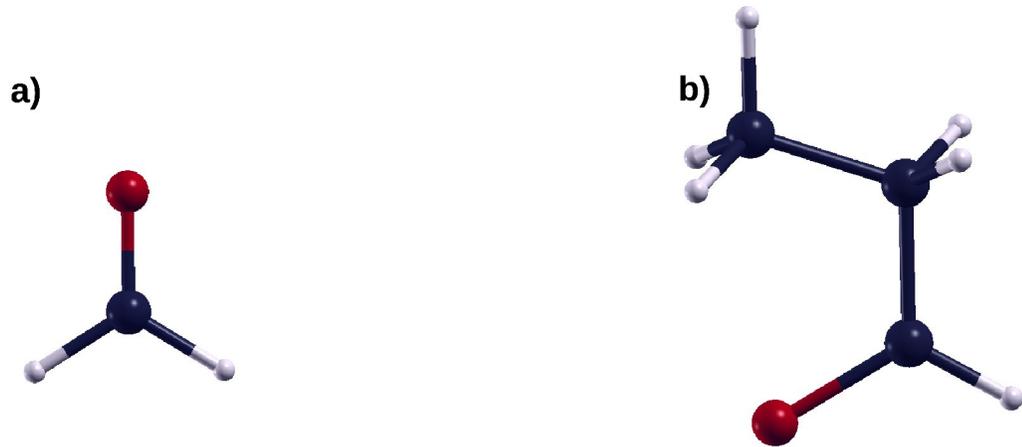


Figura 6. Estructuras químicas de las moléculas a) formaldehído y b) propanal. Las esferas blancas, azules y rojas representan

El formaldehído no presenta distintos confórmeros por lo que la optimización consistió solamente en la relajación de las coordenadas iniciales del sistema. El propanal tiene toda una gama de confórmeros, por lo que es necesario calcular la energía total de la molécula en distintas configuraciones. Haizhen et al. 2005 realizaron cálculos de primeros principios basados en la teoría del funcional de la densidad y encontraron que la estructura más estable para el propanal es tal cual se muestra en la figura 6.b. Se observa que el grupo metilo en la parte superior de la molécula está en una configuración anti con respecto al carbono con el que se encuentra enlazado, como es de esperarse. Sin embargo, este grupo metilo a su vez se encuentra eclipsado con el átomo de oxígeno. A primera vista pensaríamos que esta configuración resulta en una mayor repulsión entre la densidad electrónica del grupo metilo y el carbono. Sin embargo, debido a una mayor electronegatividad por parte de los átomos de hidrógeno, el entorno del grupo metilo es parcialmente positivo, por lo que tiene una interacción energéticamente favorable con el átomo de oxígeno parcialmente negativo. Por lo tanto, sólo consideramos esta configuración al optimizar la estructura del propanal.

6.4 Optimización estructural de la supercelda: H-siliceno con una vacancia

Nuestro propósito es simular la reacción de adición de los aldehídos sobre el siliceno hidrogenado con una vacancia. Por lo tanto, el siguiente paso en nuestra investigación es generar una supercelda de

siliceno hidrogenado con una vacancia. Decidimos utilizar una celda 5x4 con 40 átomos de silicio y 39 átomos de hidrógeno. Para generar la supercelda utilizamos la celda para la optimización del siliceno hidrogenado y generamos las coordenadas mediante traslaciones de múltiplos enteros de los vectores de red sobre el plano. La distancia de vacío se mantuvo siempre mayor a 10 Å. Una vez realizado esto se relajó la estructura utilizando la dinámica molecular de Car-Parrinello (Car y Parrinello, 1985) al igual que en la optimización estructural de las moléculas. Puede verse la supercelda obtenida en la figura 7.

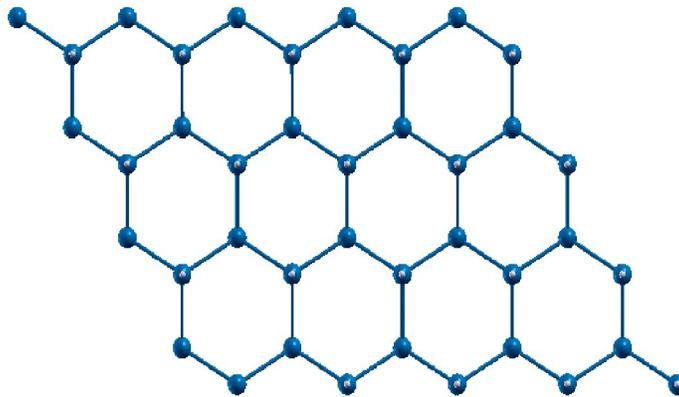


Figura 7. Supercelda 5x4 de H-siliceno con una vacancia. Nótese que la vacancia se encuentra sobre el átomo de silicio inferior izquierdo.

6.5 Ruta de reacción: estado inicial, de transición y final y camino de mínima energía

La reacción de adsorción de aldehídos sobre siliceno es similar a una reacción por radicales libres, y se muestra esquemáticamente sobre la figura 8. La figura 8.a se denomina estado inicial, y corresponde a la molécula y superficie sin interacción alguna. La energía del estado inicial se toma como el nivel cero de energía en la reacción y corresponde a la suma de las energías totales de la supercelda y la molécula calculadas con anterioridad. La figura 8.b muestra la configuración general de estado intermediario (EI), que corresponde a la adsorción de la molécula sobre el “dangling bond”.

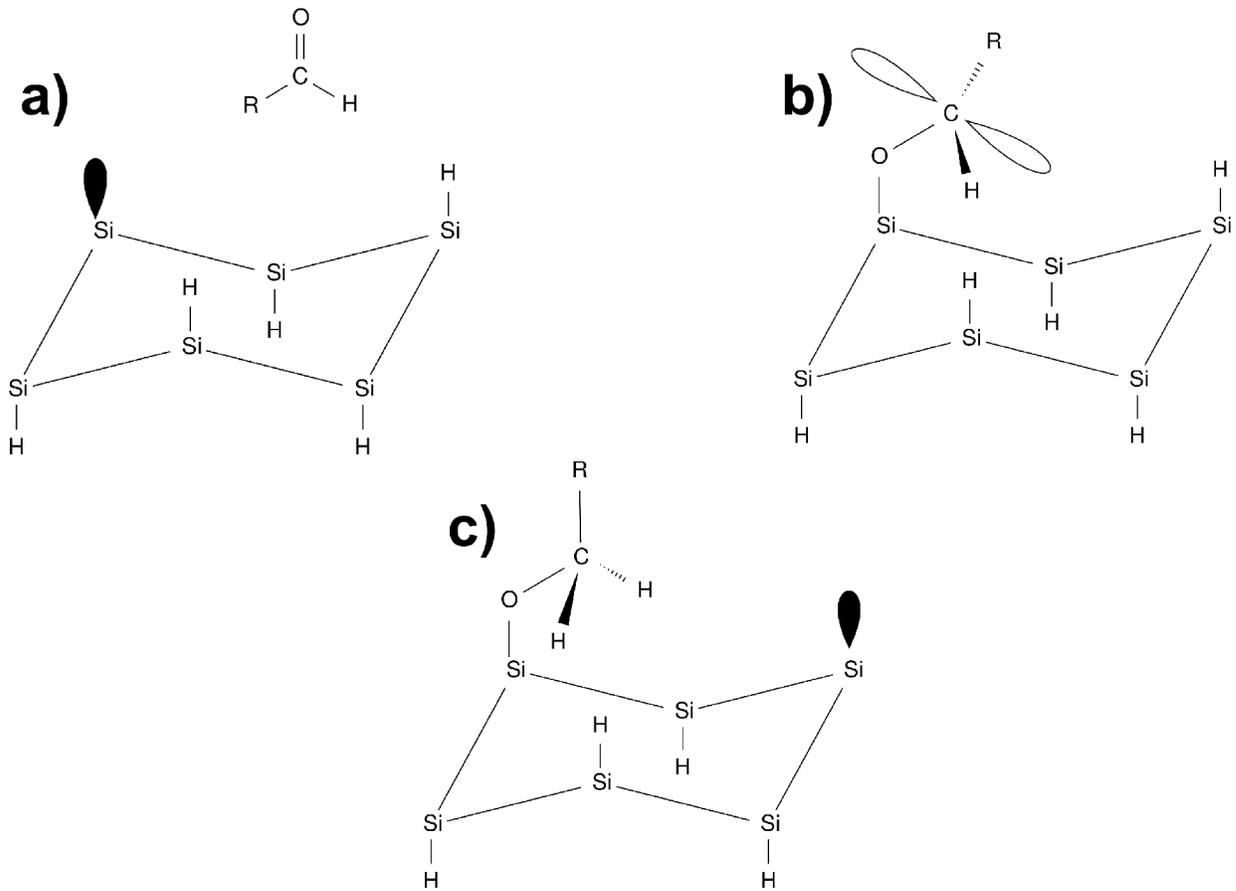


Figura 8. Esquema general de la adsorción de aldehídos sobre siliceno hidrogenado. a) Estado inicial, b) EI y c) EF.

Los lóbulos que se observan perpendiculares al plano O-CH-R corresponden a un electrón desapareado localizado principalmente sobre el átomo de carbono. Por último el inciso c) pertenece a la configuración del estado final, donde se abstrajo un hidrógeno de la superficie.

Se observa que la configuración de las moléculas una vez absorbidas puede variar tanto por la rotación de los enlaces Si-O y O-C. En el caso del propanalدهيد tenermos más grados de libertad por la presencia del grupo etilo enlazado al carbono. Para encontrar la configuración más estable de una molécula, la cual corresponde a un mínimo de energía sobre la superficie de energía potencial, debemos calcular las energías totales para distintas configuraciones de las moléculas adsorbidas. De igual manera

se calcularon las energías de los estados finales para varios ángulos de rotación de los enlaces Si-O y O-C, de modo que no se omitan los mínimos en la SEP. Las estructuras y energías del EI y EF se muestran en la figura 9 y la tabla 1, respectivamente.

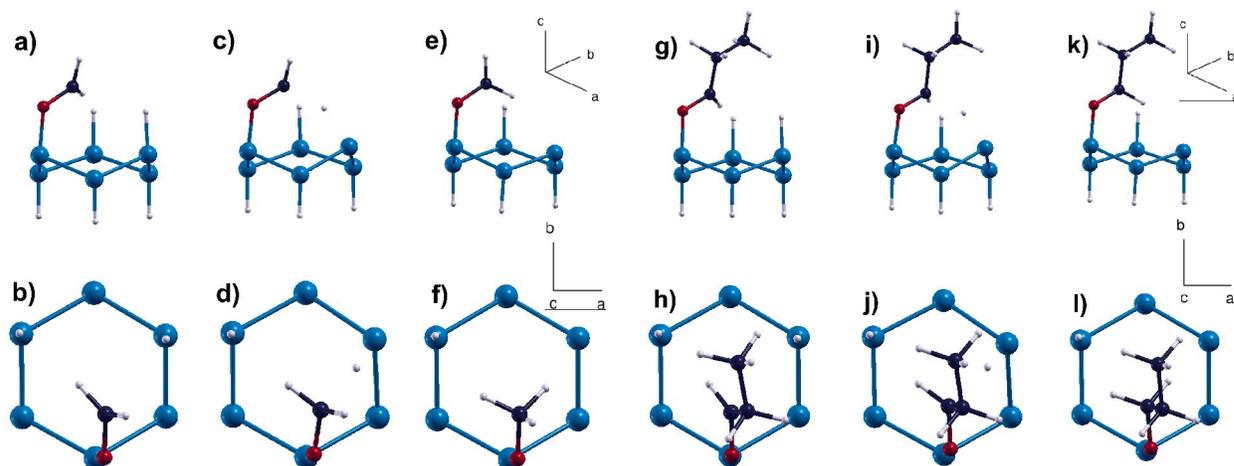


Figura 9. Estructuras de los estados inicial (EI), de transición (ET) y final (EF). Las estructuras a-f corresponden al formaldehído, mientras que g-i pertenecen al propanal adsorbido.

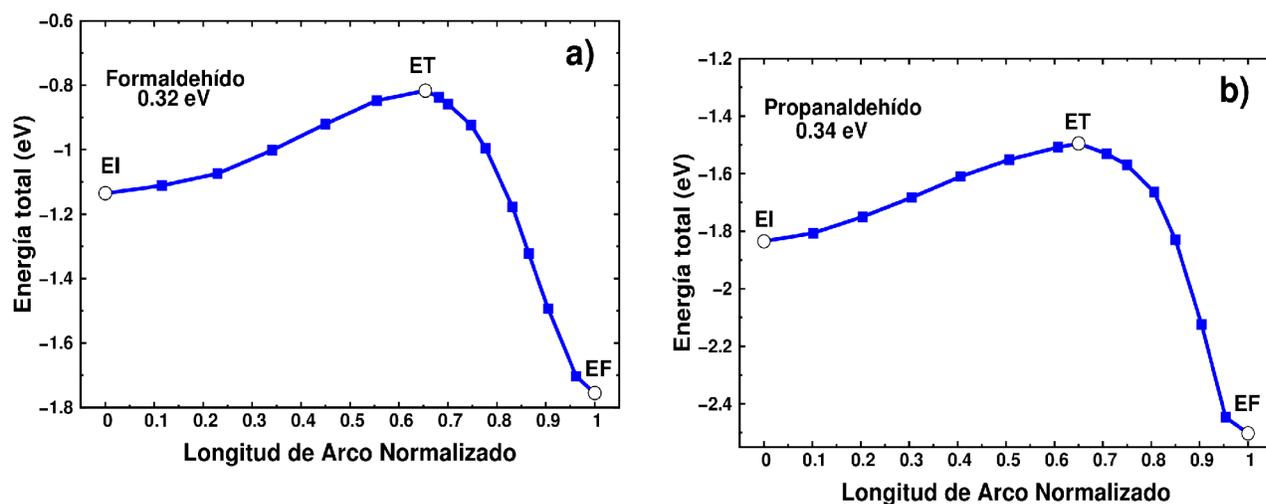


Figura 10. Caminos de mínima energía obtenidos para la adsorción de a) formaldehído y b) propanal sobre H-siliceno.

Tabla 1. Energías totales para el EI, ET y EF sobre el camino de mínima energía para las reacciones de adición de formaldehído y propanal sobre H-siliceno y H-Si(111).

Superficie	Molécula	Estado inicial (eV)	Estado intermediario (eV)	Estado de transición (eV)	Barrera de abstracción (eV)	Estado final (eV)
H-Siliceno	Formaldehído	0.0	-1.14	-0.82	0.32	-1.76
H-Si(111)		0.0	-0.81	>-0.3	>0.51*	-1.63
H-Siliceno	Propanal	0.0	-1.84	-1.50	0.34	-2.50
H-Si(111)		0.0	-0.69	-0.22	0.47	-1.31

^a Los resultados de la superficie H-Si(111) fueron tomados de (Yosuke Kanai et al., 2005a)

Se observa que las energías de EI, ET y EF se encuentran por debajo de 0 en ambas moléculas, lo que indica que la molécula no va a desorberse en ningún punto de la ruta de reacción. En la figura 10 se muestran las curvas de energía total en el CME para ambas moléculas. Nótese una mayor concavidad en curva del formaldehído en comparación con la curva del propanal.

Tabla 2. Distancias entre pares representativos de átomos para los estados intermedio, de transición y final del formaldehído y propanal en la reacción de adición sobre H-siliceno. Las distancias se encuentran en angstroms (Å). La última columna corresponde al ángulo promedio del βC con dos de sus primeros vecinos.

Molécula	Estado	O- βC	βC - γSi	αSi - γSi	$\angle \beta\text{C}$
Formaldehído	IS	1.37	3.59	3.82	119.0 ^o
	TS	1.38	3.27	3.69	115.5 ^o
	FS	1.44	3.75	3.84	108.6 ^o
Propanal	IS	1.38	3.73	3.87	118.9 ^o
	TS	1.39	3.29	3.66	114.5 ^o
	FS	1.44	3.77	3.86	109.2 ^o

En el formaldehído puede verse además que la molécula está rotada en sentido de las manecillas del reloj sobre el enlace Si-O, mientras que en el propanal aparentemente no hubo rotación. Recuérdese que el cálculo de los puntos sobre el camino de mínima energía aparte del EI y EF involucran la restricción sobre la distancia $\alpha\text{-C}$ - $\gamma\text{-H}$, y no sobre ningún otro par de átomos. Una rotación como la del formaldehído tiene un efecto parecido al acercamiento de los silicios α y γ : se disminuye la distancia

entre el γ -H y el silicio, de manera que hay una interacción más fuerte entre el orbital p_z del silicio y el hidrógeno abstraído. Sin embargo el propanal no sufre rotación alguna.

Al observar la figura 9 podemos notar una ligera distorsión de la red en el estado de transición de ambas moléculas con respecto a ambos EI y EF, que corresponde a un acercamiento entre los átomos α -Si y γ -Si. Esta distorsión en la red permite aumentar el solapamiento del orbital z del γ -Si con el protón abstraído, lo que disminuye la energía del sistema y es un factor que disminuye la barrera de abstracción. Si comparamos con los resultados obtenidos para el H-Si(111) en la tabla 3 observamos barreras de abstracción menores en nuestro sistema. Esta diferencia se debe a que los átomos en la superficie del H-Si(111) se encuentran sujetos a los átomos del bulto, lo que sujeta con mayor fuerza a los átomos superficiales y les impide desplazarse de su posición original hacia posiciones energéticamente más favorables, de modo que se disminuya la barrera de abstracción. El grado de deformación de la red puede evaluarse al comparar las distancias entre el β Si y γ Si en el EI y el ET. En el caso del formaldehído la distancia β Si- γ Si se acorta 0.13 Å mientras que en el propanal el acortamiento es de 0.21 Å (ver tabla 2). Un punto importante a mencionar es que la máxima deformación de la red, es decir la distancia mínima entre los átomos α Si y γ Si, no corresponde al estado de transición en la reacción del formaldehído, mientras que en el propanal sí. Esto significa que en el formaldehído el punto crítico para llegar al ET involucra el rompimiento del enlace γ H- γ Si, mientras que en el propanal la deformación de la red es el paso energéticamente más costoso.

En la tabla 2 se reportan distancias entre distintos pares de átomos de nuestra celda. Obsérvese que la distancia O- β C es casi igual en los EI y ET para ambas moléculas (una diferencia alrededor de 0.01 Å), mientras que en el estado final aumenta un poco (\sim 0.05 Å). En el EI la hibridación del β C es sp^2 mientras que en el estado final es sp^3 , que explica el aumento en la longitud de enlace.

A primera vista parecería que en el estado de transición el β C tiene una hibridación mucho más parecida a la sp^2 que a la sp^3 , debido a que la longitud del enlace O- β C no en el ET está más cercana a la del EI que a la del EF. Los valores de los ángulos promedio de los β C con los primeros vecinos se muestran en la tabla 2. Obsérvese valores muy próximos a 120° y 109° en los EI y EF, que corresponden a los ángulos esperados para un carbono con hibridación sp^2 y sp^3 , respectivamente. El estado de transición tiene ángulos que se encuentran alrededor de los 115°, un valor cercano al promedio de los ángulos en las hibridaciones mencionadas.

Tabla 3. Valores de energía total par distintos estados sobre el CME para la reacción de adición para etileno, acetileno y estireno sobre H-siliceno y H-Si(111) reportados por Rubio-Pereda y Takeuchi (2013a).

Superficie	Molécula	Estado inicial (eV)	Estado intermediario (eV)	Estado de transición (eV)	Barrera de abstracción (eV)	Estado final (eV)
H-Siliceno	Acetileno	0.0	-0.79	-0.59	0.20	-1.94
H-Si(111)		0.0	-0.64	-0.10	0.54	-1.97
H-Siliceno	Etileno	0.0	-0.53	-0.18	0.35	-1.25
H-Si(111)		0.0	-0.38	0.33	0.71	-1.30
H-Siliceno	Estireno	0.0	-0.84	-0.06	0.78	-0.90
H-Si(111)		0.0	-0.72	-0.05	0.67	-0.94

Por lo tanto, a pesar de las longitudes de enlace O- β C bastante cercanas en los EI y ET con respecto al EF, en el ET el β C tiene un carácter justo entre un carbono sp^2 y sp^3 .

Comparemos nuestros resultados con los publicados por Kanai, et al (2005), como se muestra en la tabla 1. Se observa que tanto la adsorción del formaldehído como la del propanal es más favorable sobre H-siliceno que sobre H-Si(111): las energías totales son menores, así como la barrera de abstracción. Una comparación menos directa (no se compara ya la misma reacción sobre dos superficies distintas) resulta de contrastar nuestros resultados con los obtenidos por Rubio-Pereda y Takeuchi (2013) para la adsorción de hidrocarburos sobre H-siliceno. Se observa que, a excepción del acetileno, la adsorción de los aldehídos resulta más favorable que la de los hidrocarburos. En este último caso la mayor estabilidad de los aldehídos puede explicarse por la energía de formación del cuarzo y el carburo de silicio. Un valor más negativo del calor de formación del cuarzo, -910.86 kJ/mol, con respecto al SiC, -73.22 kJ/mol (Tian y Teplyakov, 2013), indica una mayor fuerza del enlace Si-O con respecto al enlace Si-C.

La mayor estabilidad de los aldehídos sobre H-siliceno con relación a la superficie H-Si(111) se debe a dos factores que surgen debido a la diferencia estructural principal entre estos dos sistemas: la ausencia de átomos del bulto en el H-siliceno. De la figura 4 se observa que los átomos de silicio en el H-siliceno están enlazados cada uno a un átomo de hidrógeno, el cual es más electronegativo que el Si, por lo que tenemos un ambiente dipolar en ambos lados de la lámina. En la superficie H-Si(111) los átomos de silicio más expuestos están de igual manera enlazados a átomos de H, mientras que los átomos debajo

de éstos se encuentran enlazados a los átomos del bulto. Esto hace que la superficie H-Si(111) sea polar sólo por un lado de la lámina, además de que los átomos superficiales tienen menos libertad de desplazamiento por estar enlazados con los átomos del bulto.

En vista de lo anteriormente dicho, el H-siliceno es más polar y menos rígido que los átomos en la superficie H-Si(111). Los aldehídos son moléculas polares e interaccionan de manera más favorable con sistemas polares. Debido a que el H-siliceno tiene un grosor de tan sólo una lámina de átomos, la distancia entre los aldehídos adsorbidos y el plano polarizado debajo de ellas es lo suficientemente pequeña para dar lugar a interacciones dipolares entre ambas. Además, debido a una menor rigidez en el H-siliceno con respecto al H-Si(111) los átomos del primero tienen una mayor versatilidad de adoptar posiciones energéticamente más favorables cuando una molécula es adsorbida. Ambos efectos ayudan a explicar la mayor estabilidad de los aldehídos sobre siliceno.

La funcionalización de superficies de H-Si(111) ha sido lograda experimentalmente por varios autores, con una alta cobertura y estabilidad química, y la funcionalización con aldehídos no es la excepción (Boukherroub, Morin, Sharpe, Wayner, y Allongue, 2000; Hacker, Anderson, Richter, y Richter, 2005; Tian y Teplyakov, 2013). Además, la funcionalización con alquenos y alquinos también ha sido lograda (Lopinski, Wayner, y Wolkow, 2000). Bajo esta evidencia experimental y nuestros cálculos, honestamente pensamos que la reacción de adición de aldehídos sobre siliceno hidrogenado es experimentalmente viable.

6.6 Densidad de estados total (TDOS) y proyectada (PDOS)

Con la intención de ver qué sucede con los estados electrónicos en nuestro sistema calculamos la densidad de estados total (TDOS) y la densidad de estados proyectada (PDOS) sobre los orbitales p del oxígeno y el β C. Los diagramas se muestran en la figura 12. En la figura 12.a puede observarse un desfase entre las curvas de densidad de estados para los electrones con espín arriba y espín abajo en el estado inicial, justo por debajo de la energía de Fermi. Esta diferencia se atribuye a la presencia del “dangling bond”, debido a que tenemos un electrón desapareado sobre la superficie de siliceno en el estado inicial. La densidad de espín de la vacancia puede verse de manera más clara en la figura 11.a. En la figura 12.b se representa la densidad de estados proyectada sobre los orbitales p del oxígeno y el β -carbono. Las curvas de PDOS con espín arriba y espín abajo en cada átomo se encuentran superpuestas, debido a que

en el formaldehído todos los electrones se están apareados cuando la molécula no interactúa con la superficie. Observamos que debajo y justo por encima de la energía de Fermi se encuentran dos picos, que corresponden a los estados de π de enlace y π^* de antienlace respectivamente. A los estados π de enlace y antienlace se les conoce también como HOMO (highest occupied molecular orbital) y LUMO (lowest unoccupied molecular orbital).

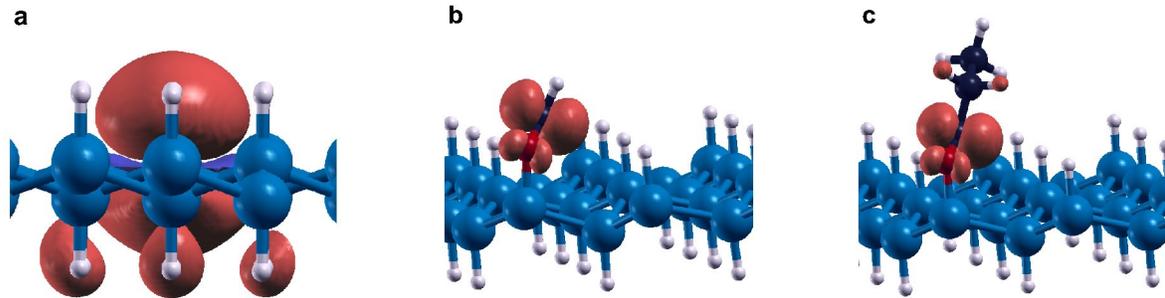


Figura 11. Isosuperficies de densidad de espín para la a) vacancia, b) El del formaldehído y c) El del propanal.

Al alcanzar el EI la molécula de formaldehído interactúa con la superficie, por lo que se ven algunas diferencias en el diagrama de TDOS correspondiente. Se observa que el “dangling bond” se corrió a una posición más cercana a la energía de Fermi, lo que indica que el electrón desapareado se encuentra en un estado energético más alto que en el estado inicial. La interacción de la molécula con la superficie se ve de manera más dramática en la figura 12.d. A comparación del estado inicial, la densidad de estados proyectada para los electrones con espín arriba y espín abajo no se encuentran ya superpuestos. Esto significa que una densidad de espín considerable se encuentra localizada sobre la molécula, como es de esperarse, lo que puede verse de manera más gráfica en la figura 11.b.

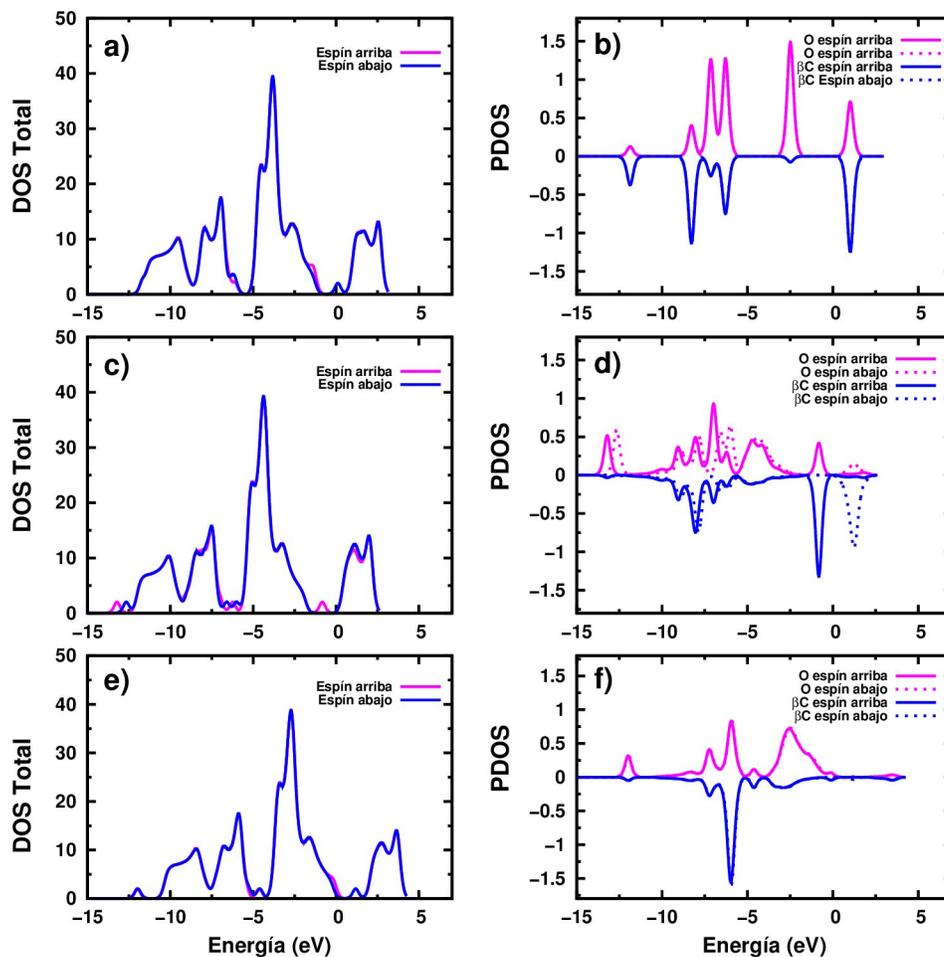


Figura 12. Diagramas de densidad de estados total (TDOS) y proyectada para los EI, ET y EF del formaldehído.

Un rasgo muy importante en esta figura es la reducción de la brecha prohibida entre el HOMO y el LUMO. Es un hecho muy bien conocido que una brecha prohibida pequeña entre los orbitales HOMO y LUMO se ve reflejado en una mayor reactividad química.

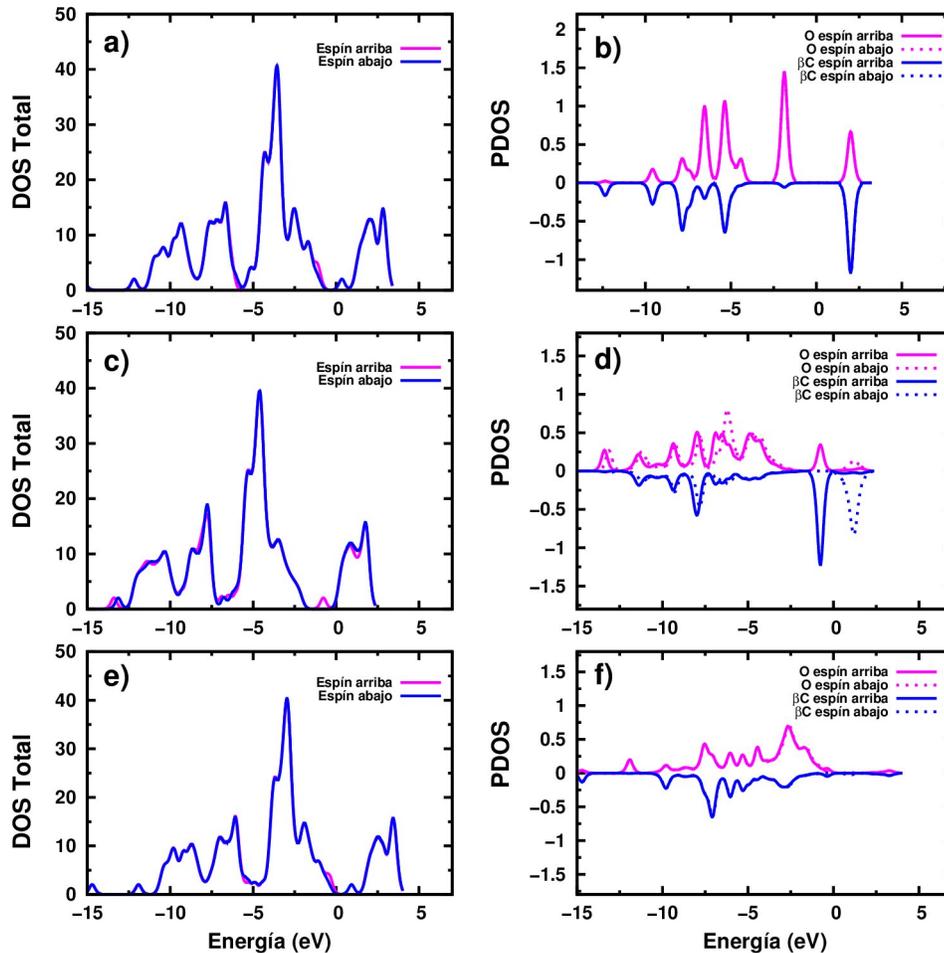


Figura 13. Diagramas de densidad de estados total (TDOS) y proyectada para los EI, ET y EF del propanal.

Por medio de la teoría del complejo activado, toda reacción debe pasar por el ET para que pueda completarse. Para llegar al estado de transición se deben extraer electrones del HOMO y añadirse al LUMO, un proceso energéticamente favorable siempre y cuando la brecha de banda entre ambos orbitales sea pequeña (Aihara, 1999). Esta pequeña diferencia de energía en el EI disminuye la estabilidad cinética y permite que prosiga la reacción.

Los gráficos TDOS y PDOS para el estado final muestran rasgos similares a los de EI. Se observa una diferencia entre la TDOS para los electrones con espín arriba y abajo cerca del nivel de Fermi y con una forma similar. Las PDOS para cada espín se encuentran superpuestas, indicio de que la densidad de espín no se encuentra ya sobre la molécula. La gráfica 11.f muestra un rasgo distinto a las anteriores gráficas de PDOS: los picos correspondientes a los estados de π y π^* han desaparecido. En el estado final el β -C

utiliza sus 4 electrones de valencia para enlazarse a cuatro átomos distintos, por lo que su hibridación es sp^3 y no forma más un enlace π con el oxígeno.

Al observar los diagramas de TDOS y PDOS del propanal (figura 9) observamos que se repiten los mismos patrones, por lo que no resulta necesario describir nuevamente los gráficos de DOS total y PDOS.

Por último, para evaluar si las reacciones estudiadas pueden propagarse se estudió la adsorción de una segunda molécula en la vacancia formada en el EF. En el estado final, ambas moléculas se encuentran rotadas a un ángulo de 30° en dirección contraria a las manecillas del reloj con respecto al γ Si, de modo que no hay un impedimento estérico considerable que impida que una segunda molécula se adsorba sobre la vacancia del EF (figura 14). Esto resulta contrario a lo observado en el caso de la adsorción de hidrocarburos sobre siliceno hidrogenado, donde los estados finales se encontraban en dirección del γ Si y fue necesario rotar las moléculas para disminuir el impedimento estérico (Rubio-Pereda y Takeuchi, 2013a).

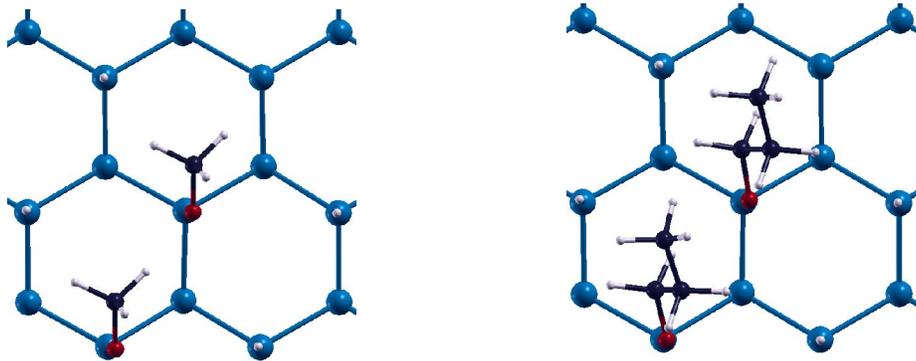


Figura 14. Adsorción de la segunda molécula de a) formaldehído y b) propanal.

Para calcular la energía total de la adsorción de la segunda molécula, el estado inicial ahora se define como la suma de las energías de las dos moléculas y la superficie totalmente desacopladas. En el caso del formaldehído encontramos una energía total de -1.72 eV después de la adsorción de la segunda molécula, que es 0.04 eV más alta que el EI. Sin embargo la ganancia energética con respecto al estado inicial de dos moléculas es considerable y se considera que la reacción se propagará. En el caso del propanal la energía total es 2.6 eV, aún menor que el EI, lo que claramente significa que la adsorción de propanal sobre H-siliceno es una reacción en cadena.

Capítulo 7. Conclusiones

Realizamos cálculos de primeros principios basados en la teoría del funcional de la densidad para evaluar la viabilidad de la funcionalización orgánica del H-siliceno con aldehídos. Las optimizaciones estructurales del silicio en bulto, siliceno y siliceno hidrogenado correspondieron con las realizadas experimentalmente y reportadas por otros autores, respectivamente.

Nuestros resultados de la funcionalización orgánica del H-siliceno se compararon con aquellos reportados sobre H-Si(111) y con la funcionalización de H-siliceno con hidrocarburos. En general, encontramos que los factores termodinámicos y cinéticos son más favorables en nuestro sistema de estudio.

Con respecto a los resultados obtenidos sobre H-Si(111) encontramos que la ausencia de átomos del bulto debajo del plano de adsorción en el H-siliceno brinda a este material una mayor flexibilidad y mayor versatilidad de los átomos de la red para ocupar posiciones energéticamente más favorables. Por otro lado, la mayor polaridad del siliceno con respecto al H-Si(111) favorece las interacciones dipolares con los aldehídos, que brindan una mayor estabilidad al sistema.

En relación a la funcionalización con hidrocarburos el factor más importante que explica los menores valores de energía en nuestro sistema es la mayor fuerza de enlace Si-O con respecto al enlace S-C (Tian y Teplyakov, 2013).

Estos resultados apoyan nuestra predicción teórica de la funcionalización de H-siliceno con aldehídos, ya que que experimentalmente se ha logrado la funcionalización de H-Si(111) con aldehídos e hidrocarburos y nuestros cálculos predicen una mayor estabilidad termodinámica de estas reacciones sobre H-siliceno. Sin embargo, no se han estudiado reacciones de polimerización en sistemas similares, hasta la fecha, por lo que no podemos descartar que estas compitan con las reacciones propuestas en el presente trabajo.

Capítulo 8. Literatura citada

- Aihara, J. (1999). Reduced HOMO-LUMO gap as an index of kinetic stability for polycyclic aromatic hydrocarbons. *The Journal of Physical Chemistry A*, 103(37), 7487-7495. Recuperado de: <http://doi.org/10.1021/jp990092i>
- Allen, F. H., Kennard, O., Watson, D. G., Brammer, L., Orpen, A. G., y Taylor, R. (1987). Tables of bond lengths determined by X-ray and neutron diffraction. Part 1. Bond lengths in organic compounds. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, (12), S1-S19. Recuperado de: <http://doi.org/10.1039/P29870000051>
- Ashcroft, N. W., y Mermin, N. D. (1976). *Solid State Physics*. *Solid State Physics (Vol. 2)*. Recuperado de: [http://doi.org/10.1016/0038-1101\(66\)90069-4](http://doi.org/10.1016/0038-1101(66)90069-4)
- Bent, S. F. (2002). Organic functionalization of group IV semiconductor surfaces: Principles, examples, applications, and prospects. *Surface Science*, 500(1-3), 879-903. Recuperado de: [http://doi.org/10.1016/S0039-6028\(01\)01553-9](http://doi.org/10.1016/S0039-6028(01)01553-9)
- Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, C., y Weibel, E. (1983). 7 x 7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space. *Physical Review Letters*, 50(2), 120-123. Recuperado de: <http://doi.org/10.1103/PhysRevLett.50.120>
- Boukherroub, R., Morin, S., Sharpe, P., Wayner, D. D. M., y Allongue, P. (2000). Insights into the formation mechanisms of Si-OR monolayers from the thermal reactions of alcohols and aldehydes with Si(111)-H. *Langmuir*, 16(19), 7429-7434. Recuperado de: <http://doi.org/10.1021/la991678z>
- Cahangirov, S., Topsakal, M., Aktürk, E., Sahin, H., y Ciraci, S. (2009). Two-and one-dimensional honeycomb structures of silicon and germanium. *Physical review letters*, 102(23), 236804.
- Car, R., y Parrinello, M. (1985). Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. *Physical Review Letters*, 55(22), 2471-2474. Recuperado de: <http://doi.org/10.1103/PhysRevLett.55.2471>
- Choi, H., y Mody, C. C. M. (2009). The Long History of Molecular Electronics: Microelectronics Origins of Nanotechnology. *Social Studies of Science*, 39(1), 11-50. Recuperado de: <http://doi.org/10.1177/0306312708097288>
- Dimoulas, A. (2015). Silicene and germanene: Silicon and germanium in the «flatland». *Microelectronic Engineering*, 131, 68-78. Recuperado de: <http://doi.org/10.1016/j.mee.2014.08.013>

- Goldstein, H., Poole, P. C., y Safko, J. L. (2002). Pearson Education- Classical Mechanics. Pearson. Recuperado a partir de <http://www.pearsoned.co.uk/student/detail.asp?item=202933>
- Hacker, C. A., Anderson, K. A., Richter, J. L., y Richter, C. A. (2005). Comparison of Si-O-C interfacial bonding of alcohols and aldehydes on Si(111) formed from dilute solution with ultraviolet irradiation. *Langmuir*, 21(3), 882-889. Recuperado de: <http://doi.org/10.1021/la048841x>
- Haizhen Zhong, Eugene L. Stewart, Maria Kontoyianni, and J. P. B. (2005). Ab Initio and DFT Conformational Studies of Propanal, 2-Butanone, and Analogous Imines and Enamines. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 1, 230-238.
- Houssa, M., Pourtois, G., Afanas'Ev, V. V., y Stesmans, a. (2010). Can silicon behave like graphene? A first-principles study. *Applied Physics Letters*, 97(11). Recuperado de: <http://doi.org/10.1063/1.3489937>
- Kanai, Y., Takeuchi, N., Car, R., y Selloni, A. (2005a). Role of Molecular Conjugation in the Surface Radical Reaction of Aldehydes with H - Si (111): First Principles Study, (111), 18889-18894.
- Kanai, Y., Takeuchi, N., Car, R., y Selloni, A. (2005b). Role of molecular conjugation in the surface radical reaction of aldehydes with H-Si(111): First principles study. *Journal of Physical Chemistry B*, 109(40), 18889-18894. Recuperado de: <http://doi.org/10.1021/jp0527610>
- Kanai, Y., Tilocca, A., Selloni, A., y Car, R. (2004). First-Principles String Molecular Dynamics: An Efficient Approach for Finding Chemical Reaction Pathways. *J. Chem. Phys.*, 121, 3359-3367.
- Koch, W., y Holthausen, M. C. (2001). A Chemist's Guide to Density Functional Theory. *Neural Networks* (Vol. 3). Recuperado de: <http://doi.org/10.1002/3527600043>
- Kohanoff, J. (2006). *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules*. Cambridge University Press.
- Kohn, W. (1998). Walter Kohn - Biographical. Recuperado 19 de enero de 2016, a partir de www.nobleprize.com
- Kolasinski, K. W. (2012). *Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience*. *Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience: (3rd. ed.)* Recuperado de: <http://doi.org/10.1002/9781119941798>
- Lindsay, S. M. (2008). *Introduction to Nanoscience*. (OUP Oxford, Ed.) *Nano Today* (Vol. 3). Oxford, New York: Oxford University Press. Recuperado de: [http://doi.org/10.1016/S1748-0132\(08\)70046-X](http://doi.org/10.1016/S1748-0132(08)70046-X)

- Linford, M. R., y Chidsey, C. E. D. (1993). Alkyl monolayers covalently bonded to silicon surfaces. *Journal of American Chemical Society*, 115(13), 12631-12632.
- Lopinski, G. P., Wayner, D. D. M., y Wolkow, R. a. (2000). Self-directed growth of molecular nanostructures on silicon. *Nature*, 406(6791), 48. Recuperado de: <http://doi.org/10.1038/35017519>
- Martin, R. M. (2004). *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Book. Recuperado de: <http://doi.org/10.1080/00107514.2010.509989>
- Monkhors H, y Pack, J. (1976). Special points for Brillouin zone integrations. *Physical Review B*, 13(12), 5188-5192. Recuperado de: <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>
- Novoselov, K. S., Fal, V. I., Colombo, L., Gellert, P. R., Schwab, M. G., y Kim, K. (2012). A roadmap for graphene. *Nature*, 490(7419), 192-200. Recuperado de: <http://doi.org/10.1038/nature11458>
- Osborn, T. H., Farajian, A. A., Pupysheva, O. V., Aga, R. S., y Lew Yan Voon, L. C. (2011). Ab initio simulations of silicene hydrogenation. *Chemical Physics Letters*, 511(1-3), 101-105. Recuperado de: <http://doi.org/10.1016/j.cplett.2011.06.009>
- Oughaddou, H., Enriquez, H., Tchalala, M. R., Yildirim, H., Mayne, A. J., Bendounan, A., ... Kara, A. (2015). Silicene, a promising new 2D material. *Progress in Surface Science*, 90(1), 46-83. Recuperado de: <http://doi.org/10.1016/j.progsurf.2014.12.003>
- Rubio, P., y Takeuchi, N. (2013). Siliceno, una nuevo mirada al silicio en dos dimensiones. *Mundo Nano*, 6(10), 35-44.
- Rubio-Pereda, P., y Takeuchi, N. (2013). Density functional theory study of the organic functionalization of hydrogenated silicene. *The Journal of chemical physics*, 138(19), 194702. <http://doi.org/10.1063/1.4804545>
- Sholl, D. S., y Steckel, J. A. (2009). *Density Functional Theory: A Practical Introduction*. John Wiley y Sons, LTD.
- Siffert, P. E. F. K. (Ed.). (2004). *Silicon: Evolution and Future of a Technology*. Berlin: Springer.
- Springborg, M. (2000). *Methods of Electronic-Structure Calculations: From Molecules to Solids (1st ed.)*. John Wiley y Sons, LTD. Recuperado a partir de <http://www.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-0471979759.html>

Tian, F., y Teplyakov, A. V. (2013). Silicon surface functionalization targeting Si-N linkages. *Langmuir*, 29(1), 13-28. Recuperado de: <http://doi.org/10.1021/la303505s>

Wang, R., Pi, X., Ni, Z., Liu, Y., y Yang, D. (2015). Density functional theory study on organically surface-modified silicene. *RSC Adv.*, 5(43), 33831-33837. <http://doi.org/10.1039/C5RA05751E>

Quantum Espresso Recuperado en marzo de 2016 de: www.quantum-espresso.org/project/what-can-qedo

Zhang, P., Li, X. D., Hu, C. H., Wu, S. Q., y Zhu, Z. Z. (2012). First-principles studies of the hydrogenation effects in silicene sheets. *Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics*, 376(14), 1230-1233. Recuperado de: <http://doi.org/10.1016/j.physleta.2012.02.030>