



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

ESCUELA SUPERIOR DE FÍSICA Y MATEMÁTICAS

Propiedades estructurales y electrónicas del MoS₂

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS FISICOMATEMÁTICAS

P R E S E N T A :

OMAR ALEJANDRO ÁLVAREZ GONZAGA

DIRECTOR

DR. JUAN IGNACIO RODRÍGUEZ HERNÁNDEZ



MÉXICO, CIUDAD DE MÉXICO, JULIO 2020

A toda persona en busca de un sueño...

Agradecimientos

Agradezco principalmente a mis padres Ada y Francisco, a mis hermanas Michelle y Andrea, y a toda mi familia por siempre estar y haberme brindado su amor y apoyo incondicional en esta gran travesía que inició en la licenciatura. A Paola, mi compañera de vida, por amarme tanto y darme aliento en todo momento. Agradezco al Dr. Juan Ignacio por permitirme estar en su equipo de trabajo y darme su confianza para realizar este trabajo. Al Dr. Fray de Landa, por darme la oportunidad de iniciar mi trayectoria como investigador. Agradezco a ambos por brindarme todo su apoyo.

A mis amigos y compañeros de laboratorio Daniel, Emiliano, Karina, Joel, Ulises y Daniel Eduardo, que nos hemos apoyado y aconsejado a lo largo de toda la maestría. A mis amigos Lizette, Sheila, Jazmín, Venny, Ivonné, Fernando, Fede, Nestor, Luz, Sergio, Mariano, Samuel, Daniel, Emilio y a todos mis amigos que me han acompañado y aconsejado, tanto en lo académico como en la vida.

Agradezco al Instituto Politécnico Nacional y a la Escuela Superior de Física y Matemáticas por permitirme ser parte de su comunidad. Al CONACyT, por apoyarme con la beca, sin la cual no habría logrado cursar el posgrado. Al Dr. Jochen Autschbach y a la Universidad de Buffalo por permitirnos usar sus recursos.

Y sobre todo, agradezco a Dios por permitirme llegar hasta aquí.

Resumen

En este trabajo, se presenta un estudio teórico, a partir de la teoría del funcional de la densidad (DFT), de las propiedades estructurales y electrónicas del disulfuro de molibdeno en bulto (2H) y de la monocapa de disulfuro de molibdeno puro, con vacancias de molibdeno y dopado sustitucionalmente con zinc, éstos dos últimos en una proporción 1:15 con respecto al molibdeno. Además, se presentan las propiedades de absorción de hidrógeno de la monocapa de disulfuro de molibdeno puro, con vacancias de molibdeno y dopado sustitucionalmente con zinc. Los cálculos se llevaron a cabo con una base triple- ζ polarizada (TZP), una aproximación relativista de orden cero escalar (scalar ZORA), un potencial de correlación e intercambio de gradiente generalizado Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) y con dispersión de Grimme (D3).

La optimización con dispersión de Grimme presenta los mejores resultados para el MoS_2 en bulto y la monocapa de MoS_2 pura, con errores porcentuales en sus distancias por debajo del 0.3%. En el MoS_2 en bulto, se predice la existencia de enlaces S-S de interacción débil entre las monocapas. Para la monocapa de MoS_2 con dispersión de Grimme, se logró obtener una banda prohibida directa de 1.85 eV, con un error porcentual de 0.08%. Para los sistemas con vacancias y dopado con zinc, se obtiene una banda prohibida indirecta de 0.18 eV y 0.16 eV, respectivamente, con estados en la zona de banda prohibida cercanos al máximo de la banda de valencia. En el caso del sistema con vacancias, se presentan enlaces S-S en la zona de la vacancia, de interacción débil. En el sistema dopado, se generaron enlaces Zn-S con un 18.44% de la energía de enlace de un molibdeno del sistema puro, por lo que está débilmente enlazada. En los sistemas puro, con vacancias de molibdeno y dopado con zinc, en

presencia de hidrógeno, se generaron enlaces S-H covalentes, con distancias de 1.411 Å, 1.368 Å y 1.367 Å, respectivamente.

Abstract

In this work, it's presented a theoretical study about the structural and electronic properties of bulk molybdenum disulfide (2H) and its pure, with molybdenum vacancies and substitutionally Zn-doped monolayer, these two latter in a ratio of 1:15 with respect to molybdenum. In addition, the hydrogen absorption properties of the pure, with molybdenum vacancies and substitutionally Zn-doped is presented. The calculations were carried out with a triple- ζ polarized base (TZP), a scalar zero order relativistic approximation (scalar ZORA), a generalized gradient exchange-correlation Perdew-Burke-Ernzerhof potential (GGA-PBE) and with Grimme dispersion (D3).

Grimme's dispersion optimization presents the best results for bulk MoS₂ and pure MoS₂ monolayer, with percentage errors in their distances below 0.3 %. In bulk MoS₂, the existence of S-S bonds of weak interaction between the monolayers is predicted. For the MoS₂ monolayer with Grimme's dispersion, it's obtained a indirect band gap of 1.85 eV with 0.08 % percentage error. For molybdenum-vacancies and Zn-doped systems, an indirect band gap of 0.18 eV and 0.16 eV, respectively, is obtained, with states in the band gap zone close to the maximum of the valence band. In the case of the system with vacancies, the vacancy zone presents S-S bonds with weak interaction. The doped system presents Zn-S bonds with 18.44 % of the binding energy of a pure system's molybdenum, so it is weakly bound. In pure, molybdenum-vacancies and Zn-doped hydrogen systems were presented covalent S-H bonds with distances of 1,411 Å, 1,368 Å and 1,367 Å, respectively.

Índice general

Agradecimientos	II
Resumen	III
Abstract	V
1. Introducción	1
2. Marco Teórico	5
2.1. Ecuación de Schrödinger de un Sistema Molecular	5
2.1.1. Ecuación de Schrödinger	5
2.1.2. Sistema Molecular	6
2.1.3. Aproximación de Born-Oppenheimer	8
2.1.4. Sistemas Periódicos	10
2.2. Teoría del funcional de la densidad	14
2.2.1. Determinante de Slater	14
2.2.2. Ecuaciones de Kohn-Sham	16
2.2.3. Ecuaciones de Kohn-Sham-Roothaan	22
2.2.4. Método de campo autoconsistente	24
2.2.5. Bases	26
2.2.6. Aproximación Regulada de Orden Cero (ZORA)	27
2.2.7. Teoría del funcional de la densidad para sistemas periódicos	30
2.3. Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas (QTAIM)	31

3. Resultados y Análisis	35
3.1. Sistemas sin hidrógeno	35
3.1.1. Propiedades estructurales	36
3.1.2. Estructuras de Bandas y densidad de estados	42
3.1.3. Análisis de Bader	50
3.2. Sistemas con Hidrógeno	57
3.2.1. Propiedades estructurales	58
3.2.2. Análisis de Bader	62
3.3. Energía de enlace	68
4. Conclusiones	70
4.1. Sistemas sin hidrógeno	70
4.2. Sistemas con hidrógeno	72
4.3. Energía de enlace	73

Índice de figuras

1.1. Energías en el mundo [1].	2
1.2. Tipos de estructura del MoS ₂ [2].	4
3.1. Geometría optimizada del MoS ₂ en bulto. La imagen corresponde a una sección de 4x4x1 celdas unitarias.	37
3.2. Geometría optimizada de la monocapa de MoS ₂ . La imagen corresponde a una sección de 4x4 celdas unitarias.	38
3.3. Geometría optimizada de la celda unitaria de la monocapa de MoS ₂ con vacancias de molibdeno.	40
3.4. Geometría optimizada de la celda unitaria de la monocapa de MoS ₂ dopada con zinc.	41
3.5. Estructuras de bandas y densidad de estados del MoS ₂ en bulto, las cuales se corresponden por columnas de acuerdo con los detalles computacionales utilizados en la optimización de la geometría: (b) y (e) para F. PBE, (c) y (f) para R. PBE y (d) y (g) para R. PBE-D3. En (a) se muestra la zona de Brillouin.	43
3.6. Estructuras de bandas y densidad de estados de la monocapa de MoS ₂ pura, las cuales se corresponden por columnas de acuerdo con los detalles computacionales utilizados en la optimización de la geometría: (b) y (e) para F. PBE, (c) y (f) para R. PBE y (d) y (g) para R. PBE-D3. En (a) se muestra la zona de Brillouin.	45

3.7. Estructuras de bandas y densidad de estados de la monocapa de MoS ₂ con vacancias de molibdeno, las cuales se corresponden por columnas de acuerdo con los detalles computacionales utilizados en la optimización de la geometría: (b), (e) y (h) para F. PBE, (c), (f) e (i) para R. PBE y (d), (g) y (j) para R. PBE-D3. En (e), (f) y (g) se muestran un acercamiento de (b), (c) y (d) en el intervalo [0, 1.2] eV, respectivamente, y en (a) se muestra la zona de Brillouin.	47
3.8. Estructuras de bandas y densidad de estados de la monocapa de MoS ₂ dopada con zinc, las cuales se corresponden por columnas de acuerdo con los detalles computacionales utilizados en la optimización de la geometría: (d), (g) y (j) para F. PBE, (e), (h) e (k) para R. PBE y (f), (i) y (l) para R. PBE-D3. En (g), (h) e (i) se muestran un acercamiento de (d), (e) y (f) en el intervalo [0, 1.2] eV, respectivamente. En (a), (b) y (c) se muestran las correspondientes zonas de Brillouin.	49
3.9. Grafo molecular del MoS ₂ en bulto. Los puntos en rojo, verde y azul claro representan los puntos críticos de enlace, anillo y caja, respectivamente. Las líneas representan las trayectorias de enlace.	52
3.10. Cargas parciales del MoS ₂ en bulto. Los colores de los átomos se corresponden con la escala de la derecha.	52
3.11. Grafo molecular de la monocapa de MoS ₂ pura. Los puntos en rojo, verde y azul claro representan los puntos críticos de enlace, anillo y caja, respectivamente. Las líneas representan las trayectorias de enlace.	53
3.12. Cargas parciales de la monocapa del MoS ₂ . Los colores de los átomos se corresponden con la escala de la derecha.	54
3.13. Grafo molecular de la monocapa de MoS ₂ con vacancia de molibdeno. Los puntos en rojo, verde y azul claro representan los puntos críticos de enlace, anillo y caja, respectivamente. Las líneas representan las trayectorias de enlace.	55
3.14. Cargas parciales de la monocapa del MoS ₂ con vacancias de molibdeno. Los colores de los átomos se corresponden con la escala de la derecha.	55

3.15. Grafo molecular de la monocapa de MoS ₂ dopada con zinc. Los puntos en rojo, verde y azul claro representan los puntos críticos de enlace, anillo y caja, respectivamente. Las líneas representan las trayectorias de enlace.	57
3.16. Cargas parciales de la monocapa del MoS ₂ dopada con zinc. Los colores de los átomos se corresponden con la escala de la derecha.	57
3.17. Geometría optimizada de la monocapa de MoS ₂ pura, con un átomo de hidrógeno.	60
3.18. Geometría optimizada del MoS ₂ con vacancias de molibdeno, con un átomo de hidrógeno.	61
3.19. Geometría optimizada del MoS ₂ dopado con zinc, con un átomo de hidrógeno.	62
3.20. Grafo molecular de la monocapa del MoS ₂ pura, con un átomo de hidrógeno. Los puntos en rojo, verde y azul claro representan los puntos críticos de enlace, anillo y caja, respectivamente. Las líneas representan las trayectorias de enlace.	64
3.21. Cargas parciales de la monocapa del MoS ₂ pura, con un átomo de hidrógeno. Los colores de los átomos se corresponden con la escala de la derecha.	65
3.22. Grafo molecular de la monocapa del MoS ₂ con una vacante de Mo, con un átomo de hidrógeno. Los puntos en rojo, verde y azul claro representan los puntos críticos de enlace, anillo y caja, respectivamente. Las líneas representan las trayectorias de enlace.	66
3.23. Cargas parciales de la monocapa del MoS ₂ con vacancias de molibdeno, con un átomo de hidrógeno. Los colores de los átomos se corresponden con la escala de la derecha.	66
3.24. Grafo molecular de la monocapa del MoS ₂ dopada con zinc, con un átomo de hidrógeno. Los puntos en rojo, verde y azul claro representan los puntos críticos de enlace, anillo y caja, respectivamente. Las líneas representan las trayectorias de enlace.	67
3.25. Cargas parciales de la monocapa del MoS ₂ dopada con zinc, con un átomo de hidrógeno. Los colores de los átomos se corresponden con la escala de la derecha.	68

Índice de tablas

2.1. Clasificación de puntos críticos	32
2.2. Criterio de la densidad de energía electrónica.	34
3.1. Valores experimentales, calculados y los obtenidos de las geometrías optimizadas en este trabajo, de las distancias presentadas para la celda unitaria del MoS ₂ en bulto. Entre paréntesis, lo errores porcentuales respecto a los valores experimentales.	36
3.2. Valores experimentales, calculados y los obtenidos de las geometrías optimizadas en este trabajo, de las distancias presentadas para la celda unitaria de la monocapa de MoS ₂ . Entre paréntesis, lo errores porcentuales respecto a los valores experimentales presentados.	38
3.3. Valores del parámetro de red y del promedio de las distancias de las geometrías optimizadas para la celda unitaria de la monocapa de MoS ₂ con vacancias de molibdeno. Delante de los valores, entre paréntesis, el porcentaje de variación con respecto a los valores experimentales presentados en la tabla 3.2, donde los signos representan valores por encima o por debajo del valor experimental.	39
3.4. Valores del parámetro de red y del promedio de las distancias de las geometrías optimizadas para la celda unitaria de la monocapa de MoS ₂ dopada con zinc. Delante de los valores, entre paréntesis, el porcentaje de variación con respecto a los valores experimentales presentados en la tabla 3.2, donde los signos representan valores por encima o por debajo del valor experimental.	40

3.5. Valores promedio de la densidad electrónica, laplaciano de la densidad electrónica, y las densidades de las energías electrónicas, relacionados con los grafos moleculares QTAIM mostrados en las figuras 3.9, 3.11, 3.13 y 3.15. Todas las unidades están en u.a., excepto para las distancias de enlace, reportadas en Å.	50
3.6. Valores promedio de las cargas parciales del MoS ₂ en bulto y de la monocapa de MoS ₂ pura, con vacancia y dopada con zinc.	51
3.7. Valores del parámetro de red y del promedio de las distancias de las geometrías optimizadas para la celda unitaria de los sistemas basados en la monocapa de MoS ₂ con hidrógeno. Delante de los valores, entre paréntesis, el porcentaje de variación con respecto a los valores experimentales para la monocapa de MoS ₂ pura (ver tabla 3.2), donde los signos representan valores por encima o por debajo del valor experimental.	59
3.8. Valores promedio de la densidad electrónica, laplaciano de la densidad electrónica, y las densidades de las energías electrónicas, relacionados con los grafos moleculares QTAIM mostrados en las figuras 3.20, 3.22 y 3.24. Todas las unidades están en u.a., excepto para las distancias de enlace, reportadas en Å.	63
3.9. Valores promedio de las cargas parciales de los sistemas basados en la monocapa de MoS ₂ con hidrógeno.	63
3.10. Energías de enlace de los sistemas basados en la monocapa de MoS ₂ , con y sin hidrógeno. También se presenta la diferencia de energía de cada sistema, obteniendo la energía de enlace entre cada uno de éstos con el hidrógeno.	68

Capítulo 1

Introducción

El sector energético es uno de los pilares de nuestra sociedad y está apoyado principalmente en los combustibles fósiles, los cuales nos ofrecen una gran capacidad energética, a tal punto que es gracias a eso que nuestra sociedad se ha podido desarrollar de la manera en que lo ha hecho. Es difícil imaginar un mundo que no tenga el estilo y el ritmo de vida que hemos logrado alcanzar debido a estos grandes derivados del petróleo. Sin embargo, son altamente contaminantes y no son renovables. Así, se han buscado fuentes alternas de energía renovables, que sean amigables con el ambiente y que puedan ir desplazando el uso de los combustibles fósiles, y es en éste último que se ha encontrado la más ardua tarea al no haber hasta el momento un candidato idóneo que pueda suplir a los combustibles fósiles. Ni siquiera tomando en cuenta a todas las fuentes alternas de energía juntas. Es por ésto que actualmente mucho de los recursos se invierten en la investigación y desarrollo de fuentes alternas de energía.

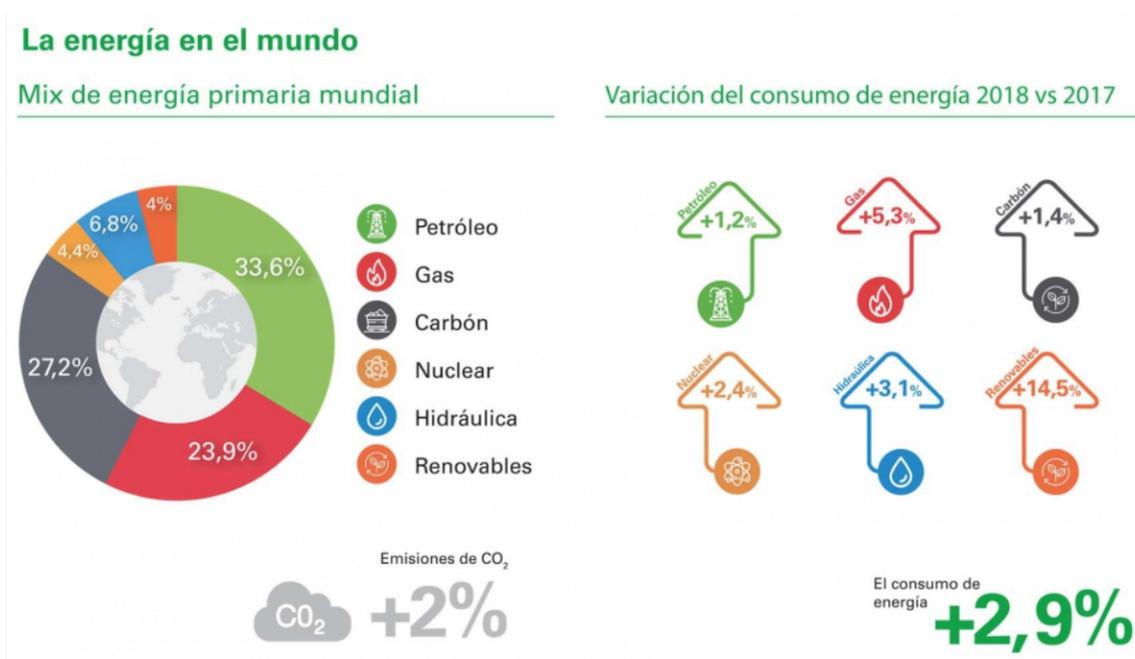


Figura 1.1: Energías en el mundo [1].

Entre dichas fuentes se ha puesto mucha atención en el hidrógeno (H_2), ya que se puede extraer mucha energía de esta molécula por unidad de masa. Además, tiene la ventaja de que el residuo tras su combustión es agua [3]. No obstante, uno de los problemas que surge entorno a el hidrógeno es su producción. Aunque en la naturaleza se presenta en algunos tipos de metabolismo anaeróbico y es generado por muchos microorganismos [4], la cantidad producida por este medio es insuficiente. Por otro lado, en el sector industrial, la manera más usual de producción de hidrógeno es a partir de hidrocarburos. Sin embargo, suele ser usado en el mismo proceso de producción y se generan los residuos contaminantes propios de la combustión de hidrocarburos [5]. Es así que entre las distintas opciones surgen una que se apoya en un compuesto abundante en el entorno: el agua, apoyada de la electrólisis, la cual lo separa en sus componentes al reaccionar en la superficie del cátodo en una celda electrolítica por medio de la electricidad.

El reto principal con este método está relacionado con la energía requerida para separar el agua en sus componentes, que tiene como cota mínima 1.23 eV [6] y aumenta

en función del diseño de la celda electrolítica, la composición del electrolito, de los electrodos, entre otros factores [7]. Entre los elementos que ayudan a llevar a cabo la reacción es considerar el uso de un catalizador, que puede ser el material del que está hecho el cátodo o tan solo como recubrimiento superficial de éste. El platino es el mejor catalizador encontrado hasta el momento para dicha finalidad [6], mostrando como inconveniente su escasés y la dificultad para obtenerlo, reflejándose en su costo. Es así que se han buscado materiales más asequibles y que puedan cumplir una adecuada capacidad catalizadora.

Entre estos materiales catalizadores más económicos ha surgido el disulfuro de molibdeno (MoS_2), el cual es un compuesto de estructura cristalina que pertenece a los dicalcogenuros de metal de transición. Su estructura atómica consiste en láminas de átomos de molibdeno contenidos entre láminas de átomos de azufre. Las uniones Mo-S son fuertes, pero la interacción entre átomos de azufre entre las capas superiores e inferiores de un conjunto de tres láminas es débil, lo que produce un efecto de fácil deslizamiento a la vez que planos de exfoliación. Se da de manera natural en la molibdenita en dos tipos de estructura: hexagonal (2H) y romboédrica (3R) (ver figura 1.2). La molibdenita se produce en depósitos minerales hidrotermales de alta temperatura [8]. Además de las estructuras 2H y 3R, las cuales tienen un comportamiento semiconductor, se ha sintetizado un tercer tipo de estructura octaédrica (1T), de comportamiento metálico pero de baja estabilidad [9] (ver figura 1.2).

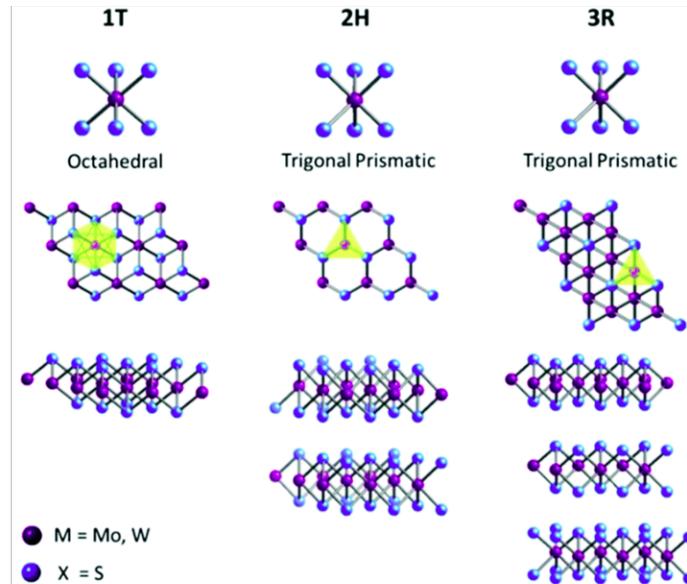


Figura 1.2: Tipos de estructura del MoS₂ [2].

Este material ha presentado buenos resultados pero tiene como limitante la zona en la que presenta esta actividad; suele estar en los bordes de su superficie, mostrando la parte basal inactiva. Entre los métodos que han mostrado generar una mejora frente a este obstáculo es el dopado, ya sea sustitucional, intersticial o de adsorción, con diferentes elementos (cobalto, manganeso, zinc) [10].

En este trabajo, se presenta un estudio teórico, a partir de la teoría del funcional de la densidad (DFT por sus siglas en inglés), de las propiedades estructurales, electrónicas del disulfuro de molibdeno en bulto (2H) y de la monocapa de disulfuro de molibdeno puro, con vacancias de molibdeno, en una proporción 1:15 con respecto al molibdeno, y dopado sustitucionalmente con zinc, en una proporción 1:15 con respecto al molibdeno. Además, se presentan las propiedades de absorción de hidrógeno de la monocapa de disulfuro de molibdeno puro, con vacancias de molibdeno y dopado sustitucionalmente con zinc.

Capítulo 2

Marco Teórico

2.1. Ecuación de Schrödinger de un Sistema Molecular

2.1.1. Ecuación de Schrödinger

Para el estudio de sistemas atómicos y moleculares, se hace uso de la mecánica cuántica. Esta herramienta tiene por pilar fundamental la ecuación de Schrödinger, que en el caso para una partícula, la expresión está dada por la ecuación 2.1,

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r}, t), \quad (2.1)$$

donde \hat{H} es el operador hamiltoniano, que describe la dinámica del sistema, y $\Psi(\vec{r}, t)$ es la función de onda del sistema, solución de la ecuación. Es por medio de $\Psi(\vec{r}, t)$ que podemos obtener toda la información del sistema, y cuyo significado físico está determinado por su módulo al cuadrado, $|\Psi(\vec{r}, t)|^2$, el cual es una densidad de probabilidad y $|\Psi(\vec{r}, t)|^2 d\vec{r}$ es la probabilidad de encontrar a la partícula en una región del espacio de volumen $d\vec{r}$ alrededor del punto \vec{r} y en determinado tiempo t [11].

A su vez, el Hamiltoniano está compuesto por dos operadores, el operador de energía

cinética, $-\frac{\hbar^2}{2m}\hat{\nabla}^2$, y el operador de energía potencial, $\hat{V}(\vec{r}, t)$,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\hat{\nabla}^2 + \hat{V}(\vec{r}, t); \quad \hat{\nabla}^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$

La manera en la que se dan las interacciones con la partícula está descrita por el operador de energía potencial, $\hat{V}(\vec{r}, t)$. Si \hat{V} no depende del tiempo, entonces, proponiendo $\Psi(\vec{r}, t) = \Psi(\vec{r})f(t)$, se llega a [11],

$$\Psi(\vec{r}, t) = e^{-i\frac{Et}{\hbar}}\Psi(\vec{r}), \quad (2.2)$$

y se obtiene la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para una partícula,

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}), \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\hat{\nabla}^2 + \hat{V}, \quad (2.3)$$

donde E es una constante que representa la energía total del sistema. La función de onda del sistema como tal corresponde a la ecuación 2.2, pero ya que \hat{V} no depende del tiempo, 2.1 puede ser reducida a 2.3. Además, $|\Psi(\vec{r}, t)|^2 = |\Psi(\vec{r})|^2$ cuando $\Psi(\vec{r}, t)$ está dada por 2.2, por lo que $\Psi(\vec{r})$ tiene la misma interpretación que $\Psi(\vec{r}, t)$ y, por lo tanto, también podemos obtener de él toda la información del sistema [11].

2.1.2. Sistema Molecular

Si $\hat{V}(\vec{r})$ en 2.3 corresponde a la energía potencial de un átomo hidrogenoide,

$$\hat{V}(\vec{r}) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r},$$

donde el núcleo es una partícula externa que ejerce una fuerza sobre la partícula del sistema, entonces se tiene la siguiente expresión para la ecuación 2.3 [11],

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (2.4)$$

Para un manejo más práctico del hamiltoniano en 2.4 y de la función de onda del sistema, busquemos un reescalamiento $\vec{r}' = \lambda\vec{r}$ [11], de manera que,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = \varepsilon \left\{ -\frac{\nabla_{\vec{r}'}^2}{2} - \frac{Z}{r'} \right\}.$$

Desarrollando, con a_0 como el radio de Bohr y E_0 la energía del estado base del hidrógeno, se llegan a los valores,

$$\lambda = \frac{me^2}{4\pi\epsilon_0\hbar^2} = \frac{1}{a_0} \quad y \quad \varepsilon = \frac{me^4}{(4\pi\epsilon_0\hbar)^2} = -2E_0.$$

Así, se llega a una nueva expresión para 2.4,

$$\hat{H}'\Psi(\vec{r}') = E'\Psi(\vec{r}'), \quad \hat{H}' = -\frac{\nabla_{\vec{r}'}^2}{2} - \frac{Z}{r'}, \quad (2.5)$$

donde \hat{H}' se define como el hamiltoniano reducido y $E' = \frac{E}{\varepsilon}$. En la ecuación 2.5, r' está reescalada en unidades de a_0 , el radio de Bohr, y E' está reescalada en unidades de $\varepsilon = -2E_0$, cantidad también conocida como Hartree. Éstas y todas las unidades derivadas de este reescalamiento se conocen como unidades atómicas. A partir de aquí, se usarán unidades atómicas y se omitirán las comillas en las ecuaciones, salvo se exprese lo contrario.

Al pasar de un sistema atómico hidrogenoide en la ecuación 2.5, el cual contiene un electrón y un núcleo de carga Z , a un sistema molecular con N electrones y M núcleos de carga Z_A ($A = 1, \dots, M$), el Hamiltoniano en unidades atómicas se escribe de la

siguiente manera [11],

$$\hat{H} = -\sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{2M_A} - \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}_i|} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|}. \quad (2.6)$$

Los términos en 2.6, en el orden presentados, son: la energía cinética nuclear, la energía cinética electrónica, los potenciales coulombianos de interacción entre los electrones y los núcleos, entre los electrones y entre los núcleos. R_A y r_i son los vectores de posición del A-ésimo núcleo y del i-ésimo electrón, respectivamente.

2.1.3. Aproximación de Born-Oppenheimer

Como primera aproximación, al tener que en un átomo hidrogenoide la masa del núcleo es al menos unas 2000 veces mayor que la masa del electrón, y de acuerdo con la preservación del momento, la relación entre las velocidades del electrón y del núcleo conservan una proporción inversa. Luego la velocidad del núcleo con respecto a la del electrón es muy pequeña, por lo que se le puede considerar que está estático con respecto al electrón. De igual manera, en el sistema molecular esta relación es similar. Esto implica que en 2.6, el término de la energía cinética nuclear es despreciable y la energía del potencial de interacción nuclear se puede tomar como una constante, lo que es equivalente a considerar que los núcleos están fijos en el espacio [12],

$$\sum_{A=1}^M \frac{-\nabla_A^2}{2} \approx 0, \quad \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \approx E_{NN}.$$

Dicha aproximación es conocida como la aproximación de Born-Oppenheimer. Luego, la ecuación análoga a 2.5 para el Hamiltoniano molecular de 2.6 bajo la aproximación Born-Oppenheimer es,

$$\begin{aligned}
\hat{H}^{mol}\Psi^{mol}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) &= E^{mol}\Psi^{mol}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M), \\
\hat{H}^{mol} &\equiv -\sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}_i|} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + E_{NN}.
\end{aligned} \tag{2.7}$$

De todos los términos en la ecuación 2.7, sólo el correspondiente a E_{NN} no contiene términos electrónicos, por lo que para tener un Hamiltoniano electrónico definimos $\hat{H}^{elec} \equiv \hat{H}^{mol} - E_{NN}$, es decir,

$$\begin{aligned}
\hat{H}^{elec}\Psi^{elec}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) &= E^{elec}\Psi^{elec}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M), \\
\hat{H}^{elec} &\equiv -\sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}_i|} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|},
\end{aligned} \tag{2.8}$$

en el que el potencial de la interacción núcleo-electrón es un potencial externo. Nótese que al ser E_{NN} una constante, la función de onda del sistema molecular en 2.7 se escribe, en términos de la función de onda de 2.8 [12],

$$\Psi^{mol}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) = \Psi^{elec}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M)\Psi^{nucleo}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M), \tag{2.9}$$

donde $\Psi^{nucleo}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M)$ sólo depende de los parámetros \vec{R}_A . Debido a que el sistema en 2.8 es electrónico, es necesario incluir el espín de cada electrón sólomente en la función de onda, como primera aproximación. Para tomar en cuenta el momento angular intrínseco del electrón, se añade el espín electrónico como una coordenada más de cada uno de ellos [11]. Denotando a la coordenada del espín como m_s y a la coordenada generalizada del electrón i , $i = 1, \dots, N$, como $\bar{x}_i \equiv (\vec{r}_i, m_{s_i})$, la función de onda en la ecuación 2.8 queda expresada de la siguiente manera (depende también de las coordenadas de los núcleos paraméricamente),

$$\Psi^{elec} = \Psi^{elec}(\bar{x}_1, \dots, \bar{x}_N; \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) = \Psi^{elec}(\bar{x}_1, \dots, \bar{x}_N). \quad (2.10)$$

Una vez dadas las posiciones nucleares, se resuelve 2.8 para obtener la función de onda 2.10 y, por lo tanto, toda la información del sistema.

2.1.4. Sistemas Periódicos

Un sistema periódico se puede describir mediante la repetición infinita de unidades estructurales idénticas en el espacio. Está compuesto por una red, que es una serie de puntos en el espacio relacionados entre sí mediante tres vectores base de traslación \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} [13],

$$\vec{r}' = \vec{r} + \vec{T} = \vec{r} + n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}; \quad n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}, \quad (2.11)$$

con \vec{T} definido como un vector de traslación en general, y una base, que es un grupo de M átomos dispuestos idénticamente en posiciones de equilibrio $\vec{r}_A = x_A\vec{a} + y_A\vec{b} + z_A\vec{c}$, $A = 1, \dots, M$ y $0 \leq x_A, y_A, z_A \leq 1$, con respecto a cada punto de la red [13]. Se define la celda primitiva de la red como el volumen más pequeño, el cual contiene un solo punto de la red, de manera que llenará todo el espacio por medio de todas las posibles operaciones de traslación definidas por 2.11. Comúnmente, la celda se toma como el paralelepípedo formado por los vectores base de traslación. Las magnitudes de los lados de la celda primitiva, $|\vec{a}|$, $|\vec{b}|$ y $|\vec{c}|$, son los llamados parámetros de red del sistema periódico y $V_{real} = |\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}|$ es el volumen de la celda [13]. Como consecuencia de la periodicidad del sistema, es en esta celda donde se puede obtener toda la información del sistema.

Debido a la repetición periódica de los átomos de la base en cada celda del sistema, se tiene como consecuencia que las interacciones entre núcleos es periódica, por lo que

el potencial que describe estas interacciones contendrá dicha periodicidad. Definiendo a dicho potencial periódico como $V(\vec{r})$, éste puede ser expresado como una serie de Fourier [14],

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}; \quad V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{T}). \quad (2.12)$$

Las expresiones en 2.12 tienen como implicación,

$$\sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot(\vec{r}+\vec{T})} = \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \implies \vec{G} \cdot \vec{T} = 2\pi l.$$

Por lo que el vector \vec{G} también está en función de tres vectores base del espacio recíproco, \vec{A} , \vec{B} y \vec{C} ,

$$\vec{G} = m_1 \vec{A} + m_2 \vec{B} + m_3 \vec{C}, \quad m_1, m_2, m_3 \in \mathbb{Z}, \quad (2.13)$$

tal que se cumplen las siguientes relaciones entre los vectores base del espacio real y los vectores base del espacio recíproco [13],

$$\begin{aligned} \vec{a} \cdot \vec{A} &= 2\pi; & \vec{b} \cdot \vec{A} &= 0; & \vec{c} \cdot \vec{A} &= 0; \\ \vec{a} \cdot \vec{B} &= 0; & \vec{b} \cdot \vec{B} &= 2\pi; & \vec{c} \cdot \vec{B} &= 0; \\ \vec{a} \cdot \vec{C} &= 0; & \vec{b} \cdot \vec{C} &= 0; & \vec{c} \cdot \vec{C} &= 2\pi. \end{aligned}$$

Luego, estos vectores están definidos a partir de los vectores base del espacio real [13],

$$\vec{A} = 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}}, \quad \vec{B} = 2\pi \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}}, \quad \vec{C} = 2\pi \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}}. \quad (2.14)$$

Es decir, a la red del espacio real le corresponde una red en el espacio recíproco definida por sus vectores base de traslación \vec{A} , \vec{B} y \vec{C} . Al igual que la red del espacio real, la red del espacio recíproco tiene una celda primitiva de volumen $V_{reciproco} = |\vec{A} \cdot \vec{B} \times \vec{C}|$. A esta celda del espacio recíproco se le denomina la primera zona de Brillouin y en ella está contenida toda la información que se puede obtener de la red recíproca [14].

Para la resolución del sistema 2.3 con $V(\vec{r})$ como el potencial periódico de 2.12, se plantea una aproximación de campo medio, y ya que el potencial $V(\vec{r})$ contiene la dinámica particular de cada sistema, la periodicidad de 2.12 se verá reflejada en la solución de la ecuación para una partícula 2.3, $\Psi(\vec{r})$. Luego, también puede ser expresado como una serie de Fourier. Para generar un adecuado conjunto de funciones base, se escogen ondas planas $\chi(\vec{r}) = e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$ y se hacen uso de las condiciones de frontera de Born-von Karman [14],

$$\begin{aligned}\chi(\vec{r} + N_1 \vec{a}) = \chi(\vec{r}) &\implies e^{iN_1 \vec{k} \cdot \vec{a}} = 1, \\ \chi(\vec{r} + N_2 \vec{b}) = \chi(\vec{r}) &\implies e^{iN_2 \vec{k} \cdot \vec{b}} = 1, \\ \chi(\vec{r} + N_3 \vec{c}) = \chi(\vec{r}) &\implies e^{iN_3 \vec{k} \cdot \vec{c}} = 1,\end{aligned}$$

donde N_1 , N_2 y N_3 son el número de celdas primitivas en las direcciones de \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} , respectivamente, y $N_p = N_1 N_2 N_3$ es el total de celdas primitivas en el sistema. De aquí se desprenden, de manera análoga a 2.13, la forma de los vectores \vec{k} ,

$$\vec{k} = \sum_{i=1}^3 \frac{m_i}{N_i} \vec{A}_i, \quad (2.15)$$

Se puede demostrar que cada uno de estos vectores \vec{k} representan los posibles estados a los que puede acceder el electrón en el sistema [14]. El estado \vec{k} ocupa en el espacio recíproco un volumen $V_{estado} = |\vec{A} \cdot \vec{B} \times \vec{C}|/N = V_{reciproco}/N$. Es decir, la primera zona de Brillouin contiene N estados [14].

Es así que a partir de 2.15 se plantea la función de onda monoeléctronica,

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}. \quad (2.16)$$

Por lo que la ecuación de Schrödinger 2.3 en unidades atómicas queda expresada, en términos de 2.12 y 2.16,

$$\left\{ -\frac{\hat{\nabla}^2}{2} + \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \right\} \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = E \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}, \quad (2.17)$$

donde ahora los coeficientes C_k son las incógnitas a determinar. La ecuación 2.17 se puede reordenar distribuyendo 2.16 y cambiando el índice \vec{k} a $\vec{k} - \vec{G}$, para obtener con respecto a cada \vec{k} ,

$$\sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \left\{ \left(\frac{k^2}{2} - E \right) C_{\vec{k}} + \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}} \right\} = 0 \implies \left(\frac{k^2}{2} - E \right) C_{\vec{k}} + \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}} = 0.$$

Expresando $\vec{k} = \vec{q} - \vec{G}'$, donde \vec{q} está en la primera zona de Brillouin y \vec{G}' es un vector de la red recíproca,

$$\left(\frac{(\vec{q} - \vec{G}')^2}{2} - E \right) C_{\vec{q}-\vec{G}'} + \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} C_{\vec{q}-\vec{G}'-\vec{G}} = 0; \quad \vec{q} = \sum_{i=1}^3 \frac{m_i}{N_i} \vec{A}_i, \quad m_i \leq N_i.$$

Reescribiendo $\vec{G}'' \rightarrow \vec{G} + \vec{G}'$ y definiendo $V_{\vec{G}''-\vec{G}'} = V_0 \equiv 0$ y $E_{\vec{q}-\vec{G}'}^0 \equiv \frac{(\vec{q}-\vec{G}')^2}{2}$ se obtiene finalmente,

$$\left(E_{\vec{q}-\vec{G}'}^0 - E \right) C_{\vec{q}-\vec{G}'} + \sum_{\vec{G}'' \neq \vec{G}'} V_{\vec{G}''-\vec{G}'} C_{\vec{q}-\vec{G}''} = 0. \quad (2.18)$$

La expresión 2.18 define un sistema de ecuaciones para cada vector \vec{q} en la zona de Brillouin [15]. Para cada uno de los vectores de traslación en el espacio recíproco, \vec{G}' , en 2.18, se tiene una banda de energía [14]. Si expresamos la función de onda 2.16 en términos del vector \vec{q} , puede reescribirse como el producto de una onda plana por una función que contiene la periodicidad del sistema,

$$\begin{aligned}\Psi(\vec{q}, \vec{r}) &= \sum_{\vec{G}'} C_{\vec{q}-\vec{G}'} e^{i(\vec{q}-\vec{G}') \cdot \vec{r}} = e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \sum_{\vec{G}'} C_{\vec{q}-\vec{G}'} e^{-i\vec{G}' \cdot \vec{r}} = e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} u_q(\vec{r}); \\ u_q(\vec{r}) &= \sum_{\vec{G}'} C_{\vec{q}-\vec{G}'} e^{-i\vec{G}' \cdot \vec{r}}.\end{aligned}\tag{2.19}$$

Esto puede comprobarse si aplicamos una operación de traslación en $u_q(\vec{r})$,

$$u_q(\vec{r} + \vec{T}) = \sum_{\vec{G}'} C_{\vec{q}-\vec{G}'} e^{-i\vec{G}' \cdot (\vec{r} + \vec{T})} = e^{-i\vec{G}' \cdot \vec{T}} \sum_{\vec{G}'} C_{\vec{q}-\vec{G}'} e^{-i\vec{G}' \cdot \vec{r}} = \sum_{\vec{G}'} C_{\vec{q}-\vec{G}'} e^{-i\vec{G}' \cdot \vec{r}} = u_q(\vec{r}).$$

El resultado 2.19 es conocido como el teorema de Bloch: el eigenestado Ψ de un Hamiltoniano monoeléctrico con un potencial periódico de vector de traslación \vec{T} puede ser expresado como una onda plana modulada por una función con la periodicidad de la red [14].

2.2. Teoría del funcional de la densidad

Dada la importancia del sistema de electrones no interactuantes para la resolución de 2.8, se expone brevemente la definición del determinante de Slater.

2.2.1. Determinante de Slater

En un sistema de N electrones no interactuantes, la función de onda está definida a partir del determinante de Slater [11],

$$\Psi_{DS}^{elec}(\bar{x}_1, \dots, \bar{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\bar{x}_1) & \psi_2(\bar{x}_1) & \dots & \psi_{N-1}(\bar{x}_1) & \psi_N(\bar{x}_1) \\ \psi_1(\bar{x}_2) & \psi_2(\bar{x}_2) & \dots & \psi_{N-1}(\bar{x}_2) & \psi_N(\bar{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \psi_1(\bar{x}_N) & \psi_2(\bar{x}_N) & \dots & \psi_{N-1}(\bar{x}_N) & \psi_N(\bar{x}_N) \end{vmatrix}, \quad (2.20)$$

donde cada $\psi_i(\bar{x})$, $\bar{x} = (\vec{r}, m_s)$, es una función de onda monoeléctronica perteneciente a un conjunto de N funciones ortonormales $\{\psi_1(\bar{x}), \dots, \psi_N(\bar{x})\}$,

$$\int \psi_i^*(\bar{x})\psi_j(\bar{x})d\bar{x} = \delta_{ij}, \quad i, j = 1, \dots, N.$$

A su vez, cada $\psi_i(\bar{x})$ puede considerarse como el producto de una función espacial, con una función de espín, $\psi_i(\bar{x}) = \phi_i(\vec{r})g_i(m_s)$. Cada $\phi_i(\vec{r})$ pertenece a un conjunto de N funciones espaciales ortonormales $\{\phi(\vec{r})\} \equiv \{\phi_1(\vec{r}), \dots, \phi_N(\vec{r})\}$ y cada $g_i(m_s)$ pertenece al conjunto de funciones ortonormales de espín $\{\alpha(m_s), \beta(m_s)\}$, $m_s = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ [11],

$$\int \phi_i^*(\bar{x})\phi_j(\bar{x})d\bar{x} = \delta_{ij}, \quad i, j = 1, \dots, N; \quad \sum_{m_s=-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} g^*(m_s)g'(m_s) = \begin{cases} 1, & g = g' \\ 0, & g \neq g' \end{cases}.$$

El determinante de Slater es una función antisimétrica normalizada que se anula si dos estados son idénticamente iguales ($\psi_i(\bar{x}) = \psi_j(\bar{x})$, $i \neq j$).

El número N de funciones espaciales se puede reducir si a cada función espacial asociamos las dos funciones de espín por separado:

$$\psi_i(\bar{x}) = \phi_i(\vec{r})\alpha(m_s) \quad \psi_{i+1}(\bar{x}) = \phi_i(\vec{r})\beta(m_s), \quad i \text{ impar.}$$

N se reduce hasta $\frac{N}{2}$ cuando es par y a $\frac{N+1}{2}$ cuando es impar. A estos tipos de

determinantes de Slater se les conoce como restringidos. Cuando N es un número par, de manera que hay dos funciones monoeléctricas por cada función espacial, se le denomina al determinante de Slater restringido de capa cerrada. En el caso de que N es impar, lo que implica que una de las funciones espaciales sólo está asociada a una función de espín, se le denomina restringido de capa abierta [12].

2.2.2. Ecuaciones de Kohn-Sham

Una manera de resolver la ecuación 2.8 es a partir del método de Hartree-Fock [11], en el cual, apoyado de teoremas variacionales, se usa la función de onda de un sistema de electrones no interactuantes 2.20 como función de onda de prueba para obtener una cota superior de la energía base del sistema. Sin embargo, la función de onda prueba depende de $3N$ coordenadas más las coordenadas de espín.

Fue así que Pierre Hohenberg, Walter Kohn y Lu Sham [16, 17], aportaron un nuevo método llamado teoría del funcional de la densidad (DFT), en el que en lugar de obtener las propiedades de la ecuación 2.8 a partir de su función de onda 2.10, se hiciera a partir de su densidad electrónica, $\rho(\vec{r})$, la cual se define matemáticamente como

$$\rho(\vec{r}) = N \sum_{m_{s_1}=-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \cdots \sum_{m_{s_N}=-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \int \cdots \int |\Psi^{elec}(\vec{r}, m_{s_1}, \vec{r}_2, m_{s_2}, \dots, \vec{r}_N, m_{s_N})|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N, \quad (2.21)$$

la cual es una función de únicamente 3 variables $\vec{r} = (x, y, z)$. Para esto, se apoyaron de dos teoremas en las que recae la validez de su método [11].

Primer Teorema

La densidad electrónica del estado fundamental de un sistema electrónico, $\rho_0(\vec{r})$, de-

termina de manera unívoca el potencial externo, V_{ext} , del sistema, excepto por una constante. Luego, todas las propiedades del sistema electrónico en su estado fundamental se obtienen a partir de $\rho_0(\vec{r})$.

Segundo Teorema

Principio variacional: para cualquier densidad $\rho(\vec{r})$ tal que $\int \rho(\vec{r})d\vec{r} = N$ y $\rho(\vec{r}) \geq 0$ para todo \vec{r} en el que esté definido, se tiene que la energía es un funcional de la densidad, $E = E[\rho]$, tal que $E[\rho(\vec{r})] \geq E[\rho_0(\vec{r})]$. Es decir, $\rho_0(\vec{r})$ minimiza la energía del sistema.

Mientras que el primer teorema es una justificación para usar la teoría, el segundo teorema nos dice cómo hacer uso de ella.

De acuerdo con el segundo teorema, los valores esperados de cada uno de los términos en el hamiltoniano de la ecuación 2.8 se expresan como funcionales de la densidad electrónica $\rho(\vec{r})$,

$$E^{elec}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})], \quad (2.22)$$

donde $T[\rho(\vec{r})]$ es el funcional de la energía cinética electrónica, $V_{ext}[\rho(\vec{r})]$ el del potencial de interacción electrón-núcleo y $V_{ee}[\rho(\vec{r})]$ el del potencial de interacción electrón-electrón. Sin embargo, la única expresión conocida en 2.22 es la del término $V_{ext}[\rho(\vec{r})]$ [11],

$$V_{ext}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})v_{ext}(\vec{r})d\vec{r}, \quad v_{ext}(\vec{r}) = - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}|}. \quad (2.23)$$

Luego, se propone expresar el funcional 2.22 de la siguiente manera [11],

$$E^{elec} = T_R + V_{ext}[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})]. \quad (2.24)$$

donde T_R es la energía cinética de un sistema de referencia de N electrones no interactuantes (2.20), $J[\rho(\vec{r})]$ es la energía del potencial de Coulomb y se define el funcional de la energía de correlación e intercambio $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ [11],

$$T_R = T_R[\psi_1(\vec{x}), \dots, \psi_N(\vec{x})] = \sum_{i=1}^N \sum_{m_s=-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \int \psi_i^*(\vec{x}) \left(-\frac{\nabla^2}{2} \right) \psi_i(\vec{x}) d\vec{r}; \quad \vec{x} = (\vec{r}, m_s), \quad (2.25)$$

$$J[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}', \quad (2.26)$$

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] \equiv \Delta T[\rho(\vec{r})] + \Delta V[\rho(\vec{r})] = \{T[\rho(\vec{r})] - T_R\} + \{V_{ee}[\rho(\vec{r})] - J[\rho(\vec{r})]\}. \quad (2.27)$$

Ahora, en virtud del segundo teorema de Hohenberg-Kohn, se propone como densidad electrónica a la obtenida a partir de la función de onda del sistema de electrones no interactuantes 2.20, $\rho_{DS}(\vec{r})$ [11],

$$\begin{aligned} \rho_{DS}(\vec{r}) &= N \sum_{m_{s_1}=-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \cdots \sum_{m_{s_N}=-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \int \cdots \int |\Psi_{DS}^{elec}(\vec{r}, m_{s_1}, \vec{r}_2, m_{s_2}, \dots, \vec{r}_N, m_{s_N})|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N = \\ &= \sum_{i=1}^N \sum_{m_s=-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} |\psi_i(\vec{x})|^2; \quad \vec{x} = (\vec{r}, m_s), \end{aligned} \quad (2.28)$$

y se define a E_{DS}^{elec} como el funcional 2.24 evaluado en la densidad electrónica 2.28, que al ser obtenida a partir de la función de onda 2.20, E_{DS}^{elec} ahora es un funcional de las funciones monoeléctricas $\psi_i(\bar{x})$, $i = 1, \dots, N$,

$$E_{DS}^{elec}[\psi_1(\bar{x}), \dots, \psi_N(\bar{x})] \equiv \sum_{m_s=-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \int \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\bar{x}) \left\{ -\frac{\nabla^2}{2} \right\} \psi_i(\bar{x}) d\bar{r} + \int \rho_{DS}(\bar{r}) \sum_{A=1}^M \frac{-Z_A}{|\vec{R}_A - \bar{r}|} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_{DS}(\bar{r}) \rho_{DS}(\bar{r}')}{|\bar{r} - \bar{r}'|} d\bar{r} d\bar{r}' + E_{xc}[\psi_1(\bar{x}), \dots, \psi_N(\bar{x})]. \quad (2.29)$$

De todas las funciones $\psi_i(\bar{x})$ en el funcional 2.29 que pueden conformar el conjunto $\{\psi_1(\bar{x}), \dots, \psi_N(\bar{x})\}$ bajo la restricción [12],

$$\sum_{m_s=-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \int \psi_i^*(\bar{x}) \psi_j(\bar{x}) d\bar{r} = \delta_{ij}; \quad i, j = 1, \dots, N, \quad (2.30)$$

se busca un conjunto particular de N funciones $\{\psi_1^{KS}(\bar{x}), \dots, \psi_N^{KS}(\bar{x})\}$ tal que el valor del funcional 2.29 es mínimo. Este conjunto existe siempre que la variación con respecto a cada $\psi_i(\bar{x})$ del funcional $L[\psi_1(\bar{x}), \dots, \psi_N(\bar{x})]$,

$$\begin{aligned} L[\psi_1(\bar{x}), \dots, \psi_N(\bar{x})] &= E_{DS}^{elec}[\psi_1(\bar{x}), \dots, \psi_N(\bar{x})] - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{m_s=-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \int \epsilon_{ij} \psi_i^*(\bar{x}) \psi_j(\bar{x}) d\bar{r} = \\ &= \sum_{m_s=-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \int \sum_{i=1}^N \left(\psi_i^*(\bar{x}) \left[-\frac{\nabla^2}{2} - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \bar{r}|} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho_{DS}(\bar{r}')}{|\bar{r} - \bar{r}'|} d\bar{r}' \right] \psi_i(\bar{x}) - \right. \\ &\quad \left. - \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij} \psi_i^*(\bar{x}) \psi_j(\bar{x}) \right) d\bar{r} + E_{xc}[\psi_1(\bar{x}), \dots, \psi_N(\bar{x})], \end{aligned} \quad (2.31)$$

igualada a cero, tenga solución [18],

$$\frac{\delta L}{\delta \psi_i} = 0; \quad i = 1, \dots, N, \quad (2.32)$$

donde ϵ_{ij} en 2.31 son multiplicadores de Lagrange. El conjunto solución de 2.32 es precisamente $\{\psi_1^{KS}(\bar{x}), \dots, \psi_N^{KS}(\bar{x})\}$ [18]. Ahora, para $E_{xc}[\psi_1(\bar{x}), \dots, \psi_N(\bar{x})]$ en 2.31 no se tiene una expresión explícita, sin embargo $\rho_{DS}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \sum_{m_s=-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} |\psi_i(\bar{x})|^2$, luego, para cada $i = 1, \dots, N$,

$$\frac{\delta E_{xc}[\rho_{DS}(\vec{r})]}{\delta \psi_i(\bar{x})} = \frac{\delta E_{xc}[\rho_{DS}(\vec{r})]}{\delta \rho_{DS}(\vec{r})} \frac{\partial \rho_{DS}(\vec{r})}{\partial \psi_i(\bar{x})} = \frac{\delta E_{xc}[\rho_{DS}(\vec{r})]}{\delta \rho_{DS}(\vec{r})} \psi_i(\bar{x}). \quad (2.33)$$

Se define, para $\rho(\vec{r})$ en general, el potencial de correlación e intercambio $v_{xc}(\rho(\vec{r}))$ [11],

$$v_{xc}(\rho(\vec{r})) \equiv \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (2.34)$$

De manera que la expresión 2.33 se reescribe finalmente como,

$$\frac{\delta E_{xc}[\rho_{DS}(\vec{r})]}{\delta \psi_i(\bar{x})} = v_{xc}(\rho_{DS}(\vec{r})) \psi_i(\bar{x}). \quad (2.35)$$

Tomando la expresión 2.35 para el conjugado del sistema de ecuaciones 2.32 y bajo una transformación lineal sobre las $\psi_i^{KS}(\bar{x})$, se llega a [11],

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}|} + \int \frac{\rho_{DS}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\rho_{DS}(\vec{r})) \right] \psi_i^{KS}(\bar{x}) = \epsilon_i^{KS} \psi_i^{KS}(\bar{x}), \quad (2.36)$$

con $i = 1, \dots, N$. El sistema de ecuaciones 2.36 son las llamadas ecuaciones de Kohn-

Sham, en la que cada una es una ecuación de un solo electrón. Las funciones mo-
noelectrónicas $\psi_i^{KS}(\bar{x})$ son llamadas, en analogía con un sistema atómico, orbitales
moleculares y las ϵ_i son energías monolectrónicas. Se define el operador de Kohn-
Sham, \hat{F}^{KS} [11],

$$\hat{F}^{KS} \equiv -\frac{\nabla^2}{2} - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}|} + \int \frac{\rho_{DS}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\rho_{DS}(\vec{r})), \quad (2.37)$$

el cual es hermitiano. La densidad electrónica 2.28 evaluada en los orbitales molecu-
lares soluciones de 2.36 y el valor mínimo de la energía E_{DS}^{elec} en 2.29 en términos de
las ϵ_i de 2.36 resultan ser,

$$\rho_{KS}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \sum_{m_s=-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} |\psi_i^{KS}(\bar{x})|^2, \quad (2.38)$$

$$E_{KS}^{elec} \equiv E_{DS}^{elec}[\psi_1^{KS}(\bar{x}), \dots, \psi_N^{KS}(\bar{x})] = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - J[\psi_1^{KS}(\bar{x}), \dots, \psi_N^{KS}(\bar{x})].$$

En el caso de determinantes de Slater restringidos de capa cerrada y capa abierta, la
densidad electrónica 2.28 tiene las siguientes expresiones,

$$\rho_{KS}(\vec{r}) = 2 \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad \text{Capa cerrada,} \quad (2.39)$$

$$\rho_{KS}(\vec{r}) = 2 \sum_{i=1}^{\frac{N-1}{2}} |\phi_i(\vec{r})|^2 + |\phi_{\frac{N+1}{2}}(\vec{r})|^2 \quad \text{Capa abierta,}$$

por lo que el sistema de N ecuaciones en 2.36 se reduce a $\frac{N}{2}$ para capa cerrada y a
 $\frac{N+1}{2}$ para capa abierta. La energía de la expresión 2.38 se reescribe, por lo tanto,

$$\begin{aligned}
E_{KS}^{elec} &= 2 \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \epsilon_i - J[\phi_1^{KS}(\vec{r}), \dots, \phi_{\frac{N}{2}}^{KS}(\vec{r})] && \text{Capa cerrada,} \\
E_{KS}^{elec} &= 2 \sum_{i=1}^{\frac{N-1}{2}} \epsilon_i + \epsilon_{\frac{N+1}{2}} - J[\phi_1^{KS}(\vec{r}), \dots, \phi_{\frac{N+1}{2}}^{KS}(\vec{r})] && \text{Capa abierta.}
\end{aligned} \tag{2.40}$$

Una vez se resuelve el sistema de ecuaciones 2.36, bajo la consideración $\psi_i^{KS}(\vec{x}) = \phi_i^{KS}(\vec{r})g_i^{KS}(m_s)$, se obtienen los orbitales moleculares espaciales de Kohn-Sham $\phi_i^{KS}(\vec{r})$ y a partir de ellos el resto de propiedades del sistema. De los teoremas se tiene que $E_{KS}^{elec} \geq E[\rho_0(\vec{r})]$, por lo que para reducir esta diferencia se debe de hacer una elección adecuada del potencial de correlación e intercambio v_{xc} (2.34), que depende de cada sistema [11].

Sin embargo, surge un inconveniente: las ecuaciones de Kohn-Sham 2.36 son acopladas, es decir, el operador de Kohn-Sham contiene las funciones $\phi_i^{KS}(\vec{r})$ que pretendemos encontrar. Para resolver este problema, primero se propone expandir estas funciones como una combinación lineal de un conjunto de funciones base.

2.2.3. Ecuaciones de Kohn-Sham-Roothaan

A partir de los determinantes de Slater restringidos, se propone expandir el conjunto de orbitales moleculares $\phi_i^{KS}(\vec{r})$ en 2.36 como combinación lineal de un conjunto finito K ($K > \frac{N}{2}$ capa cerrada y $K > \frac{N+1}{2}$ capa abierta), de funciones base normalizadas, no necesariamente ortogonales, de un electrón $\{\chi_1(\vec{r}), \dots, \chi_K(\vec{r})\}$ [19],

$$\phi_i^{KS}(\vec{r}) = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i}^{KS} \chi_{\mu}(\vec{r}). \tag{2.41}$$

Sustituyendo 2.41 en la ecuación i -ésima en 2.36, se le multiplica por $\chi_{\nu}^*(\vec{r})$ por la izquierda para después integrar,

$$\sum_{\mu=1}^K \left\{ \int \chi_{\nu}^*(\vec{r}) \hat{F}^{KS} \chi_{\mu}(\vec{r}) d\vec{r} \right\} C_{\mu i}^{KS} = \sum_{\mu=1}^K \left\{ \int \chi_{\nu}^*(\vec{r}) \chi_{\mu}(\vec{r}) d\vec{r} \right\} C_{\mu i}^{KS} \epsilon_i^{KS}. \quad (2.42)$$

Se define, con $\mu, \nu = 1, \dots, K$,

$$F_{\nu\mu}^{KS} \equiv \int \chi_{\nu}^*(\vec{r}) \hat{F}^{KS} \chi_{\mu}(\vec{r}) d\vec{r}; \quad S_{\nu\mu}^{KS} \equiv \int \chi_{\nu}^*(\vec{r}) \chi_{\mu}(\vec{r}) d\vec{r}.$$

Por lo que la ecuación 2.42 se reescribe,

$$\sum_{\mu=1}^K F_{\nu\mu}^{KS} C_{\mu i}^{KS} = \sum_{\mu=1}^K S_{\nu\mu}^{KS} C_{\mu i}^{KS} \epsilon_i^{KS}, \quad (2.43)$$

donde la indexación en 2.43 indica que cada una de estas sumatorias es el elemento de un producto de matrices. Extendiendo las funciones $\phi_i^{HF}(\vec{r})$ hasta $i = K$, las respectivas matrices cuadradas de orden K son: $\mathbf{F}^{\mathbf{KS}} = (F_{\nu\mu}^{KS})$, $\mathbf{S}^{\mathbf{KS}} = (S_{\nu\mu}^{KS})$, $\mathbf{C}^{\mathbf{KS}} = (C_{\mu i}^{KS})$ y $\boldsymbol{\epsilon}^{\mathbf{KS}} = (\epsilon_i^{KS} \delta_{ij})$, para $i, j, \mu, \nu = 1, \dots, K$. El sistema de ecuaciones matriciales de Kohn-Sham de 2.43 resulta ser,

$$\mathbf{F}^{\mathbf{KS}} \mathbf{C}^{\mathbf{KS}} = \mathbf{S}^{\mathbf{KS}} \mathbf{C}^{\mathbf{KS}} \boldsymbol{\epsilon}^{\mathbf{KS}}. \quad (2.44)$$

Sin embargo, se puede generar un nuevo conjunto ortonormal de funciones base $\{\chi_1'(\vec{r}), \dots, \chi_K'(\vec{r})\}$ a partir de una combinación lineal del conjunto $\{\chi_1(\vec{r}), \dots, \chi_K(\vec{r})\}$ de tal manera que se tiene [20],

$$\chi_{\eta}'(\vec{r}) = \sum_{\mu=1}^K U_{\mu\eta} \chi_{\mu}(\vec{r}); \quad \int \chi_{\xi}'^*(\vec{r}) \chi_{\eta}'(\vec{r}) d\vec{r} = \delta_{\xi\eta}; \quad \mathbf{U} = (U_{\xi\eta}), \quad \xi, \eta = 1, \dots, K.$$

Esto tiene como consecuencia que $\mathbf{U}^\dagger \mathbf{S}^{\text{KS}} \mathbf{U} = \mathbf{I}$ [20] y definiendo las matrices $\mathbf{F}'^{\text{KS}} \equiv \mathbf{U}^\dagger \mathbf{F} \mathbf{U}$ y $\mathbf{C}'^{\text{KS}} \equiv \mathbf{U}^\dagger \mathbf{C}$ se reescribe la ecuación matricial 2.44,

$$\mathbf{F}'^{\text{KS}} \mathbf{C}'^{\text{KS}} = \mathbf{C}'^{\text{KS}} \boldsymbol{\epsilon}^{\text{KS}}. \quad (2.45)$$

Por lo que el sistema de ecuaciones 2.44 se reduce a la diagonalización de \mathbf{F}'^{KS} ,

$$\mathbf{C}'^{\text{KS}\dagger} \mathbf{F}'^{\text{KS}} \mathbf{C}'^{\text{KS}} = \boldsymbol{\epsilon}^{\text{KS}}. \quad (2.46)$$

2.2.4. Método de campo autoconsistente

Para poder resolver el sistema de ecuaciones acopladas en 2.36 se usa un método ideado originalmente por Douglas Hartree, al cual llamó método de campo autoconsistente (SFC, por sus siglas en inglés) [12]. Se propone un conjunto de $K \geq N$ funciones iniciales $\{\phi_1^0(\vec{r}), \dots, \phi_K^0(\vec{r})\}$, los cuales están expresados como una combinación lineal de un conjunto de K funciones base normalizadas, no necesariamente ortogonales, $\{\chi_1(\vec{r}), \dots, \chi_K(\vec{r})\}$ (2.41).

$$\phi_i^0(\vec{r}) = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i}^0 \chi_\mu(\vec{r}). \quad (2.47)$$

A partir de las $\phi_i^0(\vec{r})$ se construye el operador de Kohn-Sham en 2.37, pero ya que no son las soluciones de 2.36, se le etiquetará de la misma manera que a las funciones,

$$\hat{F}_0^{\text{KS}} = -\frac{\nabla^2}{2} - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}|} + \int \frac{\sum_{j=1}^K |\phi_j^0(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\rho_{DS}^0(\vec{r})).$$

Debido a que el conjunto de funciones $\{\phi_1^0(\vec{r}), \dots, \phi_K^0(\vec{r})\}$ no son solución de las ecuaciones 2.36, se tendrá,

$$\hat{F}_0^{KS} \phi_i^1(\vec{r}) = \epsilon_i^1 \phi_i^1(\vec{r}), \quad i = 1, \dots, K. \quad (2.48)$$

Las funciones $\phi_i^1(\vec{r})$ también tienen una respectiva expansión con respecto a las funciones base $\chi_\mu(\vec{r})$,

$$\phi_i^1(\vec{r}) = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i}^1 \chi_\mu(\vec{r}).$$

De manera análoga a las ecuaciones matriciales en 2.44, el sistema de ecuaciones 2.48 tiene un respectivo sistema de ecuaciones matriciales,

$$\mathbf{F}_0^{\text{KS}} \mathbf{C}_1^{\text{KS}} = \mathbf{S}^{\text{KS}} \mathbf{C}_1^{\text{KS}} \boldsymbol{\epsilon}_1^{\text{KS}}. \quad (2.49)$$

Bajo una matriz de transformación \mathbf{U} (2.45), se llega al sistema de ecuaciones matriciales,

$$\mathbf{C}'_1^{\text{KS}\dagger} \mathbf{F}'_0^{\text{KS}} \mathbf{C}'_1^{\text{KS}} = \boldsymbol{\epsilon}'_1^{\text{KS}}. \quad (2.50)$$

Únicamente para las funciones $\phi_i^0(\vec{r})$, se obtiene la energía total del sistema a partir de 2.29, con la etiqueta E_{DS0}^{elec} . Para las funciones $\phi_i^1(\vec{r})$, se obtiene la energía total del sistema a partir de 2.38, con la etiqueta E_{KS1}^{elec} . Se impone un valor ΔE_{KS} de tal manera que si $|E_{KS1}^{elec} - E_{KS0}^{elec}| < \Delta E_{KS}$, el conjunto $\{\phi_1^1(\vec{r}), \dots, \phi_K^1(\vec{r})\}$ se toman como los orbitales moleculares que satisfacen las ecuaciones de Kohn-Sham y por tanto los orbitales moleculares del sistema. Si no, el conjunto $\{\phi_1^1(\vec{r}), \dots, \phi_K^1(\vec{r})\}$ se tomarán como el nuevo conjunto de funciones espaciales iniciales para obtener un nuevo conjunto de funciones $\{\phi_1^2(\vec{r}), \dots, \phi_K^2(\vec{r})\}$ y valores ϵ_i^2 y verificar si $|E_{KS2}^{elec} - E_{KS1}^{elec}| < \Delta E_{KS}$ o se tiene que repetir el proceso. A partir de aquí, este proceso se repite hasta verificar

que $|E_{KS(n+1)}^{elec} - E_{KS_n}^{elec}| < \Delta E_{KS}$.

Además de éste, existen otros criterios de convergencia.

2.2.5. Bases

Un conjunto común de funciones base $\{\chi_1(\vec{r}), \dots, \chi_K(\vec{r})\}$ para la expansión de los orbitales moleculares es el de orbitales atómicos. Uno de estos conjuntos es el de orbitales atómicos tipo Slater normalizados [11],

$$\chi_{nlm}^\lambda(\vec{r}) = \frac{(2\lambda)^{n+1/2}}{[(2n)!]^{1/2}} r^{n-1} e^{-\lambda r} Y_l^m(\theta, \varphi), \quad (2.51)$$

donde $n \in \mathbb{N}$, $l = 0, \dots, n-1$ y $m = -l, \dots, l$, son enteros análogos a los números cuánticos obtenidos en las soluciones del sistema hidrogenoide. El parámetro de ajuste λ es un número real positivo denominado exponente orbital. Para la energía del estado base de cada sistema atómico, los enteros n , l y m de las $\chi_{nlm}^\lambda(\vec{r})$ toman valores de acuerdo con el principio de Aufbau y la regla de Hund para el llenado de los estados electrónicos, por lo que el número y ocupación de estos orbitales atómicos para el conjunto de cada átomo dependerá de dicho criterio [11, 21],

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6 7s^2 5f^{14} 6d^{10} 7p^6.$$

Los valores de λ para cada orbital atómico de cada átomo han sido calculados y son bien conocidos [22]. Es así que los orbitales moleculares 2.41 quedan expresados en términos de cada conjunto de funciones $\chi_{nlm}^{\lambda_A}(\vec{r})$ propia de cada átomo A del sistema molecular, donde cada una de estas funciones está centrada en su respectivo átomo A del sistema molecular,

$$\phi_i^{KS}(\vec{r}) = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i}^{KS} \chi_{\mu}^{\lambda}(\vec{r}) = \sum_{A=1}^M \sum_{\mu=1}^{K_A} C_{\mu i}^{KS_A} \chi_{\mu}^{\lambda_A}(\vec{r} - \vec{R}_A); \quad K_1 + \dots + K_M = K. \quad (2.52)$$

Debido a que las propiedades químicas del sistema molecular se ven influenciadas principalmente por los electrones de valencia, en el método de campo autoconsistente se puede restringir las funciones $\chi_{nlm}^{\lambda_A}(\vec{r})$ que se pueden modificar en el proceso de iteración con la finalidad de facilitar los cálculos. Así, para cada átomo A de la expresión 2.52, se separan los orbitales atómicos de las subcapas más externas del resto de la sumatoria [23],

$$\sum_{A=1}^M \sum_{\mu=1}^{K_A} C_{\mu i}^{KS_A} \chi_{\mu}^{\lambda_A}(\vec{r} - \vec{R}_A) = \sum_{A=1}^M \sum_{\mu=1}^{K_A^C} C_{\mu i}^{KS_A^C} \chi_{\mu}^{\lambda_A^C}(\vec{r} - \vec{R}_A) + \sum_{A=1}^M \sum_{\mu=1}^{K_A^V} C_{\mu i}^{KS_A^V} \chi_{\mu}^{\lambda_A^V}(\vec{r} - \vec{R}_A),$$

$$K_A^C + K_A^V = K_A. \quad (2.53)$$

A esta configuración en la que funciones de estados menos energéticos permanecen inalteradas durante todo el proceso de iteraciones, se le conoce como configuración de coraza congelada (frozen core).

2.2.6. Aproximación Regulada de Orden Cero (ZORA)

La ecuación de Dirac de una partícula inmersa en un potencial V es [24],

$$\begin{aligned} V\phi + c\vec{\sigma} \cdot \vec{p}\chi &= E\phi, \\ c\vec{\sigma} \cdot \vec{p}\phi + (V - 2c^2)\chi &= E\chi, \end{aligned} \quad (2.54)$$

donde ϕ y χ son funciones de dos componentes que forman parte de la función de onda de la ecuación de Dirac $\Psi = (\phi, \chi)^T$. Además, $\vec{\sigma} = (\sigma_x^D, \sigma_y^D, \sigma_z^D)$ es un operador

de espín y $\vec{p} = -i\hbar(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}) = -i\hbar\nabla$ el operador de momento, con,

$$\sigma_x^D = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & \sigma_x \\ -\sigma_x & 0 \end{pmatrix}; \quad \sigma_y^D = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & \sigma_y \\ -\sigma_y & 0 \end{pmatrix}; \quad \sigma_z^D = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & \sigma_z \\ -\sigma_z & 0 \end{pmatrix},$$

llamadas las matrices de Dirac [25]. La expresión θ representa a la matriz cuadrada nula de dimensión 2 y σ_x , σ_y y σ_z son las matrices de Pauli [21]. De esta manera, $\vec{\sigma} \cdot \vec{p}$ es,

$$\vec{\sigma} \cdot \vec{p} = -i\frac{\hbar^2}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & \frac{\partial}{\partial z} & \frac{\partial}{\partial x} - i\frac{\partial}{\partial y} \\ 0 & 0 & \frac{\partial}{\partial x} + i\frac{\partial}{\partial y} & -\frac{\partial}{\partial z} \\ -\frac{\partial}{\partial z} & -\frac{\partial}{\partial x} + i\frac{\partial}{\partial y} & 0 & 0 \\ -\frac{\partial}{\partial x} - i\frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Eliminando a χ de las ecuaciones de 2.54 se obtiene,

$$\left\{ V + \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \frac{c^2}{E - V + 2c^2} \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \right\} \phi = E\phi. \quad (2.55)$$

Se expande el hamiltoniano de 2.55 en términos de $E/(2c^2 - V)$ [24],

$$V + \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \frac{c^2}{2c^2 - V} \left(1 - \frac{E}{2c^2 - V} + \frac{E^2}{(2c^2 - V)^2} - \frac{E^3}{(2c^2 - V)^3} + \dots \right) \vec{\sigma} \cdot \vec{p}.$$

Tomando el término de orden cero de la expansión, se obtiene el Hamiltoniano de la contribución aproximada regular de orden cero, H^{ZORA} [26],

$$H^{ZORA} \equiv T_{rel}^0 + V; \quad T_{rel}^0 = \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \frac{c^2}{2c^2 - V} \vec{\sigma} \cdot \vec{p}. \quad (2.56)$$

El término T_{rel} en 2.56 es la aproximación de orden cero de la energía cinética relativista para una partícula inmersa en un campo V . T_{rel} es conocida como la aproximación regulada de orden cero (ZORA). A su vez, T_{rel} puede ser separada en dos términos [26],

$$\vec{\sigma} \cdot \vec{p} \frac{c^2}{2c^2 - V} \vec{\sigma} \cdot \vec{p} = \vec{p} \frac{c^2}{2c^2 - V} \vec{p} + \frac{c^2}{(2c^2 - V)^2} \vec{\sigma} \cdot (\nabla V \times \vec{p}). \quad (2.57)$$

Cuando en 2.57 se desprecia las interacciones del espín, sólo se toma en cuenta su primer sumando y el hamiltoniano H^{ZORA} en 2.56 pasa a ser etiquetado como ZORA escalar, H_{scalar}^{ZORA} [26],

$$H_{scalar}^{ZORA} \equiv \vec{p} \frac{c^2}{2c^2 - V} \vec{p} + V. \quad (2.58)$$

En cambio, si se toman en cuenta las interacciones del espín, el Hamiltoniano H^{ZORA} en 2.56 permanece inalterado y recibe la etiqueta ZORA espín-orbita, $H_{spin-orbit}^{ZORA}$ [26]. Ya que H^{ZORA} en 2.56 es una aproximación de campo medio para una partícula, se tienen K ecuaciones monoeléctricas de aproximación de campo medio en 2.36. Luego, se obtienen las ecuaciones de Kohn-Sham relativistas ($i = 1, \dots, N$):

$$\left\{ \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \frac{c^2}{V - 2c^2} \vec{\sigma} \cdot \vec{p} + \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}_i|} + \sum_{j=1}^N \int \frac{|\phi_j(\vec{r}')|^2 d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + v_{xc}(\vec{r}) \right\} \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}), \quad (2.59)$$

donde la expresión entre llaves es el operador de Kohn-Sham relativista para un electrón y V es la suma de los potenciales del operador de Fock en 2.37, \hat{F}^{KS} ,

$$V = \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}_i|} + \sum_{j=1}^N \int \frac{|\phi_j(\vec{r}')|^2 d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + v_{xc}(\vec{r}).$$

La corrección relativista en 2.59 adquiere relevancia para átomos pesados, mientras que la diferencia con respecto a las ecuaciones de Kohn-Sham 2.36 para átomos ligeros es despreciable. Como regla general, los efectos relativistas son bastante pequeños para los elementos de la fila 4, pero muy grandes para los elementos de la fila 6 (y posteriores) de la tabla periódica [27].

2.2.7. Teoría del funcional de la densidad para sistemas periódicos

Para sistemas periódicos, se tienen K ecuaciones monoeléctricas de aproximación de campo medio en 2.36. Luego, por la periodicidad del sistema y, por lo tanto, de los potenciales en 2.37, las ecuaciones de Kohn-Sham 2.36 en combinación con los resultados 2.18 y 2.19 toman la forma, con $i = 1, \dots, K$, [28],

$$\hat{F}^{KS} \phi_i^{KS}(\vec{q}, \vec{r}) = \epsilon_i^{KS}(\vec{q}) \phi_i^{KS}(\vec{q}, \vec{r}). \quad (2.60)$$

Como consecuencia del teorema de Bloch, al igual que en la función monoeléctrica 2.19, las funciones base para $\phi_i^{KS}(\vec{q}, \vec{r})$ pueden expresarse como una onda plana modulada por una función que contiene la periodicidad del sistema [28],

$$\chi_\mu(\vec{q}, \vec{r}) = e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} u_{\vec{q}}(\vec{r}) = \sum_T e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} u(\vec{r} - \vec{T} - \vec{r}_A). \quad (2.61)$$

Por lo que la densidad electrónica para 2.28 queda expresada como [28],

$$\rho_{DS}(\vec{q}, \vec{r}) = \sum_{q=1}^{N_p} \sum_{b=1}^B o_b(\vec{q}) \left| \sum_{\mu=1}^K C_{b\mu}^{\vec{q}} \chi_{\mu}^{\vec{q}}(\vec{r} - \vec{T} - \vec{r}_A) \right|^2, \quad (2.62)$$

con N_p como el número de estados \vec{q} en la primera zona de Brillouin, B el número de bandas ocupadas y $o_b(\vec{q})$ el número de ocupación para los eigenestados de una partícula.

2.3. Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas (QTAIM)

A partir de las soluciones de las ecuaciones de Kohn-Sham 2.36, bajo la selección adecuada del potencial de correlación e intercambio v_{xc} , se obtiene la densidad electrónica $\rho(\vec{r})$ de 2.38 para describir el estado fundamental del sistema molecular bajo estudio. Ya que la densidad electrónica 2.38 es una función definida en \mathbb{R}^3 , se puede hacer uso del análisis matemático para estudiarla, empezando por hallar sus puntos críticos, \vec{r}_{cp} . El gradiente de la densidad electrónica se anula precisamente en estos puntos,

$$\nabla \rho_{cp} = \left(\frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial x} \hat{i} + \frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial y} \hat{j} + \frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial z} \hat{k} \right)_{\vec{r}_{cp}} = \vec{0}. \quad (2.63)$$

Para caracterizar los puntos críticos \vec{r}_{cp} encontrados en 2.63, se obtienen los eigenvalores de la matriz hessiana $\mathbf{H}_{\rho}(\vec{r})$ evaluada en los puntos \vec{r}_{cp} , $\mathbf{H}_{\rho}(\vec{r}_{cp})$, la cual es una matriz real y simétrica,

$$\mathbf{H}_{\rho}(\vec{r}_{cp}) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho(\vec{r})}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 \rho(\vec{r})}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 \rho(\vec{r})}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho(\vec{r})}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 \rho(\vec{r})}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 \rho(\vec{r})}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho(\vec{r})}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2 \rho(\vec{r})}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2 \rho(\vec{r})}{\partial z^2} \end{pmatrix}_{\vec{r}_{cp}} \implies \mathbf{U}_{\mathbf{H}}^{\dagger} \mathbf{H}_{\rho}(\vec{r}_{cp}) \mathbf{U}_{\mathbf{H}} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix}.$$

Con los eigenvalores λ_i , $i = 1, 2, 3$ podemos clasificar los puntos críticos \vec{r}_{cp} de $\rho(\vec{r})$ de la siguiente manera [29],

- Si todos los eigenvalores de $\mathbf{H}_\rho(\vec{r}_{cp})$ son positivos, $\rho(\vec{r})$ tiene un mínimo relativo en \vec{r}_{cp} .
- Si todos los eigenvalores de $\mathbf{H}_\rho(\vec{r}_{cp})$ son negativos, $\rho(\vec{r})$ tiene un máximo relativo en \vec{r}_{cp} .
- Si $\mathbf{H}_\rho(\vec{r}_{cp})$ tiene eigenvalores positivos y negativos, $\rho(\vec{r})$ tiene un punto silla en \vec{r}_{cp} .

A su vez, debido a que cada uno de los eigenvalores λ_i describen la curvatura a lo largo de direcciones independientes (máximos para los negativos y mínimos para los positivos), los puntos silla también tienen una subclasificación. Un eigenvalor positivo y dos negativos indica, con respecto al punto crítico en cuestión, una depleción de $\rho(\vec{r})$ a lo largo de una dirección y una concentración en un plano perpendicular, lo que se interpreta como el indicativo de la existencia de un enlace que cruza por el punto crítico. La situación contraria, dos eigenvalores positivo y uno negativo, indica una depleción en un plano y una concentración en una dirección perpendicular, lo que se interpreta como una estructura molecular cerrada ubicada en un plano [30].

Toda esta información, condensada en la tabla 2.1, se puede representar a partir del rango, ω , el cual es el número de eigenvalores distintos de cero, y la signatura, σ , el cual es la suma algebraica de los signos de los eigenvalores.

(ω, σ)	Eigenvalores negativos	Tipo de punto crítico	Clasificación
(3,-3)	3	Máximo local	Punto crítico nuclear (\vec{r}_n)
(3,-1)	2	Punto silla	Punto crítico de enlace (\vec{r}_b)
(3,1)	1	Punto silla	Punto crítico de anillo (\vec{r}_r)
(3,3)	0	Mínimo social	Punto crítico de caja (\vec{r}_c)

Tabla 2.1: Clasificación de puntos críticos

La traza de $\mathbf{H}_\rho(\vec{r}_{cp})$ es invariante ante transformaciones y su magnitud es igual al laplaciano de $\rho(\vec{r})$ evaluada en \vec{r}_{cp} , $\nabla^2\rho_{cp}$, por lo que es igual a la suma de los eigenvalores λ_i ,

$$\nabla^2\rho_{cp} = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3. \quad (2.64)$$

El laplaciano 2.64 es usado para caracterizar al punto crítico de enlace, \vec{r}_b . Un valor negativo del laplaciano indica un enlace covalente mientras un valor positivo indica un enlace no covalente [30].

Otro criterio usado para el análisis de los puntos críticos de enlace \vec{r}_b es el propuesto por Ignasi Mata, Ibon Alkorta, Enrique Espinosa, Elies Molins y José Elguero [30]. La densidad de energía electrónica total en un punto determinado del espacio, $H(\vec{r})$, está definida como la suma de las contribuciones de la energía cinética $G(\vec{r})$ y la potencial $V(\vec{r})$ [30]. Los últimos dos están relacionados con el aporte energético local de $\nabla^2\rho(\vec{r})$ por medio de la forma local del teorema del virial (en unidades atómicas) [30],

$$\frac{1}{4}\nabla^2\rho(\vec{r}) = 2G(\vec{r}) + V(\vec{r}).$$

Ya que $G(\vec{r}) > 0$ y $V(\vec{r}) < 0$, la depexión local de la densidad de carga ($\nabla^2\rho(\vec{r}) > 0$) está relacionada con una preponderancia del doble de la densidad energía cinética sobre la densidad de la energía potencial, mientras que la concentración local ($\nabla^2\rho(\vec{r}) < 0$) corresponde con la situación opuesta. Las densidades de energía local son dimensionalmente equivalentes a la presión. Así, $V(\vec{r})$ es interpretado como la presión ejercida sobre la distribución de $\rho(\vec{r})$ para concentrarlo y $G(\vec{r})$ se interpreta como la presión ejercida por $\rho(\vec{r})$ contra el medio, como reacción a la primera debido a la repulsión entre electrones. Por lo que, entre más grande sea la densidad de energía potencial, más fuerte será la repulsión, lo que conlleva a una energía cinética mayor [30].

Denotando $H(\vec{r}_b) = H_b$, $G(\vec{r}_b) = G_b$ y $V(\vec{r}_b) = V_b$, en la tabla 2.2 se presentan las relaciones entre ρ_b , $\nabla^2\rho_b$, H_b , G_b y V_b , las cuales describen las propiedades del punto crítico de enlace, \vec{r}_b .

Capa compartida (enlace covalente)	Región de tránsito (formación de enlace covalente incompleta)	Capa cerrada (enlace iónico, VdW, puente de hidrógeno)
$ V_b /G_b > 2$ $H_b < 0; \nabla^2\rho_b < 0$ $H_b/\rho_b \ll 0$	$ V_b /G_b < 2$ $H_b < 0; \nabla^2\rho_b > 0$ $H_b/\rho_b < 0$	$ V_b /G_b < 1$ $H_b > 0; \nabla^2\rho_b > 0$ $H_b/\rho_b > 0$

Tabla 2.2: Criterio de la densidad de energía electrónica.

Capítulo 3

Resultados y Análisis

Se trabajó con cuatro sistemas: el MoS₂ en bulto, con la geometría 2H, y la monocapa de MoS₂ pura, con vacancias de molibdeno y dopada con zinc, la dos últimas en una proporción 1:15 con respecto al molibdeno. Se presentan los resultados en tres partes: resultados de los cuatro sistemas sin la presencia de hidrógeno, resultados de los sistemas basados en la monocapa de MoS₂ en presencia de hidrógeno y resultados sobre la energía de enlace de los sistemas basados en la monocapa de MoS₂.

Al ser los sistemas aquí presentados sistemas periódicos, todos los resultados reportados son por celda unitaria. Todos los cálculos fueron llevados a cabo con el software comercial ADF/BAND (*www.scm.com*), versión 2017 [31, 23, 32].

Vale la pena mencionar que aunque hay otros trabajos teóricos para la monocapa de MoS₂ con vacancias [33], los resultados de este trabajo, con una proporción 1:15 de vacancia-molibdeno, es un aporte original a los estudios de este sistema.

3.1. Sistemas sin hidrógeno

Se optimizaron cuatro sistemas basados en MoS₂: el MoS₂ en bulto, la monocapa de MoS₂ pura, con vacancias de molibdeno y dopado con zinc. Una vez optimizados, a partir de sus geometrías optimizadas se obtuvieron sus estructuras de bandas, sus

densidades de estados, sus grafos moleculares y sus cargas parciales.

3.1.1. Propiedades estructurales

Para la optimización geométrica de cada uno de los sistemas se utilizó una calidad numérica Good [34], una base triple- ζ polarizada (TZP), Frozen Core Large [23], ZORA escalar [26] y un potencial de correlación e intercambio PBE [35]. Además, se utilizaron tres tipos de condiciones distintas: parámetros de red fijos (F. PBE), parámetros de red relajados (R. PBE) y con dispersión de Grimme [36] y parámetros de red relajados (R. PBE-D3).

MoS₂ en bulto

En la tabla 3.1 se muestran valores experimentales [37], valores calculados por Zahid *et al.* utilizando DFT en el programa VASP con un potencial de correlación e intercambio PBE-D2 [38], y los obtenidos en este trabajo de las principales distancias interatómicas y de las magnitudes de sus parámetros de red, \vec{a} y \vec{c} , para el MoS₂ en bulto. En la figura 3.1 se muestra una sección de 4x4x1 celdas unitarias de la estructura optimizada del MoS₂.

Magnitud	Exp. [37] (Å)	Ref. [38] (Å)	F. PBE (Å)	R. PBE (Å)	R. PBE-D3 (Å)
$ \vec{a} $	3.160	3.179(0.60)	3.160(0.00)	3.187(0.87)	3.164(0.12)
$ \vec{c} $	12.294	12.729(3.54)	12.300(0.05)	13.748(11.83)	12.304(0.08)
d _{Mo-S}	2.417	2.414(0.16)	2.417(0.02)	2.426(0.37)	2.418(0.01)
d _{S-S}	3.172	3.135(1.17)	3.170(0.05)	3.162(0.30)	3.168(0.13)
d _{intercapas}	2.975	3.230(8.55)	2.980(0.16)	3.712(24.77)	2.984(0.30)

Tabla 3.1: Valores experimentales, calculados y los obtenidos de las geometrías optimizadas en este trabajo, de las distancias presentadas para la celda unitaria del MoS₂ en bulto. Entre paréntesis, los errores porcentuales respecto a los valores experimentales.

La columna de parámetros de red fijos (F. PBE) presenta los menores errores porcentuales, salvo para la magnitud d_{Mo-S}. Sin embargo, es importante hacer notar que

la geometría inicial dada en este trabajo fue obtenida de la base de datos de la que dispone el programa ADF/BAND, la cual está empatada con valores experimentales. Al no permitir la variación de los parámetros de red, son constantes que seguirán en correspondencia con los valores experimentales. Bajo estas condiciones, se obtienen errores porcentuales menores al 0.2% para $d_{\text{Mo-S}}$, $d_{\text{S-S}}$ y $d_{\text{intercapas}}$. Para la columna con parámetros de red relajados (R. PBE), los errores porcentuales están por debajo del 1%, salvo en $|\vec{c}|$ con un 11.83% y en $d_{\text{intercapas}}$, con un 24.77%. Es decir, al permitir la variación de los parámetros de red en R. PBE, las capas en el MoS_2 se distancian más entre ellas. En la columna R. PBE-D3, los errores porcentuales son menores al 0.3%, retomando la precisión obtenida en F. PBE. Así, al permitir la relajación de parámetros e incluir la dispersión de Grimme, los errores porcentuales de los mismos caen por debajo del 0.3% sin necesidad de predisponer sus valores, como en F. PBE.

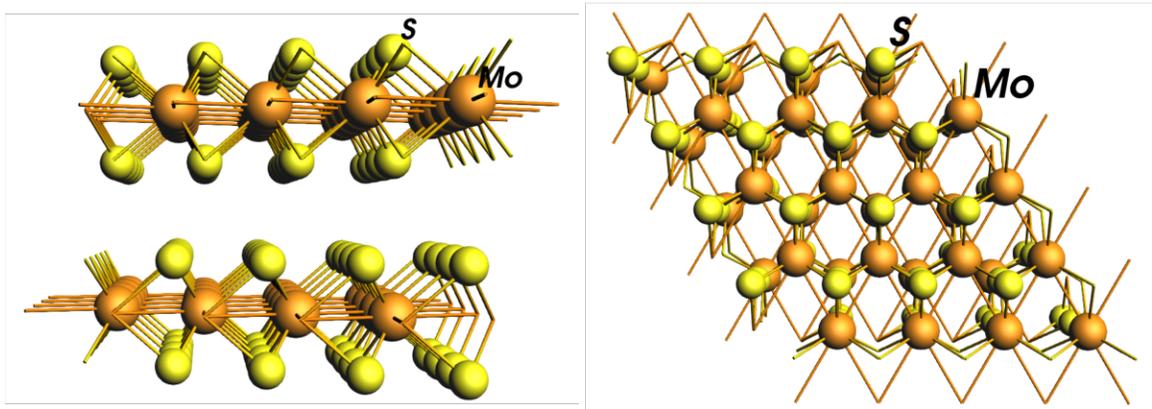


Figura 3.1: Geometría optimizada del MoS_2 en bulto. La imagen corresponde a una sección de $4 \times 4 \times 1$ celdas unitarias.

Monocapa de MoS_2

En la tabla 3.2 están los valores experimentales [37], valores calculados por Kan *et al.* usando DFT en el programa VASP con un potencial de correlación e intercambio PBE [39], y los obtenidos en este trabajo de la magnitud de su parámetro de red, \vec{a} , los promedios de las distancias entre molibdeno y azufre, $d_{\text{Mo-S}}$, y el grosor de la monocapa, $d_{\text{S-S}}$. Entre paréntesis se reportan los errores porcentuales con respecto a

los valores experimentales. En la figura 3.2 se muestra la geometría optimizada de una sección de 4x4 celdas unitarias de la monocapa de MoS₂.

Magnitud	Exp. [37] (Å)	Ref. [39] (Å)	F. PBE (Å)	R. PBE (Å)	R. PBE-D3 (Å)
$ \vec{a} $	3.160	3.190(0.95)	3.160(0.00)	3.183(0.72)	3.167(0.21)
$d_{\text{Mo-S}}$	2.417	2.410(0.29)	2.424(0.29)	2.427(0.39)	2.420(0.14)
$d_{\text{S-S}}$	3.172	3.109(1.99)	3.177(0.15)	3.170(0.07)	3.172(0.00)

Tabla 3.2: Valores experimentales, calculados y los obtenidos de las geometrías optimizadas en este trabajo, de las distancias presentadas para la celda unitaria de la monocapa de MoS₂. Entre paréntesis, lo errores porcentuales respecto a los valores experimentales presentados.

De igual manera que en la tabla 3.1, los valores de las magnitudes en la geometría inicial, obtenida de la base de datos del programa ADF/BAND, está empatada con los valores experimentales, que en la literatura es la del MoS₂ en bulto. Salvo por $d_{\text{S-S}}$ del valor experimental con 1.99%, en general, los errores porcentuales están por debajo del 1%. Para nuestros cálculos, los resultados siguen la tendencia de los valores en las columnas de la tabla 3.1 pero sin errores porcentuales marcados. Sin embargo, con la dispersión de Grimme y parámetros relajados, los errores porcentuales son menores a 0.21% e incluso para $d_{\text{S-S}}$ el error es menor a tres cifras significativas.

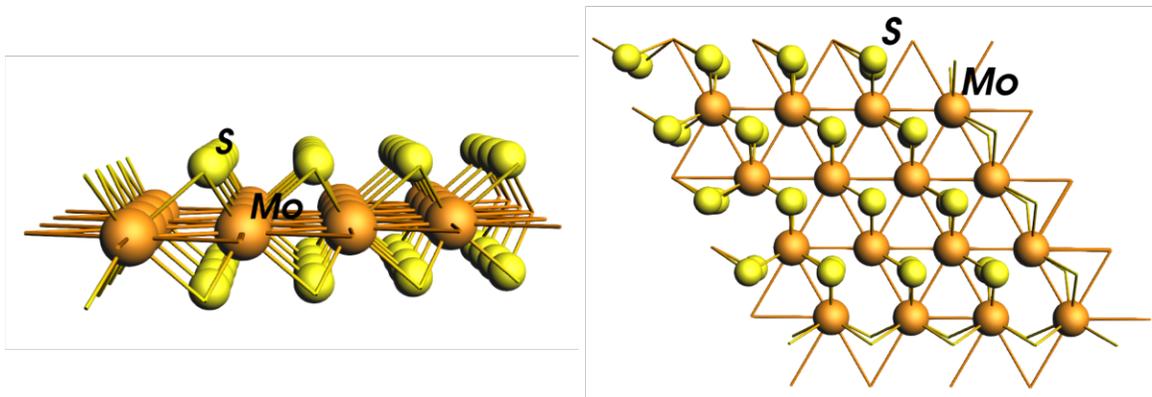


Figura 3.2: Geometría optimizada de la monocapa de MoS₂. La imagen corresponde a una sección de 4x4 celdas unitarias.

Monocapa de MoS₂ con vacancias de molibdeno

La proporción 1:15 de vacancias con respecto al molibdeno está basada en la proporción 1:15 de la monocapa de MoS₂ dopada con zinc tomada de la literatura [40]. Se plantea que la vacancia (vac) está distribuida uniformemente en la monocapa de MoS₂, por lo que se propone una celda unitaria en la cual se mantenga la proporción vac-Mo en su periodicidad.

Magnitud	F. PBE (Å)	R. PBE (Å)	R. PBE-D3 (Å)
$ \vec{a} $	12.640(0.00)	12.752(+0.89)	12.669(+0.23)
$d_{\text{Mo-Mo}}$	3.170(+0.32)	3.192(+1.01)	3.173(+0.41)
$d_{\text{Mo-Mo}}(\text{vac})$	3.133(-0.85)	3.170(+0.32)	3.143(-0.54)
$d_{\text{Mo-S}}$	2.423(+0.25)	2.431(+0.58)	2.425(+0.33)
$d_{\text{Mo-S}}(\text{vac})$	2.387(-1.24)	2.388(-1.20)	2.386(-1.28)
$d_{\text{S-S}}$	3.178(+0.19)	3.160(-0.38)	3.169(-0.09)
$d_{\text{S-S}}(\text{vac})$	3.190(+0.57)	3.181(+0.28)	3.180(+0.25)

Tabla 3.3: Valores del parámetro de red y del promedio de las distancias de las geometrías optimizadas para la celda unitaria de la monocapa de MoS₂ con vacancias de molibdeno. Delante de los valores, entre paréntesis, el porcentaje de variación con respecto a los valores experimentales presentados en la tabla 3.2, donde los signos representan valores por encima o por debajo del valor experimental.

En la tabla 3.3 se reportan valores promedio para dos zonas distintas: la zona inmediata a la vacancia, etiquetada con una (vac), y el resto de la celda unitaria. En cada uno de los valores se presenta entre paréntesis su porcentaje de variación con respecto a los valores experimentales de la monocapa de MoS₂ pura (tabla 3.2), presentada en la tabla 3.2, donde el signo positivo indica un aumento en el valor y el signo negativo una disminución. En la figura 3.3 se muestra la geometría optimizada correspondiente.

Lo valores obtenidos en cada una de las tres columnas no varían más allá de 1% porcentual con respecto a los valores experimentales de la monocapa de MoS₂ pura, salvo en $d_{\text{Mo-S}}(\text{vac})$, cuya reducción ronda entre el 1.24% y el 1.28%. En el caso de los cálculos hechos con parámetros de red relajados, la magnitud del parámetro de red es ligeramente mayor, con respecto a una celda de 4x4 celdas unitarias de la monocapa de MoS₂ pura. Se remarca que los valores experimentales referencia en la tabla 3.3 es

para el sistema sin vacancias.

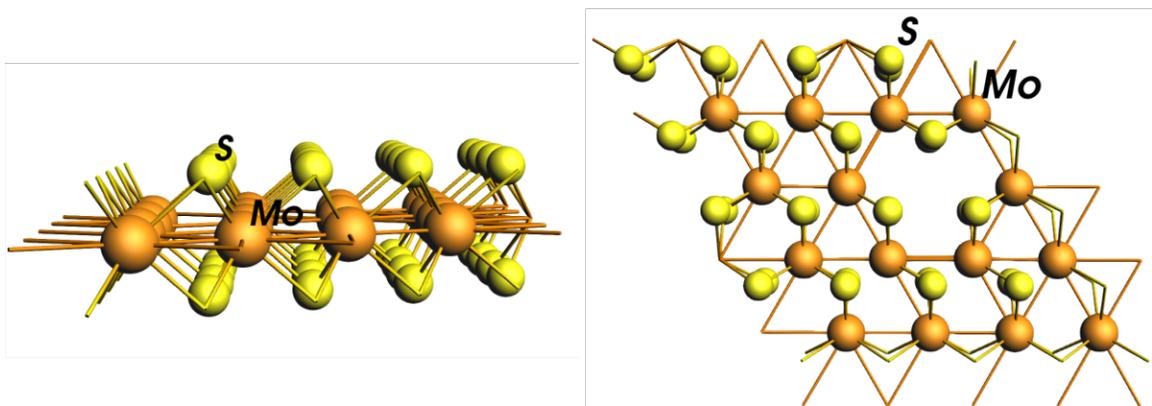


Figura 3.3: Geometría optimizada de la celda unitaria de la monocapa de MoS₂ con vacancias de molibdeno.

Monocapa de MoS₂ dopada sustitucionalmente con zinc

La proporción 1:15 fue tomada de la literatura [40]. Se plantea que el zinc está uniformemente distribuido en la monocapa de MoS₂, por lo que se propone una supercelda en la cual se mantenga la proporción Zn-Mo en su periodicidad.

Magnitud	F. PBE (Å)	R. PBE (Å)	R. PBE-D3 (Å)
$ \vec{a} $	12.640(0.00)	12.795(+1.27)	12.724(+0.66)
$d_{\text{Mo-Mo}}$	3.150(-0.32)	3.191(+0.98)	3.172(+0.38)
$d_{\text{Mo-Mo}}(\text{Zn})$	3.199(+1.23)	3.249(+2.82)	3.233(+2.31)
$d_{\text{Mo-S}}$	2.421(+0.17)	2.431(+0.58)	2.425(+0.33)
$d_{\text{Mo-S}}(\text{Zn})$	2.412(-0.21)	2.419(+0.08)	2.415(-0.08)
$d_{\text{S-S}}$	3.187(+0.47)	3.158(-0.44)	3.166(-0.19)
$d_{\text{S-S}}(\text{Zn})$	3.219(+1.48)	3.193(+0.66)	3.197(+0.79)
$d_{\text{Zn-Mo}}$	3.201(+1.30)	3.251(+2.88)	3.235(+2.37)
$d_{\text{Zn-S}}$	2.512(+3.93)	2.535(+4.88)	2.525(+4.47)

Tabla 3.4: Valores del parámetro de red y del promedio de las distancias de las geometrías optimizadas para la celda unitaria de la monocapa de MoS₂ dopada con zinc. Delante de los valores, entre paréntesis, el porcentaje de variación con respecto a los valores experimentales presentados en la tabla 3.2, donde los signos representan valores por encima o por debajo del valor experimental.

Al igual que en la tabla 3.3, los valores promedio en 3.4 se reportan para dos zonas distintas: la zona inmediata al zinc, etiquetada con una (Zn), y el resto de la celda unitaria. En cada uno de los valores se presenta entre paréntesis su porcentaje de variación con respecto a los valores experimentales de la monocapa de MoS₂ pura (tabla 3.2), donde el signo positivo indica un aumento en el valor y el signo negativo una disminución. Particularmente para $d_{\text{Zn-Mo}}$ y $d_{\text{Zn-S}}$, se compararon con respecto a los valores experimentales de $d_{\text{Mo-Mo}}$ y $d_{\text{Mo-S}}$, respectivamente. En la figura 3.4 se muestra la geometría optimizada correspondiente.

En este sistema se tienen varias distancias donde el porcentaje absoluto de variación supera al 1% del sistema puro: $d_{\text{Zn-Mo}}$, con un aumento que oscila entre 1.30% y 2.88%, $d_{\text{Zn-S}}$, con un aumento entre 3.93% y 4.88%, y $d_{\text{Mo-Mo}}(\text{Zn})$, que son las que están rodeando al zinc, con un aumento entre 1.23% y 2.84%. En el caso de los cálculos hechos con parámetros de red relajados, la magnitud del parámetro de red es mayor, con respecto a una celda de 4x4 celdas unitarias de la monocapa de MoS₂ pura, (1.27% para R. PBE y 0.66% para R. PBE-D3).

Aunque el sistema dopado con la proporción 1:15 fueron extraídos del trabajo de Liu *et al.* [40], en su trabajo no hay un aporte teórico ni experimental de las propiedades estructurales de este sistema, por lo que los resultados de este trabajo con respecto a su estructura es un aporte original a los estudios de este sistema.

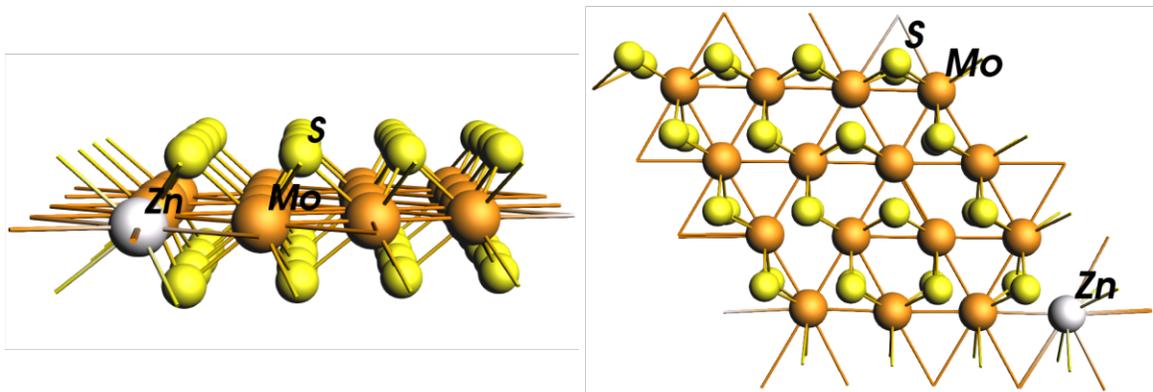


Figura 3.4: Geometría optimizada de la celda unitaria de la monocapa de MoS₂ dopada con zinc.

3.1.2. Estructuras de Bandas y densidad de estados

Para las estructuras de bandas y las densidades de estados se utilizó una calidad numérica Good [34], una base triple- ζ polarizada (TZP), Frozen Core Large [23], ZORA escalar [26] y un potencial de correlación e intercambio PBE [35].

MoS₂ en bulto

En la figura 3.5, las estructuras de bandas y las densidades de estados están presentadas por columnas: (b) y (e) para F. PBE, (c) y (f) para R. PBE, y (d) y (g) para R. PBE-D3. En (a) se muestra la primera zona de Brillouin.

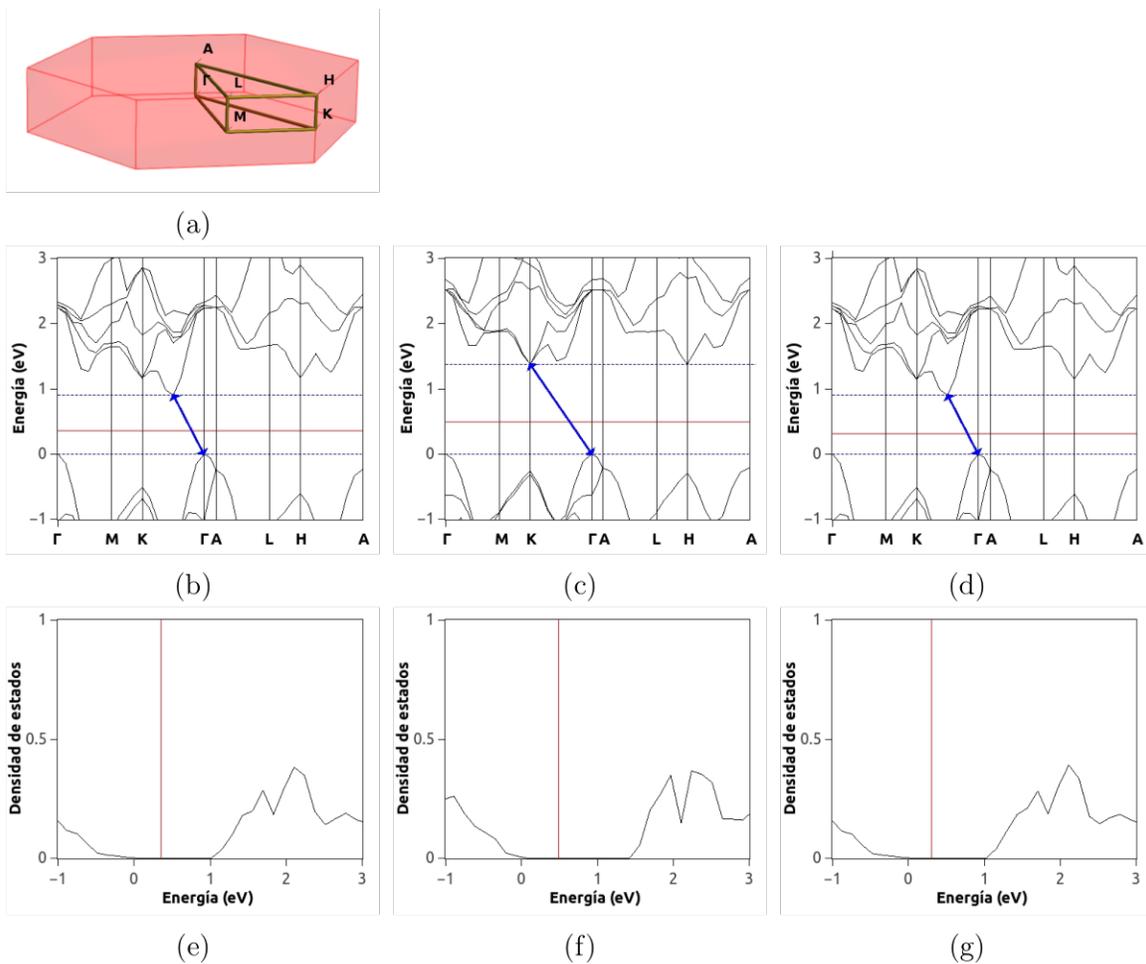


Figura 3.5: Estructuras de bandas y densidad de estados del MoS₂ en bulto, las cuales se corresponden por columnas de acuerdo con los detalles computacionales utilizados en la optimización de la geometría: (b) y (e) para F. PBE, (c) y (f) para R. PBE y (d) y (g) para R. PBE-D3. En (a) se muestra la zona de Brillouin.

Experimentalmente, se tiene que la banda prohibida del MoS₂ en bulto es indirecta, con una energía de 1.23 eV [41]. De acuerdo con los resultados, se puede observar que para las tres estructuras la banda prohibida es indirecta. En la gráfica (b), el valor de la energía de la banda prohibida es 0.96 eV, en (c) es de 1.43 eV y en (d) de 0.96 eV, con errores porcentuales de 21.65 %, 16.11 % y 21.73 %, respectivamente.

El valor de la energía de banda prohibida en (d) recupera el valor obtenido en (b), de igual manera que en la optimización geométrica los valores en la columna R. PBE-D3 son muy similares a los valores de la columna F. PBE (tabla 3.1). Sin embargo,

mientras que las geometrías optimizadas con menor error porcentual corresponden a F. PBE (b) y R. PBE-D3 (d), sus energías de banda prohibida son las que más se alejan del valor experimental con valores subestimados. En cambio, la geometría optimizada que corresponde a R. PBE, tiene mayor error porcentual en su geometría pero menor error porcentual para su energía, con un valor sobreestimado. Por otro lado, aunque en las tres geometrías el máximo de la banda de valencia se da en Γ , los cálculos obtenidos para las geometrías F. PBE y R. PBE-D3 coinciden en que el mínimo de la banda de conducción se da entre K y Γ , en concordancia con otros estudios teóricos [42, 43], por lo que el menor error porcentual del valor de la energía del gap en la geometría R. PBE es fortuita.

Monocapa de MoS₂

En la figura 3.6, las estructuras de bandas y las densidades de estados están presentadas por columnas: (b) y (e) para F. PBE, (c) y (f) para R. PBE y (d) y (g) para R. PBE-D3. En (a) se muestra la primera zona de Brillouin.

Experimentalmente, se tiene que la banda prohibida de la monocapa de MoS₂ es directa, con una energía de 1.85 eV [44]. En las estructuras de bandas para las tres geometrías optimizadas, puede observarse que se tiene una banda prohibida directa, con valores de 1.83 eV para (b), 1.80 eV para (c) y 1.85 eV para (d). Sus errores porcentuales son respectivamente 1.24 %, 2.84 % y 0.08 %. A pesar que los errores son menores al 3 %, es para la geometría obtenida con R. PBE-D3 en la tabla 3.2 que se obtuvo un error menor al 1 %. Luego, para la monocapa de MoS₂, la dispersión de Grimme3 ha dado los mejores resultados sin necesidad de predisponer el valor del parámetro de red. Además, en las tres geometrías, la predicción del máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción coinciden que se dan en el punto K, en concordancia con otros estudios teóricos [42, 43].

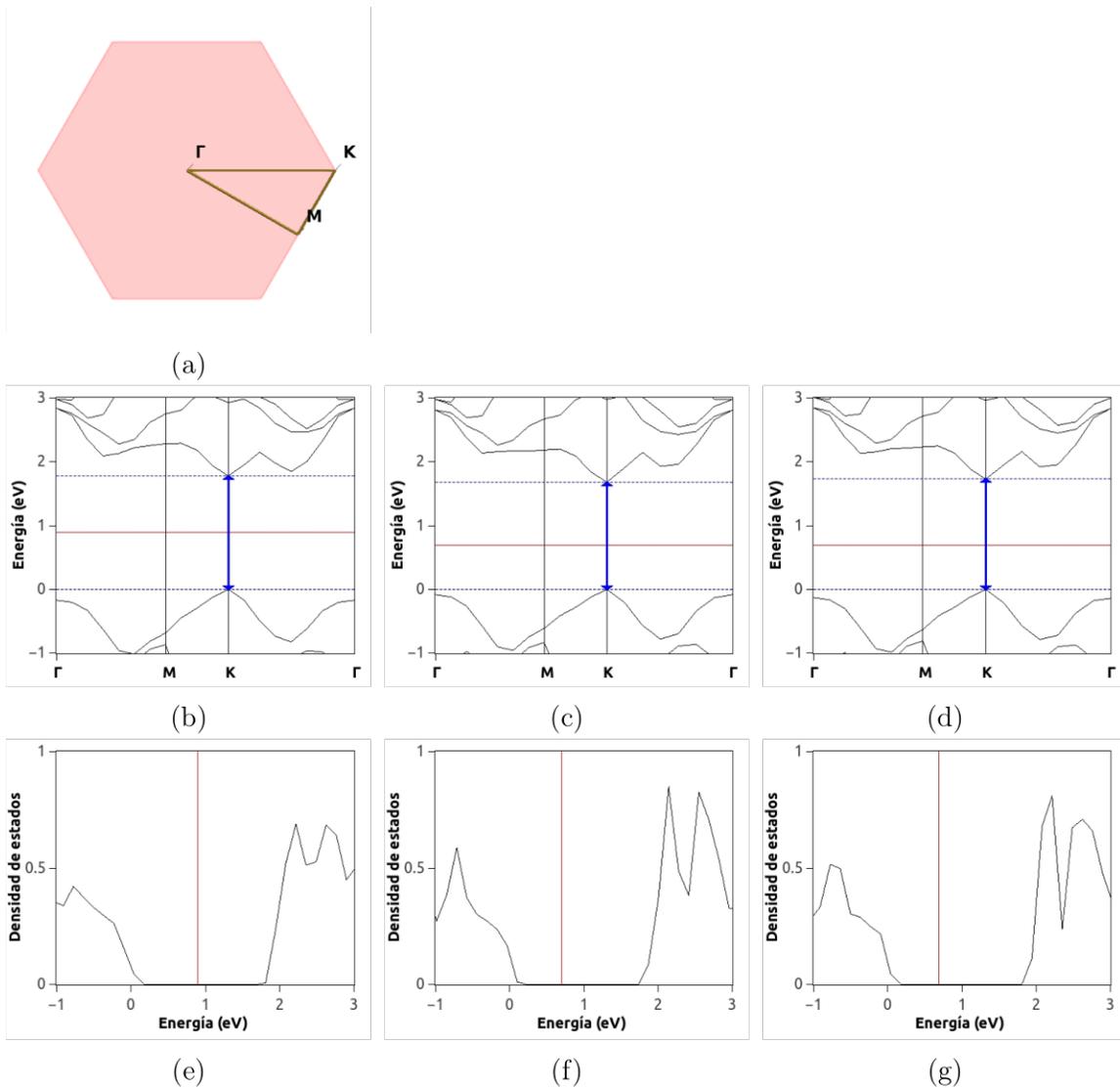


Figura 3.6: Estructuras de bandas y densidad de estados de la monocapa de MoS₂ pura, las cuales se corresponden por columnas de acuerdo con los detalles computacionales utilizados en la optimización de la geometría: (b) y (e) para F. PBE, (c) y (f) para R. PBE y (d) y (g) para R. PBE-D3. En (a) se muestra la zona de Brillouin.

Monocapa de MoS₂ con vacancias de molibdeno

Para el sistema MoS₂ con vacancias, en la figura 3.7, las estructuras de bandas y las densidades de estados están presentadas por columnas: (b), (e) y (h) para F. PBE, (c), (f) e (i) para R. PBE y (d), (g) y (h) para R. PBE-D3. En (e), (f) y (g) se muestran un acercamiento de (b), (c) y (d), respectivamente, en el intervalo [0,1.2] eV. En (h), (i) y (j) se muestran las respectivas densidades de estados y en (a) la

primera zona de Brillouin.

De acuerdo con los cálculos, en (b), (c) y (d) puede verse la aparición de bandas de energía en la zona de banda prohibida de la monocapa de MoS₂, alrededor del nivel de Fermi. En las densidades de estados en (h), (i) y (j) de cada una de las estructuras se puede corroborar la aparición de estados en la brecha de banda prohibida. La densidad de estados es visiblemente mayor que los presentados en la figura 3.6 debido al tamaño de la celda. En (e), (f) y (g) se puede observar que la banda prohibida es indirecta, con un valor de 0.19 eV, 0.17 eV y 0.18 eV, respectivamente. Por lo que el valor del ancho de la banda prohibida se redujo 89.73 %, 90.81 % y 90.27 % con respecto al valor experimental “sin vacancias” de 1.85 eV. De este resultado podemos observar que crear vacancias en este material nos permite reducir (y en general “modular”) el gap de energía.

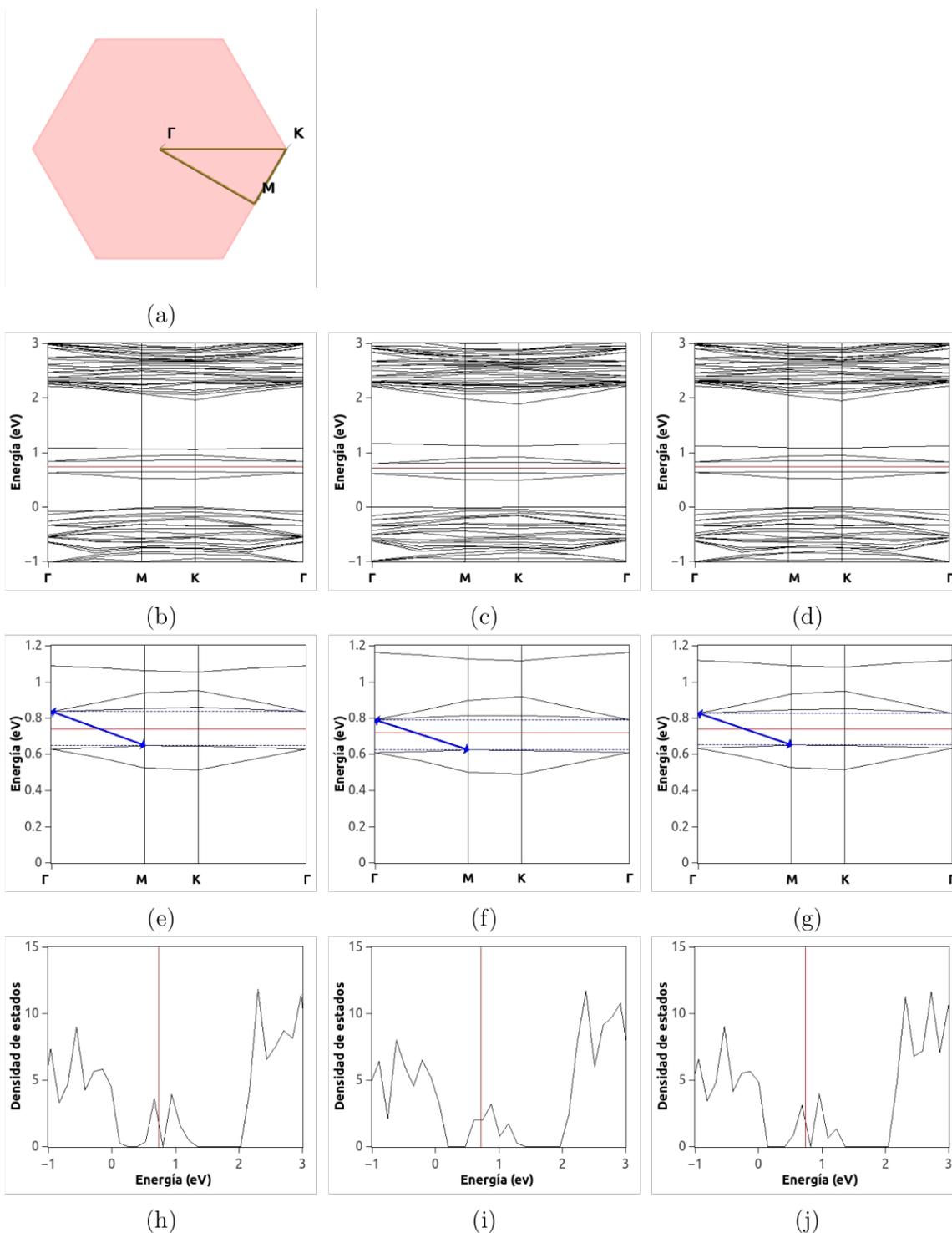


Figura 3.7: Estructuras de bandas y densidad de estados de la monocapa de MoS₂ con vacancias de molibdeno, las cuales se corresponden por columnas de acuerdo con los detalles computacionales utilizados en la optimización de la geometría: (b), (e) y (h) para F. PBE, (c), (f) e (i) para R. PBE y (d), (g) y (j) para R. PBE-D3. En (e), (f) y (g) se muestran un acercamiento de (b), (c) y (d) en el intervalo [0, 1.2] eV, respectivamente, y en (a) se muestra la zona de Brillouin.

Monocapa de MoS₂ dopada sustitucionalmente con zinc

En la figura 3.8, las estructuras de bandas y las densidades de estados están presentadas por columnas: (a), (d), (g) y (j) para F. PBE, (b), (e), (h) y (k) para R. PBE y (c), (f), (i) y (l) para R. PBE-D3. En (g), (h) y (i) se muestran un acercamiento de (d), (e) y (f), respectivamente, en el intervalo [0,1.2] eV. En (j), (k) y (l) se muestran las densidades de estados y en (a), (b) y (c) la primera zona de Brillouin para cada respectiva geometría.

De acuerdo con los cálculos, puede observarse que en (b), (c) y (d) aparecen bandas de energía en la zona de banda prohibida de la monocapa de MoS₂, alrededor del nivel de Fermi. Las densidades de estados en la figura 3.8 son muy similares a las densidades de estados en la figura 3.7, mostrando la aparición de estados en la zona de banda prohibida. Sin embargo, en el sistema dopado se puede observar un mayor aporte de estados en la zona de banda prohibida que su símil en la figura 3.7. La densidad de estados es visiblemente mayor que los presentados en la figura 3.6 debido al tamaño de la celda. En (e), (f) y (g) se puede observa que la banda prohibida es indirecta, con un valor de 0.16 eV, 0.16 eV y 0.17 eV, respectivamente. Así, el valor del ancho de la banda prohibida se redujo 91.35 %, 91.35 % y 90.81 % con respecto al valor experimental del sistema puro de 1.85 eV. Podemos observar que, similarmente al caso de vacanicas en el material, dopar el material sustitucionalmente puede ser usado para modular el gap de energía y la densidad de estados.

En el trabajo de Liu *et al.* [40], no dan un valor explícito para la energía de banda prohibida. Sin embargo, gráficamente se puede observar que los resultados de sus cálculos coinciden en que el valor del gap se cierra alrededor de 0.1 eV, con estados cercanos al máximo de la banda de valencia.

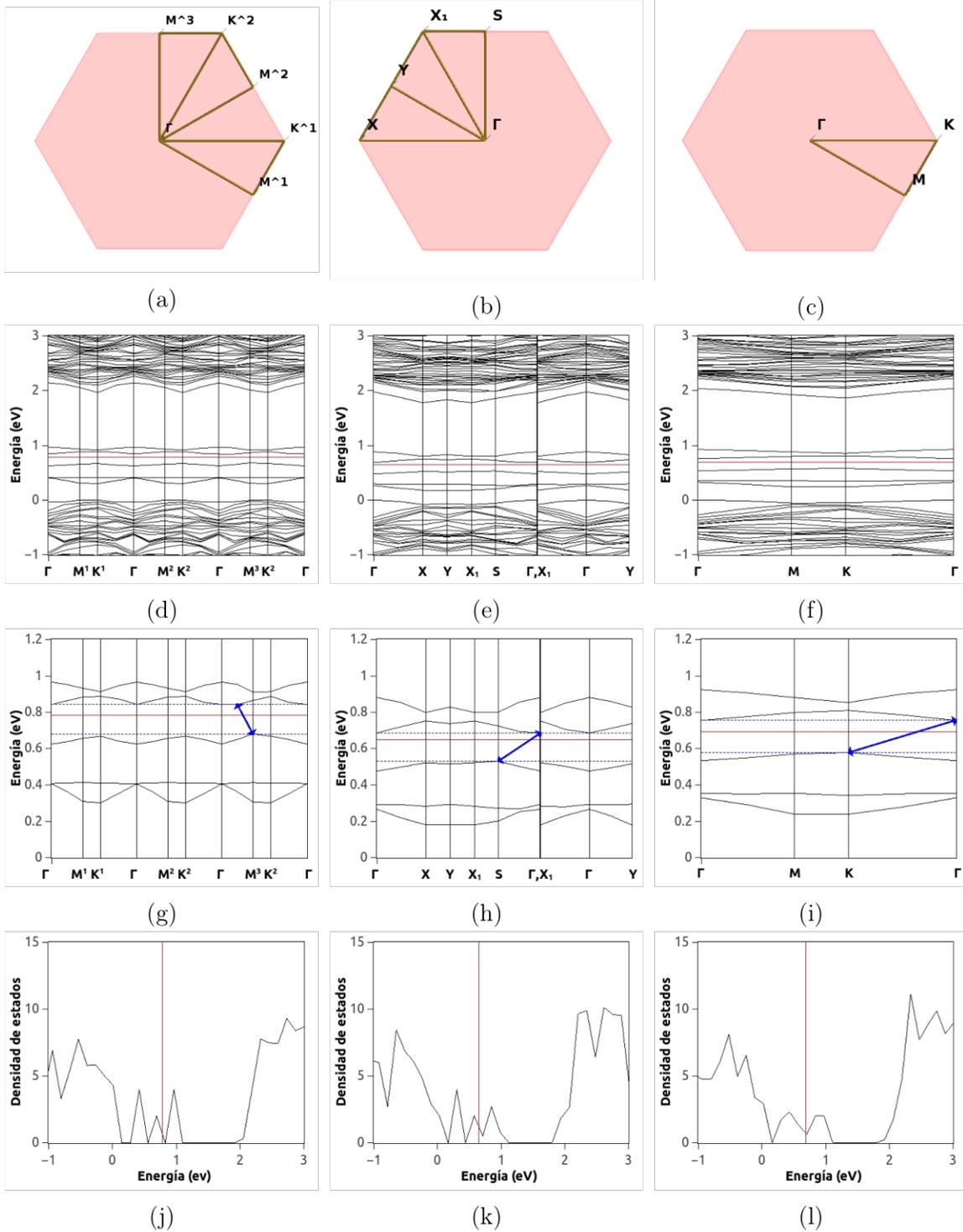


Figura 3.8: Estructuras de bandas y densidad de estados de la monocapa de MoS₂ dopada con zinc, las cuales se corresponden por columnas de acuerdo con los detalles computacionales utilizados en la optimización de la geometría: (d), (g) y (j) para F. PBE, (e), (h) e (k) para R. PBE y (f), (i) y (l) para R. PBE-D3. En (g), (h) e (i) se muestran un acercamiento de (d), (e) y (f) en el intervalo [0, 1.2] eV, respectivamente. En (a), (b) y (c) se muestran las correspondientes zonas de Brillouin.

A partir del análisis de los resultados hasta este punto, se eligieron los sistemas optimizados con parámetros de red relajados y dispersión de Grimme (R. PBE-D3) para continuar con el resto de cálculos.

3.1.3. Análisis de Bader

Para el análisis de Bader de cada uno de los sistemas se utilizó una calidad numérica Good [34], una base triple- ζ polarizada (TZP), Frozen Core Large [23], ZORA escalar [26] y un potencial de correlación e intercambio PBE [35].

En la tabla 3.5 se reportan los enlaces existentes en cada uno de los sistemas, de acuerdo con el análisis de Bader. Además, se presentan los valores promedio de la densidad electrónica (ρ_b), el laplaciano de la densidad electrónica, ($\nabla^2 \rho_b$), la distancia de enlace (Distancia E.), la densidad de la energía electrónica total (H_b) y las razones $|V_b|/G_b$ y H_b/ρ_b , evaluados en los puntos críticos de estos enlaces. En las figuras 3.9, 3.11, 3.13 y 3.15 se muestran los grafos moleculares de los sistemas MoS₂ en bulto, la monocapa de MoS₂ pura, con vacancias de molibdeno y dopada con zinc, respectivamente.

Sistema	Enlace	Distancia E.	ρ_b	$\nabla^2 \rho_b$	H_b	$ V_b /G_b$	H_b/ρ_b
MoS ₂	Mo-S	2.418	0.082	0.125	-0.034	1.519	-0.413
	S-S	3.499	0.009	0.026	0.001	0.820	0.106
2D MoS ₂	Mo-S	2.420	0.081	0.127	-0.033	1.510	-0.407
2D MoS ₂ -vac	Mo-S	2.424	0.081	0.126	-0.033	1.510	-0.406
	Mo-S(vac)	2.386	0.088	0.111	-0.041	1.596	-0.464
	S-S	3.224	0.015	0.041	0.001	0.924	0.047
2D MoS ₂ -Zn	Mo-S	2.425	0.080	0.127	-0.032	1.505	-0.403
	Mo-S(Zn)	2.415	0.083	0.112	-0.036	1.564	-0.435
	Zn-S	2.529	0.046	0.119	-0.007	1.188	-0.150

Tabla 3.5: Valores promedio de la densidad electrónica, laplaciano de la densidad electrónica, y las densidades de las energías electrónicas, relacionados con los grafos moleculares QTAIM mostrados en las figuras 3.9, 3.11, 3.13 y 3.15. Todas las unidades están en u.a., excepto para las distancias de enlace, reportadas en Å.

En la tabla 3.6 están reportados los valores promedio obtenidos de las cargas par-

ciales en los sistemas MoS₂ en bulto, la monocapa de MoS₂ pura, con vacancias de molibdeno y dopada con zinc. En las figuras 3.10, 3.12, 3.14 y 3.16 se muestran cada uno de los respectivos sistemas con los átomos coloreados de acuerdo con su carga parcial.

MoS ₂		2D MoS ₂		2D MoS ₂ -vac		2D MoS ₂ -Zn	
Átomo	Carga (e)	Átomo	Carga (e)	Átomo	Carga (e)	Átomo	Carga (e)
Mo	0.308	Mo	0.308	Mo	0.309	Mo	0.307
-	-	-	-	Mo(vac)	0.346	Mo(Zn)	0.334
-	-	-	-	-	-	Zn	0.336
S	-0.154	S	-0.154	S	-0.150	S	-0.152
-	-	-	-	S(vac)	-0.159	S(Zn)	-0.194

Tabla 3.6: Valores promedio de las cargas parciales del MoS₂ en bulto y de la monocapa de MoS₂ pura, con vacancia y dopada con zinc.

MoS₂ en bulto

De acuerdo con el análisis de Bader, en el MoS₂ en bulto los enlaces se dan entre vecinos de molibdeno y azufre (Mo-S) y entre azufres de monocapas distintas (S-S), (figura 3.9). El valor de ρ_b en el enlace S-S entre capas es diez veces menor que en el enlace Mo-S. En el caso de $\nabla^2\rho_b$, su valor en S-S es 79.2% menor que en el enlace Mo-S, lo que muestra una distribución de menor carga más uniforme en la zona de S-S. La distribución de carga es negativa en los átomos de azufre, mientras que en los átomos de molibdeno es positiva (figura 3.10).

El signo positivo del Laplaciano en ambos valores indica un enlace no covalente. Con el criterio de la tabla 2.2, se tiene que el enlace Mo-S está en la región de tránsito de formación de un enlace covalente, mientras que el enlace S-S es una región de capa cerrada. Estos valores para el enlace S-S, junto con el valor de la distancia d_{S-S} de 3.499 Å, confirma una interacción débil de tipo van der Waals entre las capas de azufre de distintas monocapas.

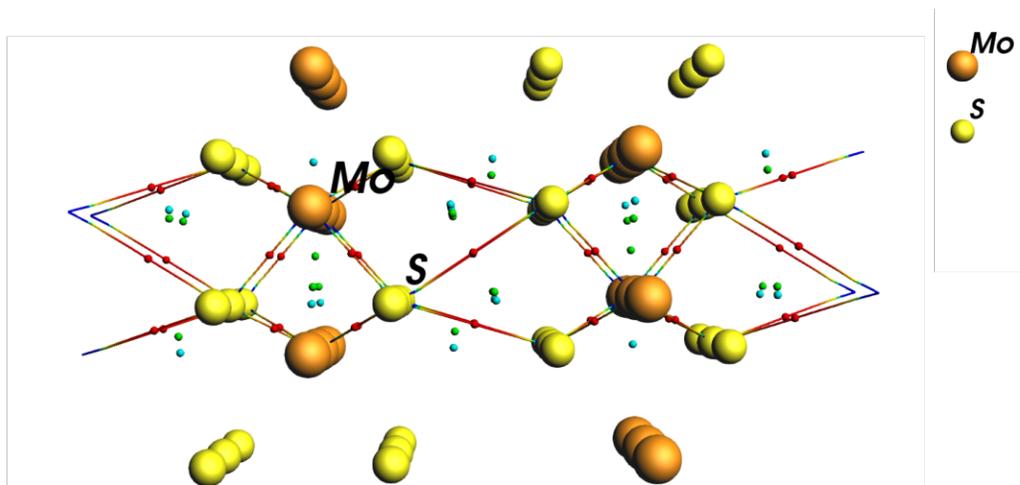


Figura 3.9: Grafo molecular del MoS₂ en bulto. Los puntos en rojo, verde y azul claro representan los puntos críticos de enlace, anillo y caja, respectivamente. Las líneas representan las trayectorias de enlace.

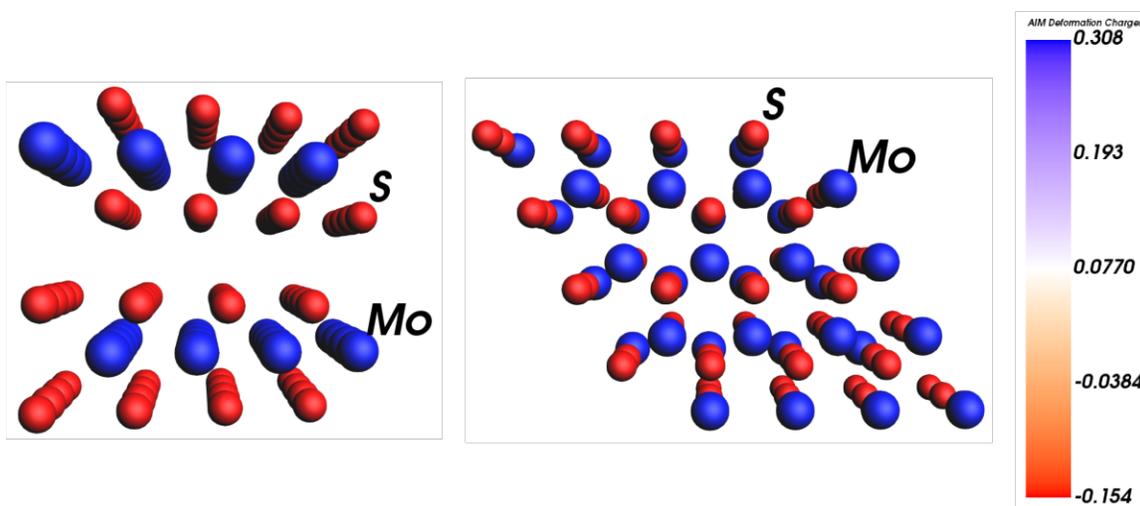


Figura 3.10: Cargas parciales del MoS₂ en bulto. Los colores de los átomos se corresponden con la escala de la derecha.

Monocapa de MoS₂

La estructura presenta enlaces Mo-S (figura 3.11), con valores de ρ_b , $\nabla^2\rho_b$, H_b , $|V_b|/G_b$ y H_b/ρ_b básicamente iguales a los del MoS₂ en bulto, por que son enlaces no covalentes en la región de tránsito a un enlace covalente para Mo-S y un enlace de capa cerrada para S-S. Igualmente, los valores de sus cargas parciales indican que no hay una diferencia significativa con respecto al MoS₂ en bulto, como se puede observar en la

figura 3.12.

Estos valores, sin una modificación apreciable con respecto al MoS_2 en bulto, refuerzan la predicción de interacciones de van der Waals entre las capas del cristal. Además, al tener aislada a la monocapa, las capas de azufre se vuelven zonas nucleofílicas.

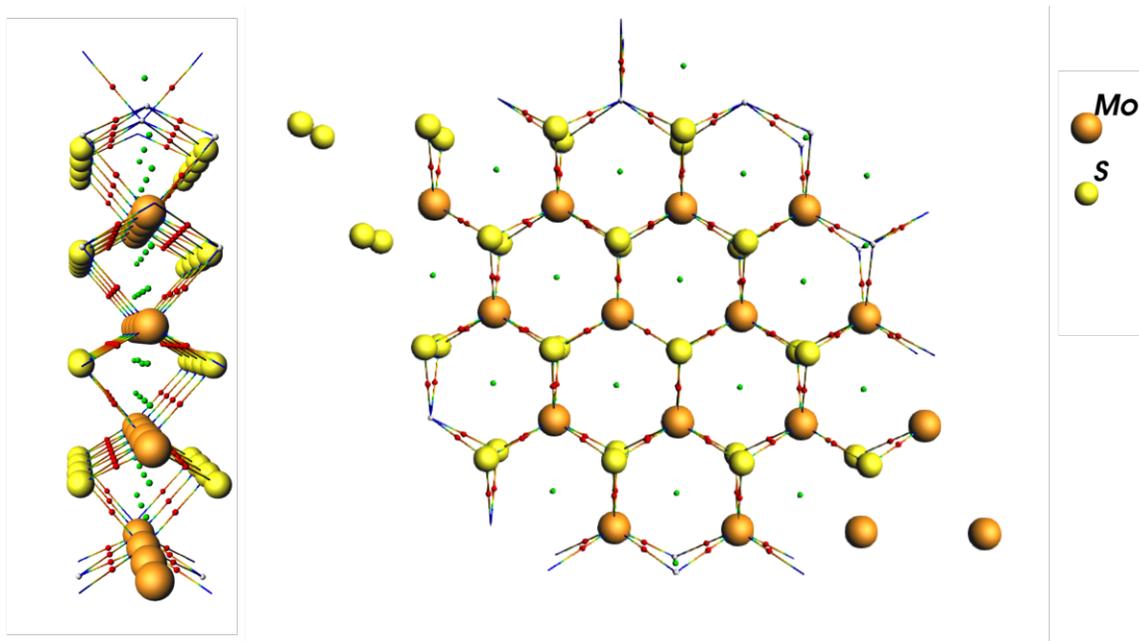


Figura 3.11: Grafo molecular de la monocapa de MoS_2 pura. Los puntos en rojo, verde y azul claro representan los puntos críticos de enlace, anillo y caja, respectivamente. Las líneas representan las trayectorias de enlace.

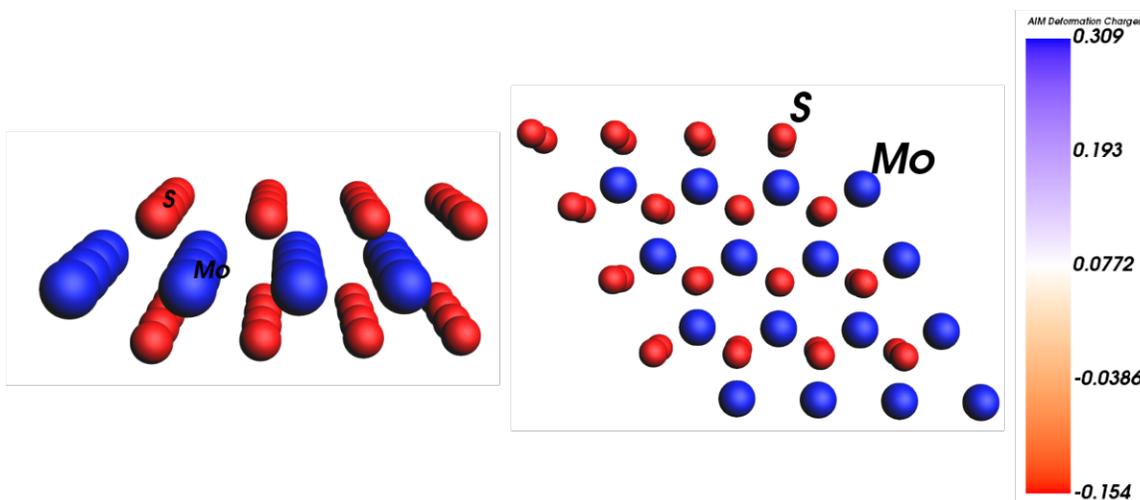


Figura 3.12: Cargas parciales de la monocapa del MoS_2 . Los colores de los átomos se corresponden con la escala de la derecha.

Monocapa de MoS_2 con vacancias de molibdeno

En esta estructura, además de los enlaces Mo-S descritos anteriormente, el cálculo predice enlaces entre azufres (S-S) en la zona inmediata a la vacancia, como se puede observar en la figura 3.13, y los enlaces son no covalentes. Observemos que hay tres de estos enlaces S-S, formando una región cerrada triangular, la cual confirma la presencia del punto crítico de anillo (en verde). Para el enlace Mo-S, el criterio de las densidades de energía electrónica lo sigue catalogando en la región de transición a un enlace covalente. Sin embargo, los valores de ρ_b y $\nabla^2\rho_b$ en los enlaces Mo-S inmediata a la vacancia muestran un incremento del 8.64% y un decremento del 12.60%, lo que implica una mayor concentración de carga. Para los enlaces S-S, los valores de ρ_b , $\nabla^2\rho_b$, H_b , $|V_b|/G_b$ y H_b/ρ_b su distancia de enlace se asimilan a los presentados en el MoS_2 en bulto, por lo que presentan interacción débil, de acuerdo con el signo de $\nabla^2\rho_{\vec{r}_c}$.

Con respecto a la monocapa de MoS_2 pura, el molibdeno cercana a la zona de la vacancia sufrió en promedio una pérdida de carga parcial del 12.34%, mientras que en el resto pierde menos del 0.4%. En el caso del azufre, en la zona cercana a la vacancia su carga parcial aumentó 3.25% y en el resto de la celda disminuyó 2.60%

(figura 3.14). Lo que vuelve al azufre cercana a la zona de la vacancia más nucleofílica y al azufre de la zona restante menos nucleofílica que el azufre de la monocapa pura.

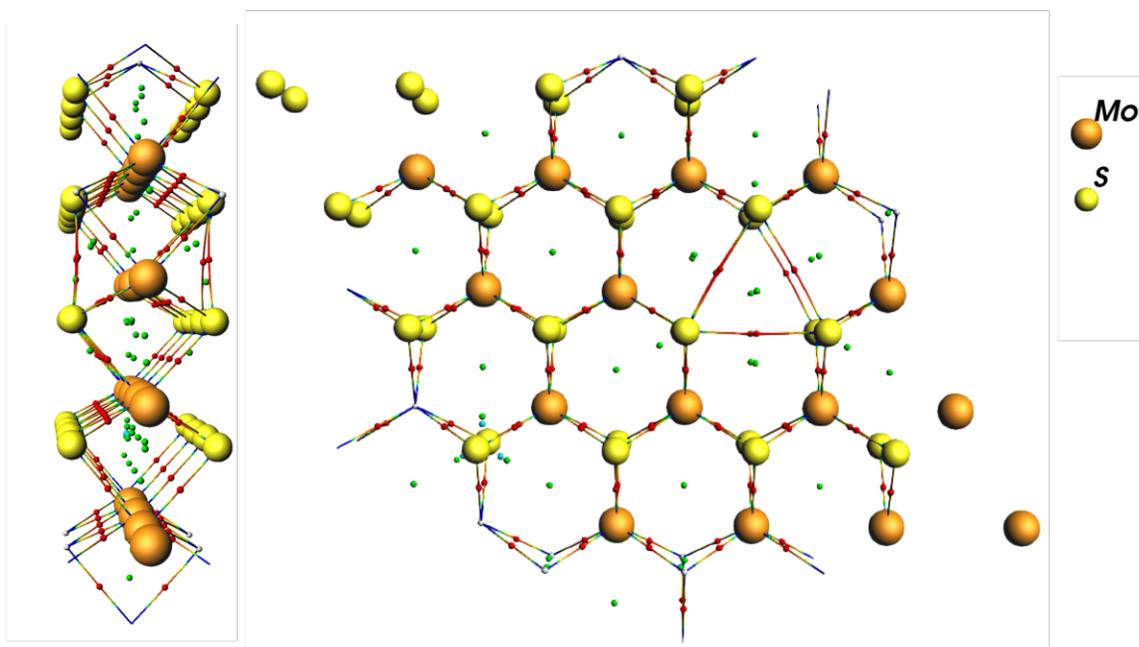


Figura 3.13: Grafo molecular de la monocapa de MoS_2 con vacancia de molibdeno. Los puntos en rojo, verde y azul claro representan los puntos críticos de enlace, anillo y caja, respectivamente. Las líneas representan las trayectorias de enlace.

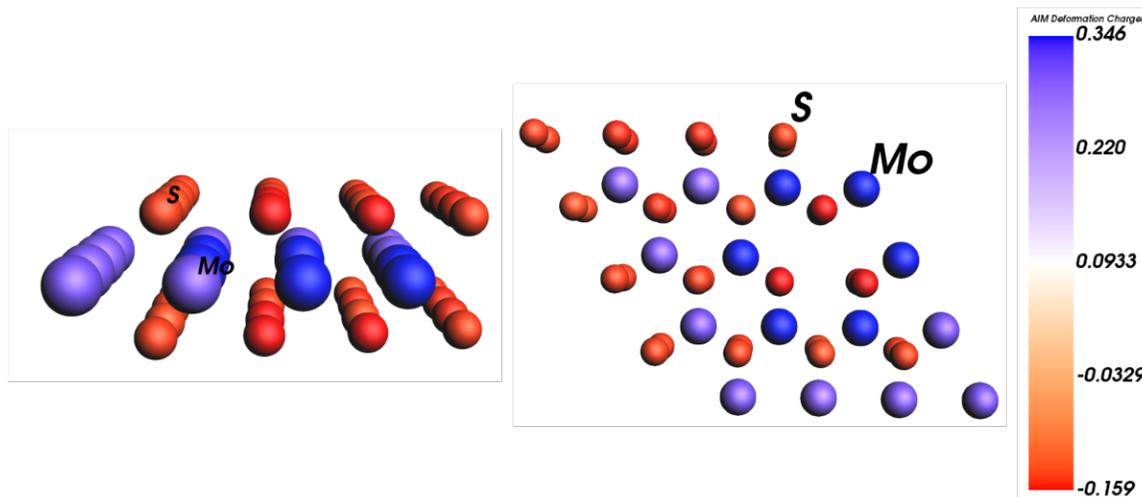


Figura 3.14: Cargas parciales de la monocapa del MoS_2 con vacancias de molibdeno. Los colores de los átomos se corresponden con la escala de la derecha.

Monocapa de MoS_2 dopada sustitucionalmente con zinc

El análisis de Bader predice en este material enlaces no covalentes de Mo-S y seis enlaces Zn-S, como se puede observar en el grafo de la figura 3.15. Para la zona cercana al dopado, ρ_b en Mo-S sufre un incremento del 2.47 % y $\nabla^2\rho_b$ un decremento del 11.81 %, similar al sistema con vacancias. Para Zn-S, ρ_b y $\nabla^2\rho_b$ tienen valores 43.21 % y 6.30 % menores que el enlace Mo-S de la monocapa pura, respectivamente. El valor de ρ_b a casi el mitad de su valor en Zn-S indica que el dopado de zinc se enlaza con menor fuerza a los átomos de azufre. De acuerdo con el signo de $\nabla^2\rho_b$. El zinc no desplaza de la región de tránsito de enlace covalente a los enlaces Mo-S inmediatos a la zona de dopado. Sin embargo, los enlaces Mo-Zn, a pesar de estar en la zona de tránsito de formación de un enlace covalente, los valores de H_b , $|V_b|/G_b$ y H_b/ρ_b lo sitúan más cerca de la región de capa cerrada (enlace débil) que de la de capa abierta, que junto con los valores de ρ_b , son un indicativo de un enlace débil.

La redistribución de la carga es similar a la ocurrida en la monocapa con vacancias. El molibdeno cercano al zinc cede carga, adquiriendo 8.44 % más de su valor con respecto al sistema puro, mientras que en el resto de la celda tiene una ganancia de carga menor al 0.4 %. El azufre enlazado al zinc gana un 25.97 % de su carga original, mientras que en el resto de la celda pierde 1.30 % de su carga. El zinc tiene una carga parcial positiva 9.09 % mayor al del molibdeno en el sistema puro. Tomando en cuenta el valor de ρ_b en Zn-S, junto con el valor de las cargas parciales del zinc y los azufres de dicho enlace, se deduce que el zinc tiene una mayor capacidad de transferir carga que el molibdeno. Esto corresponde a las electronegatividades de Pauling de los elementos, con 1.8 para el molibdeno y 1.6 para el zinc. Es así que el azufre enlazado al zinc adquiere una mayor capacidad nucleofílica que sus contrapartes pura y con vacancias.

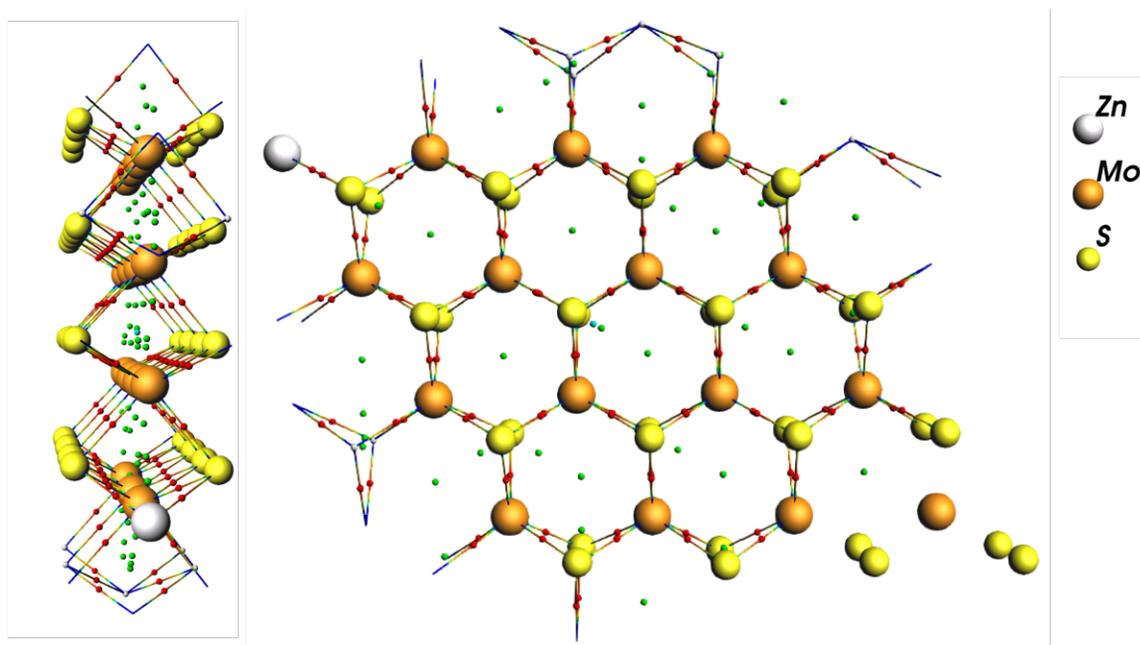


Figura 3.15: Grafo molecular de la monocapa de MoS_2 dopada con zinc. Los puntos en rojo, verde y azul claro representan los puntos críticos de enlace, anillo y caja, respectivamente. Las líneas representan las trayectorias de enlace.

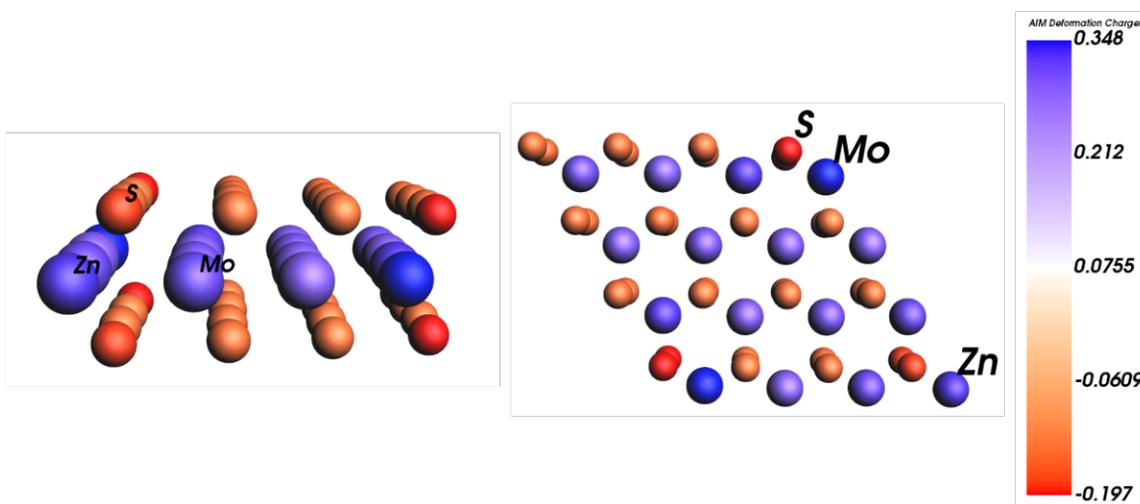


Figura 3.16: Cargas parciales de la monocapa del MoS_2 dopada con zinc. Los colores de los átomos se corresponden con la escala de la derecha.

3.2. Sistemas con Hidrógeno

En esta sección se presentan los resultados de la optimización geométrica y el análisis de Bader de la monocapa de MoS_2 pura, con vacancias de molibdeno y dopada con

zinc, en presencia de un átomo de hidrógeno.

Para las optimizaciones geométricas, se tomaron las estructuras optimizadas con parámetros de red relajados y dispersión de Grimme (R. PBE-D3) y se les añadió a cada estructura un átomo de hidrógeno a una distancia de 1 Å con respecto de una de las capas de azufre. En el caso de la monocapa de MoS₂ pura se utilizó una supercelda de 4x4 celdas unitarias, mientras que para los sistemas con vacancia y con dopado, el átomo de hidrógeno se colocó en la zona inmediata a la vacancia y al dopado, respectivamente. Una vez las geometrías fueron optimizadas, se procedió a obtener sus grafos moleculares y sus cargas parciales.

3.2.1. Propiedades estructurales

Para la optimización geométrica de cada uno de los sistemas se utilizó una calidad numérica Good [34], una base triple- ζ polarizada (TZP), Frozen Core Large [23], ZORA escalar [26] y un potencial de correlación e intercambio con dispersión de Grimme, PBE-D3 [35, 36].

En la tabla 3.7 se reportan las principales distancias interatómicas y las magnitudes de los parámetros de red de las celdas. Al igual que en las tablas 3.3 y 3.4, las etiquetas (vac) y (Zn) delante de ciertas distancias indican su cercanía a zonas de vacancia y dopado, respectivamente. Además, también se ha agregado la etiqueta (H), que indica las distancias inmediatas al lugar en donde se encuentra el hidrógeno. En cada uno de los valores se presenta entre paréntesis su porcentaje de variación con respecto a los valores experimentales de la monocapa de MoS₂ pura, presentada en la tabla 3.2, donde el signo positivo indica un aumento y el signo negativo un decremento. En las figuras 3.17, 3.18 y 3.19 se muestran las geometrías optimizadas de dichos sistemas.

Monocapa de MoS₂

Las distancias promedio en la monocapa de MoS₂, tanto en la zona cercana al hi-

2D MoS2		2D MoS2-V		2D MoS2-Zn	
Magnitud	Valor (Å)	Magnitud	Valor (Å)	Magnitud	Valor (Å)
$ \vec{a} $	12.669(+0.23)	$ \vec{a} $	12.661(+0.17)	$ \vec{a} $	12.730(+0.71)
$d_{\text{Mo-Mo}}$	3.163(+0.09)	$d_{\text{Mo-Mo}}$	3.173(+0.41)	$d_{\text{Mo-Mo}}$	3.177(+0.54)
-	-	$d_{\text{Mo-Mo}}(\text{vac})$	3.183(+0.73)	$d_{\text{Mo-Mo}}(\text{Zn})$	3.266(+3.35)
$d_{\text{Mo-S}}$	2.423(+0.25)	$d_{\text{Mo-S}}$	2.423(+0.25)	$d_{\text{Mo-S}}$	2.424(+0.29)
-	-	$d_{\text{Mo-S}}(\text{vac})$	2.379(-1.57)	$d_{\text{Mo-S}}(\text{Zn})$	2.419(+0.08)
$d_{\text{Mo-S}}(\text{H})$	2.399(-0.75)	$d_{\text{Mo-S}}(\text{H})$	2.493(+3.14)	$d_{\text{Mo-S}}(\text{H})$	2.506(+3.68)
$d_{\text{S-S}}$	3.175(+0.09)	$d_{\text{S-S}}$	3.168(-0.13)	$d_{\text{S-S}}$	3.165(-0.22)
-	-	$d_{\text{S-S}}(\text{vac})$	3.140(-1.01)	$d_{\text{S-S}}(\text{Zn})$	3.189(+0.54)
$d_{\text{S-S}}(\text{H})$	3.196(+0.76)	$d_{\text{S-S}}(\text{H})$	3.019(-4.82)	$d_{\text{S-S}}(\text{H})$	3.103(-2.18)
-	-	-	-	$d_{\text{Zn-Mo}}$	3.291(+4.15)
-	-	-	-	$d_{\text{Zn-S}}$	2.439(+0.91)
-	-	-	-	$d_{\text{Zn-S}}(\text{H})$	3.035(+25.57)
$d_{\text{S-H}}$	1.411	$d_{\text{S-H}}$	1.368	$d_{\text{S-H}}$	1.367

Tabla 3.7: Valores del parámetro de red y del promedio de las distancias de las geometrías optimizadas para la celda unitaria de los sistemas basados en la monocapa de MoS₂ con hidrógeno. Delante de los valores, entre paréntesis, el porcentaje de variación con respecto a los valores experimentales para la monocapa de MoS₂ pura (ver tabla 3.2), donde los signos representan valores por encima o por debajo del valor experimental.

drógeno como en el resto de la celda de 4x4 celdas unitarias, tienen modificaciones menores al 0.8%. La distancia más pequeña entre el hidrógeno y uno de los átomos de la monocapa es de 1.411 Å, con respecto a un azufre (figura 3.17). Dado que tanto el hidrógeno como el azufre son elementos no metálicos, sumado a que el valor de la distancia de enlace entre el hidrógeno y el azufre en estado gaseoso es de 1.34 Å[45], es un buen indicio de que se generó un enlace covalente entre el hidrógeno y el azufre. Esto lo analizaremos más adelante con la teoría de Bader (QTAIM).

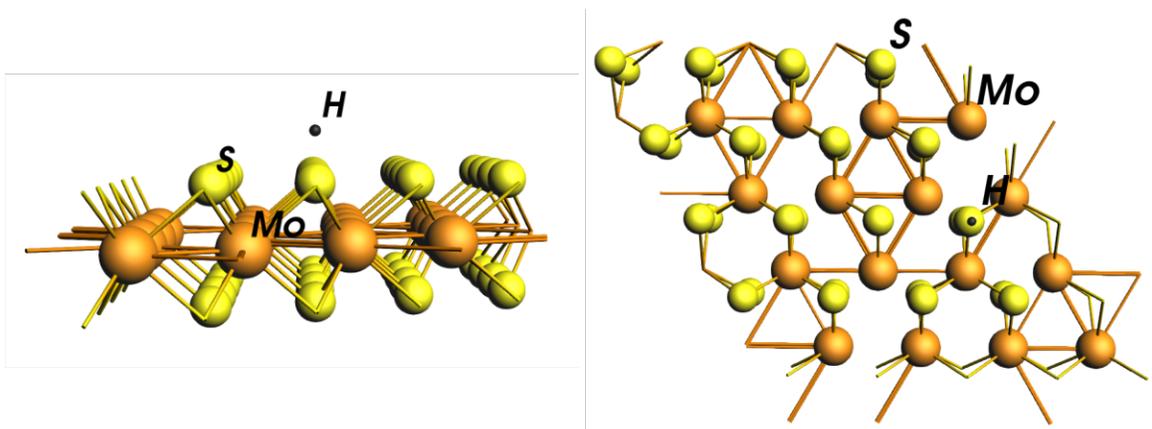


Figura 3.17: Geometría optimizada de la monocapa de MoS_2 pura, con un átomo de hidrógeno.

Monocapa de MoS_2 con vacancias de molibdeno

Al igual que en la tabla 3.3, las distancias promedio en esta estructura mantienen su grado de distorsión menores al 2% con respecto a los valores experimentales de la monocapa pura, salvo en la zona cercana al hidrógeno, con un aumento en $d_{\text{Mo-S}}$ del 3.14% y una disminución en $d_{\text{S-S}}$ del 4.82%, debido al desplazamiento del átomo de azufre, el cual sólo está enlazado a dos molibdenos a diferencia de la monocapa pura, sobre el que se colocó el hidrógeno. La distancia más pequeña entre el hidrógeno y uno de los átomos de la monocapa es de 1.368 Å, con respecto al azufre sobre el que fue colocado (figura 3.18). Bajo los mismos argumentos hechos para la monocapa pura, además del marcado desplazamiento del azufre y la distancia aun menor de 1.368 Å, se tiene un buen indicio de que se generó un enlace covalente entre el hidrógeno y el azufre.

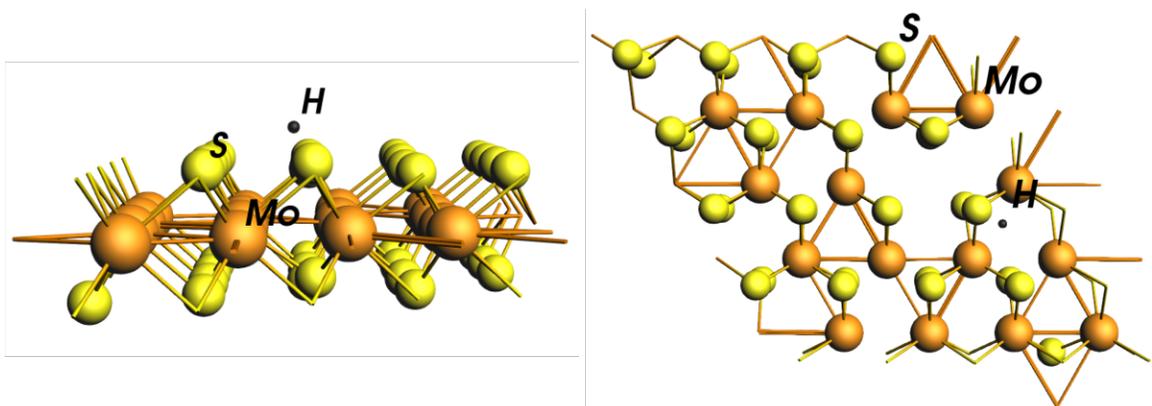


Figura 3.18: Geometría optimizada del MoS_2 con vacancias de molibdeno, con un átomo de hidrógeno.

Monocapa de MoS_2 dopada sustitucionalmente con zinc

Ésta estructura, ante la presencia de hidrógeno, muestra cambios significativos en las zonas cercanas al zinc y al hidrógeno, con respecto a la estructura sin hidrógeno (tabla 3.4). En la zona cercana al zinc, $d_{\text{Zn-S}}$ pasa de un aumento del 4.47 % a un aumento del 0.91 %. En la zona cercana al hidrógeno, $d_{\text{Mo-S}}$ pasa de una reducción de 0.08 % a un aumento de 3.68 %, $d_{\text{S-S}}$ pasa de un aumento de 0.79 % a una reducción de 2.18 % y $d_{\text{Zn-S}}$ de 4.47 % a 25.57 %. Este desplazamiento del zinc, alejándose del hidrógeno y saliendo del plano de la subcapa de molibdenos (figura 3.19), puede deberse a la debilidad de sus enlaces con los azufres, ya remarcado en la tabla 3.5. La distancia más pequeña entre el hidrógeno y uno de los átomos de la monocapa es de 1.367 Å, con respecto al azufre sobre el que fue colocado. Una vez más, se tiene indicios de un enlace covalente entre el azufre y el hidrógeno.

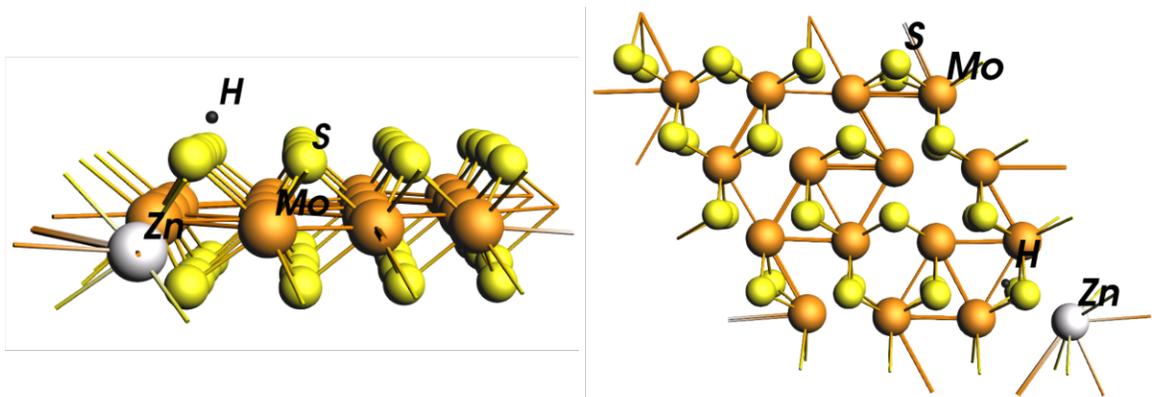


Figura 3.19: Geometría optimizada del MoS₂ dopado con zinc, con un átomo de hidrógeno.

3.2.2. Análisis de Bader

Para el análisis de Bader de cada uno de los sistemas se utilizó una calidad numérica Good [34], una base triple- ζ polarizada (TZP), Frozen Core Large [23], ZORA escalar [26] y un potencial de correlación e intercambio, PBE [35].

En la tabla 3.8 se reportan los enlaces existentes en cada uno de los sistemas, de acuerdo con el análisis de Bader. Además, se presentan los valores promedio de la densidad electrónica (ρ_b), el laplaciano de la densidad electrónica, ($\nabla^2\rho_b$), la distancia de enlace (Distancia E.), la densidad de la energía electrónica total (H_b) y las razones $|V_b|/G_b$ y H_b/ρ_b , evaluados en los puntos críticos de estos enlaces. En las figuras 3.20, 3.22 y 3.24 se muestran los grafos moleculares en las celdas de la monocapa de MoS₂ pura, con vacancias de molibdeno y dopada con zinc, respectivamente.

En la tabla 3.9 están reportados los valores obtenidos de las cargas parciales en cada sistema. En las figuras 3.21, 3.23 y 3.25 se muestran los átomos de los respectivos sistemas coloreados de acuerdo con su carga parcial.

Monocapa de MoS₂

De acuerdo con la tabla 3.8, se reportan dos tipos de enlace: Mo-S y S-H. El enlace

Sistema	Enlace	Distancia E.	ρ_b	$\nabla^2 \rho_b$	H_b	$ V_b /G_b$	H_b/ρ_b
2D MoS ₂	Mo-S	2.422	0.081	0.129	-0.032	1.501	-0.402
	Mo-S(H)	2.399	0.077	0.195	-0.024	1.332	-0.312
	S-H	1.411	0.185	-0.502	-0.215	3.407	-1.159
2D MoS ₂ -vac	Mo-S	2.423	0.081	0.127	-0.033	1.506	-0.404
	Mo-S(vac)	2.379	0.089	0.118	-0.042	1.583	-0.463
	Mo-S(H)	2.493	0.070	0.129	-0.024	1.423	-0.336
	S-S	3.187	0.017	0.044	0.000	0.940	0.040
	S-S(H)	3.217	0.015	0.045	0.001	0.879	0.083
	S-H	1.368	0.203	-0.635	-0.254	3.656	-1.252
2D MoS ₂ -Zn	Mo-S	2.420	0.081	0.129	-0.033	1.504	-0.405
	Mo-S(Zn)	2.433	0.080	0.118	-0.033	1.524	-0.409
	S-S	3.276	0.014	0.044	0.001	0.870	0.089
	Zn-S	2.678	0.044	0.114	-0.008	1.472	-0.628
	S-H	1.367	0.203	-0.631	-0.253	3.650	-1.250

Tabla 3.8: Valores promedio de la densidad electrónica, laplaciano de la densidad electrónica, y las densidades de las energías electrónicas, relacionados con los grafos moleculares QTAIM mostrados en las figuras 3.20, 3.22 y 3.24. Todas las unidades están en u.a., excepto para las distancias de enlace, reportadas en Å.

2D MoS ₂		2D MoS ₂ -V		2D MoS ₂ -Zn	
Átomo	Carga (e)	Átomo	Carga (e)	Átomo	Carga (e)
Mo	0.305	Mo	0.307	Mo	0.307
-	-	Mo(vac)	0.343	Mo(Zn)	0.328
Mo(H)	0.293	Mo(H)	0.321	Mo(H)	0.311
-	-	-	-	Zn	0.313
S	-0.157	S	-0.154	S	-0.155
-	-	S(vac)	-0.156	S(Zn)	-0.194
S(H)	-0.042	S(H)	-0.015	S(H)	-0.041
H	0.052	H	0.019	H	0.027

Tabla 3.9: Valores promedio de las cargas parciales de los sistemas basados en la monocapa de MoS₂ con hidrógeno.

Mo-S sufrió un cambio en los valores de ρ_b y $\nabla^2\rho_b$ en la zona cercana al hidrógeno, disminuyendo un 4.94% en el primero y aumentando 53.54% en el segundo. Sus valores H_b , $|V_b|/G_b$ y H_b/ρ_b lo cituan más cerca de la región de capa cerrada que el resto de los enlaces Mo-S, indicativo de que el enlace se debilitó. Por otro lado, en el enlace S-H el valor de ρ_b aumentó 128.40% con respecto al enlace Mo-S y el de $\nabla^2\rho_b$ 295.28% en términos absolutos, con un valor negativo, indicativo de un enlace covalente, lo cual confirma el criterio de densidad de energía electrónica. La distancia de enlace de 1.411 Å confirma este hecho.

Debido al enlace del hidrógeno con el azufre, se genera una redistribución de carga en la zona cercana a dicho enlace (figura 3.21). los átomos de molibdeno cercanos ganan un 4.87% de su carga parcial original, mientras que el azufre enlazado pierde un 72.73%. Por su parte, el zinc recupera 6.85% de la carga que había cedido, debido a la pérdida del enlace con el azufre enlazado al hidrógeno.

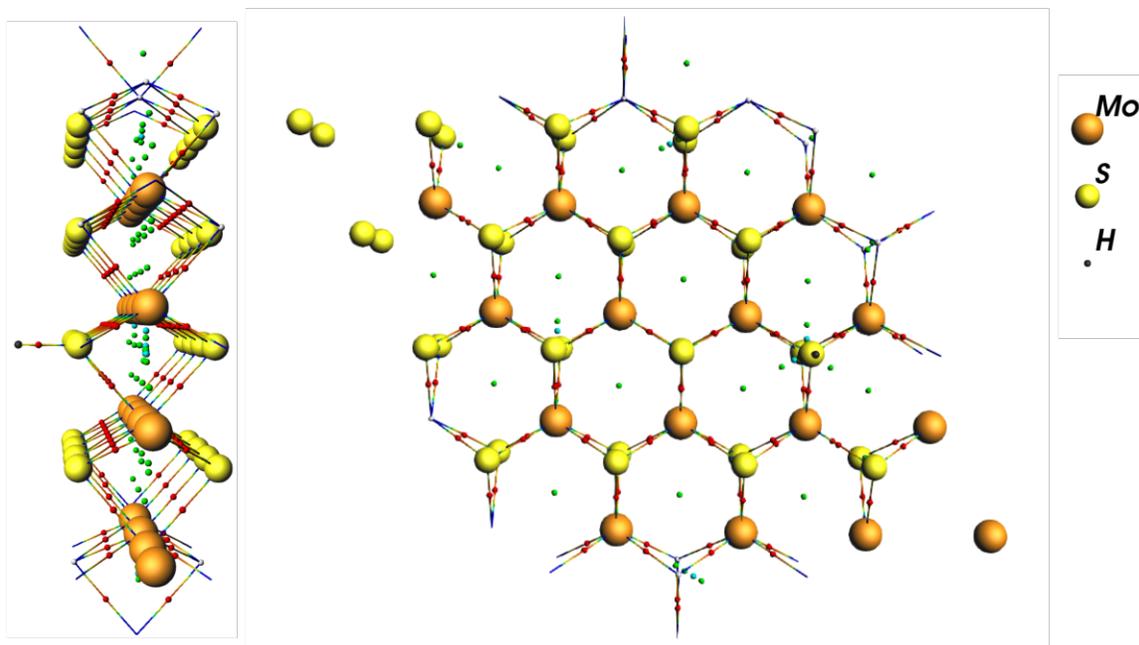


Figura 3.20: Grafo molecular de la monocapa del MoS₂ pura, con un átomo de hidrógeno. Los puntos en rojo, verde y azul claro representan los puntos críticos de enlace, anillo y caja, respectivamente. Las líneas representan las trayectorias de enlace.

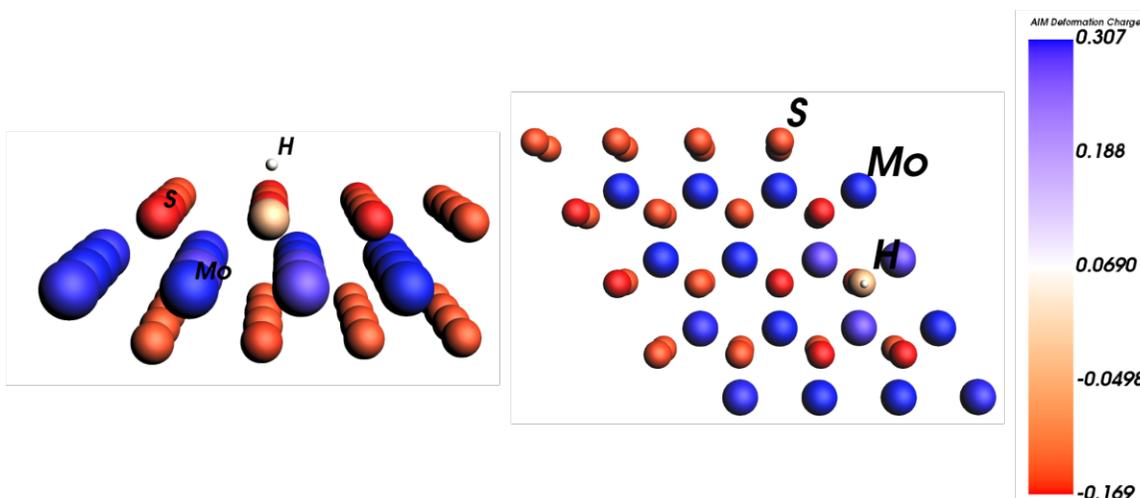


Figura 3.21: Cargas parciales de la monocapa del MoS_2 pura, con un átomo de hidrógeno. Los colores de los átomos se corresponden con la escala de la derecha.

Monocapa de MoS_2 con vacancias de molibdeno

Además de los enlaces Mo-S y S-S, se formó un enlace entre el hidrógeno y un azufre, S-H. En la zona cerca al hidrógeno, en el enlace Mo-S, ρ_b disminuyó 20.45 % y $\nabla^2 \rho_b$ aumentó 16.22 %, que junto al aumento de su distancia, indican un debilitamiento en el enlace. Por su parte, en el enlace S-H, ρ_b y $\nabla^2 \rho_b$ superan, en términos absolutos, en un 150.62 % y 403.97 % a los valores respectivos en enlace Mo-S.

Al igual que en la monocapa pura, el enlace S-H es de naturaleza covalente, y con sus valores absolutos de ρ_b , $\nabla^2 \rho_b$, H_b , $|V_b|/G_b$ y H_b/ρ_b mayores en un 9.73 %, 26.49 %, 18.14 %, 7.31 % y 8.02 %, respectivamente, que sus versiones en la monocapa pura. Junto con su distancia de enlace de 1.368 Å, 3.08 % menor al de la monocapa pura, se deduce que este enlace S-H es más energético que su versión de la monocapa pura. Los átomos de molibdeno cercanos al hidrógeno ganaron 7.22 % de su carga inicial mientras que los azufres perdieron 1.92 % de su carga. El azufre enlazado al hidrógeno perdió 90.57 % de su carga. Esto es aun mayor que la pérdida de carga que tuvo el azufre en la monocapa pura.

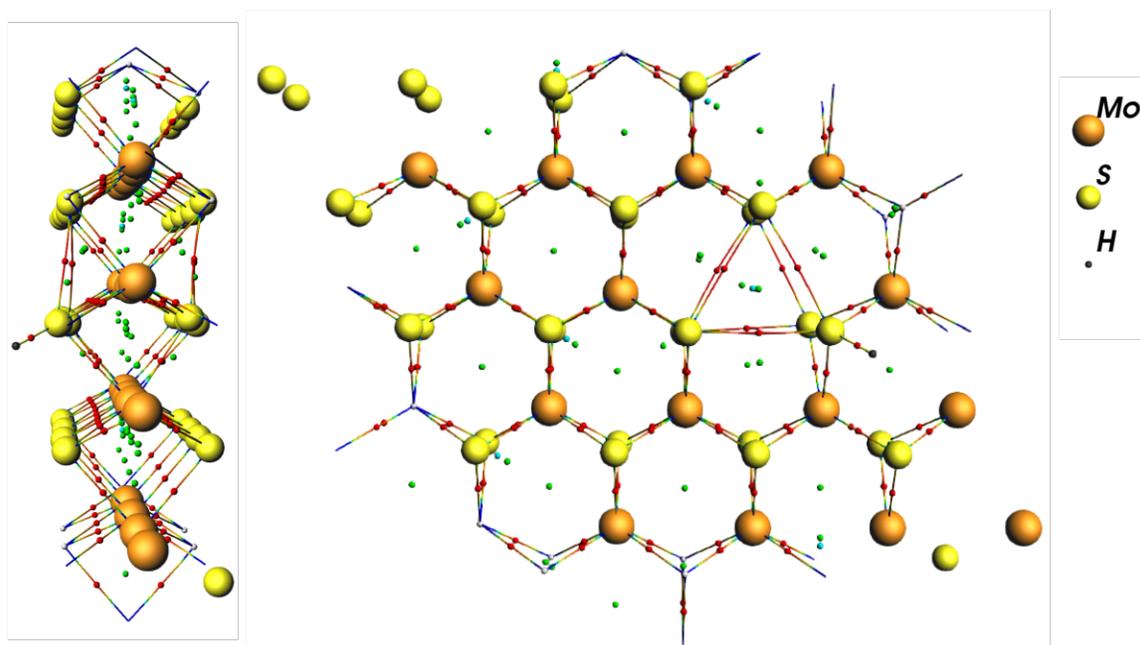


Figura 3.22: Grafo molecular de la monocapa del MoS_2 con una vacante de Mo, con un átomo de hidrógeno. Los puntos en rojo, verde y azul claro representan los puntos críticos de enlace, anillo y caja, respectivamente. Las líneas representan las trayectorias de enlace.

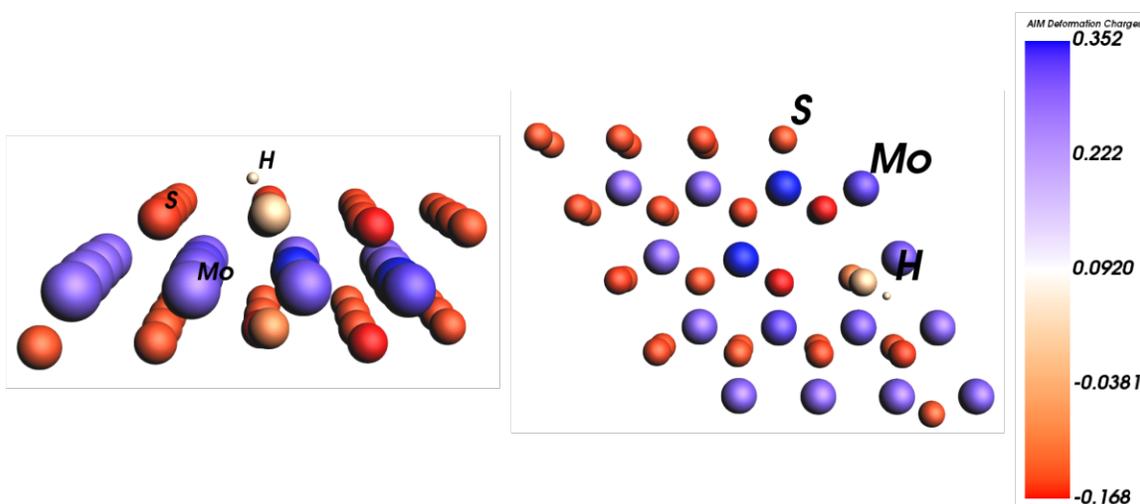


Figura 3.23: Cargas parciales de la monocapa del MoS_2 con vacancias de molibdeno, con un átomo de hidrógeno. Los colores de los átomos se corresponden con la escala de la derecha.

Monocapa de MoS_2 dopada sustitucionalmente con zinc

Además de los enlaces Mo-S y Zn-S, se generaron dos tipos de enlace, S-S y S-H en la zona del dopado (figura 3.24). El azufre que se enlazó al hidrógeno perdió su enlace

con el zinc y se enlazó con los otros dos azufres enlazados al zinc. El valor de ρ_b , $\nabla^2\rho_b$, de sus densidades de energía electrónica y de la distancia de enlace en S-S es similar al del sistema con vacancias y al del MoS₂ en bulto, por lo que es de interacción débil.

En el enlace S-H, de naturaleza covalente, ρ_b , $\nabla^2\rho_b$, H_b , $|V_b|/G_b$ y H_b/ρ_b tiene valores absolutos mayores que sus versiones en la monocapa pura, con respectivos porcentajes de 9.73 %, 25.70 %, 17.67 %, 7.13 % y 7.85 %. Estos resultados son muy similares a los de la monocapa con vacancias, pero todos menores. Así, el enlace S-H es ligeramente menos energético que en sistema con vacancias. Otra similitud de este sistema con el sistema con vacancias es la distancia de enlace de S-H de 1.367 Å, apenas 0.07 % menor.

La carga parcial del los átomos de molibdeno cercanos al hidrógeno aumentó un 6.89 %, mientras que el zinc recuperó 6.85 % de su carga cedida debido a la pérdida de su enlace con el azufre que se enlazó al hidrógeno. Los azufres enlazados al zinc mantuvieron su carga parcial mientras que el azufre enlazado a hidrógeno perdió 78.87 % de su carga (figura 3.25).

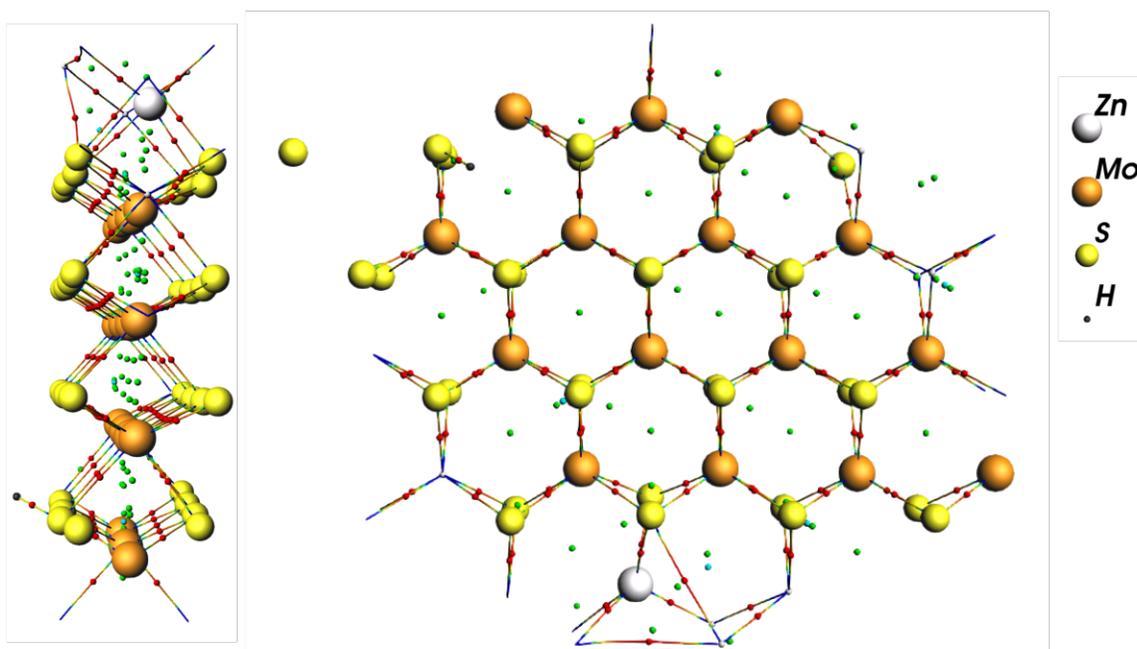


Figura 3.24: Grafo molecular de la monocapa del MoS₂ dopada con zinc, con un átomo de hidrógeno. Los puntos en rojo, verde y azul claro representan los puntos críticos de enlace, anillo y caja, respectivamente. Las líneas representan las trayectorias de enlace.

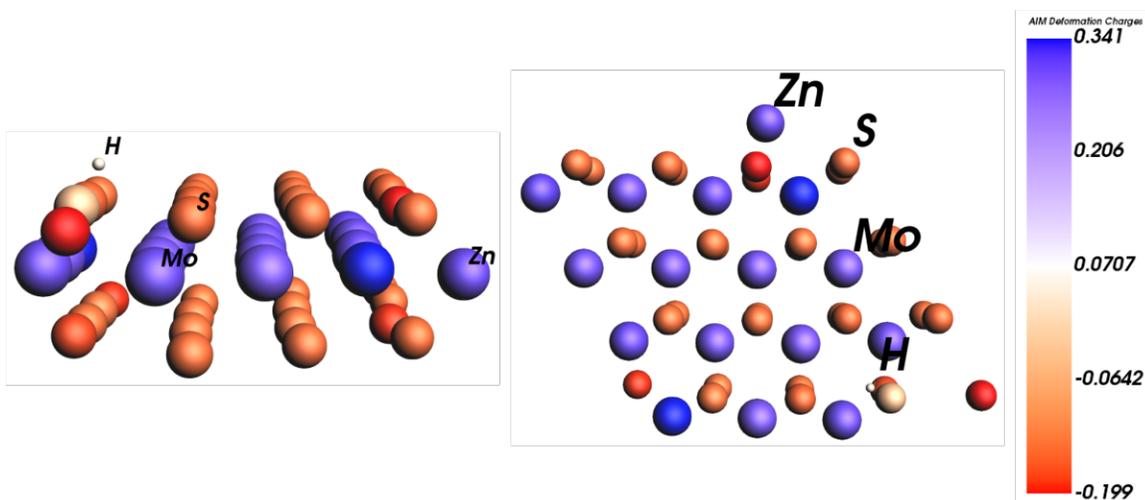


Figura 3.25: Cargas parciales de la monocapa del MoS_2 dopada con zinc, con un átomo de hidrógeno. Los colores de los átomos se corresponden con la escala de la derecha.

3.3. Energía de enlace

En la tabla 3.10 se muestran las energías de enlace de la monocapa de MoS_2 pura, con vacancias de molibdeno (V-Mo 1-15) y dopada con zinc (Zn-Mo 1-15), con y sin el átomo de hidrógeno. La energía de enlace presentada es por celda unitaria. Para hacer corresponder las proporciones entre las celdas de los tres sistemas, el cálculo hecho para el sistema puro corresponde a una celda de 4x4 celdas unitarias.

Sistema	Sin H (eV)	Con H (eV)	ΔE (eV)
2D MoS_2	-344.691	-346.312	-1.621
2D MoS_2 -V	-326.275	-330.461	-4.186
2D MoS_2 -Zn	-329.671	-333.545	-3.875

Tabla 3.10: Energías de enlace de los sistemas basados en la monocapa de MoS_2 , con y sin hidrógeno. También se presenta la diferencia de energía de cada sistema, obteniendo la energía de enlace entre cada uno de éstos con el hidrógeno.

Para los sistemas sin hidrógeno, la menor energía corresponde al sistema puro. La diferencia de energía entre el sistema puro y el sistema con vacancias es de 18.416 eV, mientras que la diferencia entre el sistema puro y el sistema dopado es de 15.020 eV.

Es decir, que la energía de enlace del zinc apenas agrega un 18.44% de la energía de enlace correspondiente al molibdeno en el sistema puro.

Para los sistemas con hidrógeno, el orden de los sistemas respecto a su energía de enlace se mantiene. Sin embargo, es en el sistema con vacancias en la que se invierte mayor energía en el enlace S-H, 158.24% mayor que en el sistema puro. En el sistema dopado también se invierte mayor energía, pero este porcentaje es de 139.05%, 19.19% menor, pero no muy alejado del valor del sistema con vacancias. Esta diferencia entre el sistema puro y los sistemas modificados también se corresponden en las distancias del enlace S-H de los tres sistemas, con 1.411 Å para el sistema puro (menor energía de enlace), y con 1.368 Å y 1.367 Å (mayor energía de enlace) para los sistemas con vacancias y dopado, respectivamente.

Así, requerirá mayor energía romper los enlaces en los sistemas modificados que en el sistema puro.

Capítulo 4

Conclusiones

4.1. Sistemas sin hidrógeno

Como era de esperarse desde el punto de vista teórico, la geometría optimizada con parámetros de red relajados y dispersión de Grimme (R. PBE-D3) presenta los mejores resultados para el MoS₂ en bulto. Los errores porcentuales caen por debajo del 0.30 % sin necesidad de fijar los parámetros de red (F. PBE). Para este sistema no se lograron obtener valores adecuados de su energía de banda prohibida bajo ninguna de las tres geometrías. La topología de la geometría optimizada con R. PBE-D3, predice la existencia de dos tipos de enlace: Mo-S en las monocapas y S-S entre las monocapas, ambas no covalentes. El enlace S-S, en comparación con Mo-S, es de interacción débil. Este resultado concuerda con la evidencia experimental de la existencia de fuerzas de van der Waals entre las monocapas del MoS₂ en bulto.

Igualmente para la monocapa pura, la optimización hecha con parámetros de red relajados y dispersión de Grimme (R. PBE-D3), presentan los mejores resultados. Los errores porcentuales caen por debajo del 0.21 %, logrado una exactitud de tres cifras significativas para d_{S-S} . Con la estructura obtenida bajo los detalles computacionales R. PBE-D3 se logró obtener una banda prohibida directa de 1.85 eV, con un error porcentual de 0.08 %. Los enlaces Mo-S predichos para la geometría optimizada con R. PBE-D3 presenta las mismas características, tanto de cargas parciales como to-

pológicas, de los enlaces Mo-S del sistema en bulto. El valor negativo de las cargas parciales de los azufres los hacen sitios nucleofílicos.

Para el sistema con vacancias, se muestra en general un aumento del valor de $|\vec{a}|$ del 0.89 % para R. PBE y 0.23 % para R. PBE-D3, con respecto al valor experimental de una celda de 4x4 celdas unitarias de la monocapa pura. En las tres geometrías, se obtiene una banda prohibida indirecta, en promedio, 90 % menor que el valor experimental de la monocapa pura, con estados en la zona de banda prohibida del mismo, cercanos al máximo de la banda de valencia. La geometría R. PBE-D3 presenta, además de enlaces Mo-S, enlaces S-S en la zona de la vacancia, ambos no covalentes. Los enlaces S-S son de naturaleza similar a los que hay en el MoS_2 , de interacción débil. Los molibdenos cercanos a la vacancia pierden 12.34 % de su carga parcial y los azufres cercanos a la vacancia ganan 3.25 % de su carga. En el resto de la celda los azufres pierden en promedio 2.60 % de su carga parcial. Los azufres cercanos a la vacancia se vuelven más nucleofílicos.

Para el sistema dopado con zinc, los valores de $d_{\text{Zn-Mo}}$ y $d_{\text{Zn-S}}$ son mayores que los valores experimentales de $d_{\text{Mo-Mo}}$ y $d_{\text{Mo-S}}$ de la monocapa pura, en promedio, 3.27 %. El valor de $|\vec{a}|$ muestra un aumento promedio del 0.97 % con respecto al valor experimental de una celda de 4x4 celdas unitarias de la monocapa pura. Se reporta una banda prohibida indirecta, en promedio, 91 % menor que el valor experimental de la monocapa pura, con estados en la zona de banda prohibida del mismo, cercanos al máximo de la banda de valencia. El resultado es muy similar al sistema con vacancias. En este sistema hay dos tipos de enlace: Mo-S y Zn-S, no covalentes. El zinc tiene mayor capacidad que el molibdeno de transferirle carga a los átomos de azufre, que corresponde con sus electronegatividades de Pauling de 1.6 y 1.8, respectivamente, debido que la carga parcial negativa de los azufres enlazados con el zinc aumenta 25.97 % con respecto a su carga parcial en el sistema puro, lo que lo hace el más nucleofílico de los tres sistemas, pero genera enlaces Zn-S débiles en comparación con los enlaces Mo-S. En el resto de la celda, los azufres pierden en promedio 1.30 % de

su carga.

4.2. Sistemas con hidrógeno

Se generó un enlace covalente entre el hidrógeno y un átomo de azufre de la monocapa, con una distancia de enlace de 1.411 Å, 5.30 % mayor que la distancia de enlace S-H en su estado gaseoso. El enlace S-H formado produjo una redistribución de las cargas parciales en la zona cercana al enlace, donde los molibdenos enlazados al azufre de S-H recuperan 4.87 % de su carga cedida, el azufre perdió un 72.73 % de su carga parcial y el hidrógeno tiene una carga parcial de 0.052 e.

Se generó un enlace covalente entre el hidrógeno y un azufre de la zona de la vacancia, con una distancia de enlace de 1.368 Å, 2.09 % mayor que el enlace S-H en su estado gaseoso y menor que el enlace generado en el sistema puro. Los molibdenos enlazados al azufre del enlace S-H recuperaron 7.22 % de la carga cedida en el sistema puro, mientras que el azufre perdió 90.57 % de su carga. El hidrógeno tiene una carga parcial de 0.019 e, 63.46 % menor que en el sistema puro.

Se generó un enlace covalente entre el hidrógeno y un azufre que estaba enlazado al zinc, pero que perdió dicho enlace en el proceso. Su distancia de enlace es de 1.367 Å, 2.04 % mayor que la distancia de enlace S-H en estado gaseoso y apenas 0.07 % de diferencia con el sistema con vacancias. El zinc se desplazó fuera del plano de la subcapa de molibdenos en el proceso. Los molibdenos enlazados al azufre del enlace S-H recuperaron 6.89 % de su carga cedida en el sistema puro, mientras que el azufre perdió 78.87 % de su carga. El hidrógeno tiene una carga parcial de 0.027 e, 48.07 % menor que en el sistema puro.

4.3. Energía de enlace

La energía de enlace del sistema con vacancias es 5.34 % menor a la energía de enlace de una celda de MoS_2 con las mismas dimensiones, mientras que la energía de enlace del sistema dopado es 4.36 % menor. La energía de enlace del zinc en el sistema dopado apenas representa el 18.44 % de la energía de enlace de un molibdeno en una celda de MoS_2 con las mismas dimensiones, por lo que está debilmente enlazada. Esto explica el desplazamiento del zinc al momento de generarse el enlace con el hidrógeno.

Para los sistemas con hidrógeno, el enlace S-H de menor energía es el del sistema puro, con 1.621 eV. Le sigue el sistema dopado, con 3.875 eV y el de mayor energía de enlace es el sistema con vacancias, con 4.186 eV. El enlace menos energético corresponde con la mayor carga parcial de hidrógeno y con el sistema con la mayor energía de enlace, mientras que el enlace más energético se corresponde con la menor carga parcial del hidrógeno y con el sistema con la menor energía de enlace. Es decir, entre más involucrado esté el azufre con la monocapa, el hidrógeno involucrará más carga en el enlace, y menos será la energía de enlace con el hidrógeno. Esto concuerda con la conclusión de que el zinc está débilmente enlazado, lo que explica que el hidrógeno en el sistema como vacancias esté ligeramente más enlazado que en el sistema dopado.

En el contexto de la aplicación de estos materiales como catalizadores en la reacción de la evolución de hidrógeno, se buscaba que el hidrógeno se ligara débilmente al material. De aquí que para los sistemas con vacancias y dopado, se propone hacer interaccionar el hidrógeno con las zonas no tan cercanas a la zona de vacancia y con dopado, respectivamente, debido a que estas distorsiones en el sistema puro concentran más carga parcial en las zonas inmediatas a las distorsiones, disminuyendo las cargas parciales en otras zonas, como está reportado en la sección de los sistemas sin hidrógeno.

Bibliografía

- [1] Redacción, Interempresas: *El consumo energético en España creció un 1,8 por ciento durante el pasado año*, 2019. <https://www.interempresas.net/Estaciones-servicio/Articulos/251773-El-consumo-energetico-en-Espana-crecio-un-1-8-por-ciento-durante-el-pasado-ano.html>.
- [2] Toh, Rou Jun, Zdeněk Sofer, Jan Luxa, David Sedmidubský y Martin Pumera: *3R phase of MoS₂ and WS₂ outperforms the corresponding 2H phase for hydrogen evolution*. Chem. Commun., 53:3054–3057, 2017.
- [3] Klebanoff, L.: *Hydrogen Storage Technology: Materials and Applications*. CRC Press, 2016, ISBN 9781439841082.
- [4] Cammack, R., M. Frey y R. Robson: *Hydrogen as a Fuel: Learning from Nature*. CRC Press, 2001, ISBN 9780203471043.
- [5] Oxtoby, D.W., H.P. Gillis y N.H. Nachtrieb: *Principles of Modern Chemistry*. Thomson/Brooks/Cole, 5ª edición, 2002, ISBN 9780030353734.
- [6] Chang, R. y K. Goldsby: *Química (11a. ed.)*. 2013, ISBN 9781456245306.
- [7] Bard, A.J. y L.R. Faulkner: *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Wiley, 2000, ISBN 9780471043720.
- [8] Klein, C., J.D. Dana y C.S. Hurlbut: *Manual of Mineral Science*. Manual of Mineralogy. Wiley, 22ª edición, 2002, ISBN 9780471000426.
- [9] Huang, Huihui, Yue Cui, Qi Li, Chaochao Dun, Wei Zhou, Wenxiao Huang, Lei Chen, Corey A. Hewitt y David L. Carroll: *Metallic 1T phase MoS₂ nanosheets*

- for high-performance thermoelectric energy harvesting.* Nano Energy, 26:172 – 179, 2016, ISSN 2211-2855.
- [10] Lin, Xianqing y Jun Ni: *Charge and magnetic states of Mn-, Fe-, and Co-doped monolayer MoS₂.* Journal of Applied Physics, 116:044311–044311, Julio 2014.
- [11] Levine, Ira N.: *Química Cuántica.* Pearson Educación, Madrid, 5^a edición, 2001, ISBN 8420530964.
- [12] Szabo, A. y N.S. Ostlund: *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory.* Dover Books on Chemistry. Dover Publications, 1996, ISBN 9780486691862.
- [13] Kittel, Charles: *Introducción a la Física del Estado Sólido.* Reverté, Barcelona, 3^a edición, 1995, ISBN 8429143173.
- [14] Singleton, John: *Band Theory and Electronic Properties of Solids*, volumen 2 de *Oxford Master Series in Condensed Matter Physics.* Oxford University Press, NY, 2001, ISBN 9780198506447.
- [15] Ashcroft, Neil W. y N. David Mermin: *Solid State Physics.* Saunders College, NY, 1976, ISBN 0030839939.
- [16] Hohenberg, P. y W. Kohn: *Inhomogeneous Electron Gas.* Phys. Rev., 136:B864–B871, Nov 1964.
- [17] Kohn, W. y L. J. Sham: *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects.* Phys. Rev., 140:A1133–A1138, Nov 1965.
- [18] Krasnov, M. L., G. I. Makarenko y A. I. Kiseliov: *Cálculo Variacional (ejemplos y problemas).* International Series of Monographs on Chemistry. Mir, Moscú, 1994, ISBN 0198558651,9780198558651.
- [19] Roothaan, C.C.J.: *New Developments in Molecular Orbital Theory.* Reviews of modern physics. University of Chicago, Department of Physics., 1950.

- [20] Lipschutz, S. y C.M. Ontalba: *Algebra lineal*. Compendios SCHAUM. McGraw-Hill, 1991, ISBN 9788476157589.
- [21] Zettili, Nouredine: *Quantum Mechanics: Concepts and Applications*. John Wiley and Sons, UK, 2ª edición, 2009, ISBN 9780470026793.
- [22] Clementi, Enrico y Carla Roetti: *Roothaan-Hartree-Fock atomic wavefunctions: Basis functions and their coefficients for ground and certain excited states of neutral and ionized atoms, $Z \leq 54$* . Atomic Data and Nuclear Data Tables, 14(3):177 – 478, 1974, ISSN 0092-640X.
- [23] Velde, G. te, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders y T. Ziegler: *Chemistry with ADF*. Journal of Computational Chemistry, 22(9):931–967, 2001.
- [24] Lenthe, E. van, E. J. Baerends y J. G. Snijders: *Relativistic regular two-component Hamiltonians*. The Journal of Chemical Physics, 99(6):4597–4610, 1993.
- [25] Hazewinkel, M.: *Encyclopaedia of mathematics: an updated and annotated translation of the Soviet "Mathematical encyclopaedia"*. Encyclopaedia of Mathematics: An Updated and Annotated Translation of the Soviet "Mathematical Encyclopaedia". Reidel, 1990, ISBN 9781556080104.
- [26] Lenthe, E. van, J. G. Snijders y E. J. Baerends: *The zero-order regular approximation for relativistic effects: The effect of spin-orbit coupling in closed shell molecules*. The Journal of Chemical Physics, 105(15):6505–6516, 1996.
- [27] *Relativistic Effects and Spin*, 2020. www.scm.com/doc/BAND/Model_Hamiltonians/Relativistic_Effects_and_Spin.html.
- [28] Velde, G. te y E. J. Baerends: *Precise density-functional method for periodic structures*. Phys. Rev. B, 44:7888–7903, Oct 1991.

- [29] Apostol, T.M.: *Calculus II: Cálculo con funciones de varias variables y álgebra lineal, con aplicaciones a las ecuaciones diferenciales y a las probabilidades*. Vol. Reverte, 2019, ISBN 9788429194821.
- [30] Matta, C.F., R.J. Boyd y A. Becke: *The Quantum Theory of Atoms in Molecules: From Solid State to DNA and Drug Design*. Wiley, 2007, ISBN 9783527307487.
- [31] Fonseca Guerra, Célia, J. Snijders, G. Velde y Evert Baerends: *Towards an order- N DFT method*. Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta), 99:391–403, Noviembre 1998.
- [32] *Página de ADF*, 2020. www.scm.com.
- [33] Zheng, Huiling, Yang Baishun, Dingdi Wang, Han Ruilin, Xiaobo Du y Yu Yan: *Tuning magnetism of monolayer MoS_2 by doping vacancy and applying strain*. Applied Physics Letters, 104:132403–132403, Marzo 2014.
- [34] Franchini, Mirko, Pierre Herman Theodoor Philipsen y Lucas Visscher: *The Becke Fuzzy Cells Integration Scheme in the Amsterdam Density Functional Program Suite*. Journal of Computational Chemistry, 34(21):1819–1827, 2013.
- [35] Perdew, John P., Kieron Burke y Matthias Ernzerhof: *Generalized Gradient Approximation Made Simple*. Phys. Rev. Lett., 77:3865–3868, Oct 1996.
- [36] Grimme, Stefan, Jens Antony, Stephan Ehrlich y Helge Krieg: *A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu*. The Journal of Chemical Physics, 132(15):154104, 2010.
- [37] Böker, Th., R. Severin, A. Müller, C. Janowitz, R. Manzke, D. Voß, P. Krüger, A. Mazur y J. Pollmann: *Band structure of MoS_2 , MoSe_2 , and $\alpha\text{-MoTe}_2$ Angle-resolved photoelectron spectroscopy and ab initio calculations*. Phys. Rev. B, 64:235305, Nov 2001.

- [38] Zahid, Ferdows, Lei Liu, Yu Zhu, Jian Wang y Hong Guo: *A generic tight-binding model for monolayer, bilayer and bulk MoS₂*. AIP Advances, 3(5):052111, 2013.
- [39] Kan, M., J. Y. Wang, X. W. Li, S. H. Zhang, Y. W. Li, Y. Kawazoe, Q. Sun y P. Jena: *Structures and Phase Transition of a MoS₂ Monolayer*. The Journal of Physical Chemistry C, 118(3):1515–1522, 2014.
- [40] Liu, Peitao, Jingyi Zhu, Jingyan Zhang, Kun Tao, Daqiang Gao y Pinxian Xi: *Active basal plane catalytic activity and conductivity in Zn doped MoS₂ nanosheets for efficient hydrogen evolution*. Electrochimica Acta, 260:24 – 30, 2018, ISSN 0013-4686.
- [41] Kobayashi, Katsuyoshi y Jun Yamauchi: *Electronic structure and scanning-tunneling-microscopy image of molybdenum dichalcogenide surfaces*. Phys. Rev. B, 51:17085–17095, Jun 1995.
- [42] Kumar, A. y P.K. Ahluwalia: *Electronic structure of transition metal dichalcogenides monolayers 1H-MX₂ (M = Mo, W; X = S, Se, Te) from ab-initio theory: new direct band gap semiconductors*. Eur. Phys. J. B, 85(6):186, 2012.
- [43] Kuc, A., N. Zibouche y T. Heine: *Influence of quantum confinement on the electronic structure of the transition metal sulfide TS₂*. Phys. Rev. B, 83:245213, Jun 2011.
- [44] Splendiani, Andrea, Liang Sun, Yuanbo Zhang, Tianshu Li, Jonghwan Kim, Chi Yung Chim, Giulia Galli y Feng Wang: *Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS₂*. Nano Letters, 10(4):1271–1275, 2010. PMID: 20229981.
- [45] Haynes, W.M.: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press, 2011, ISBN 9781439855126.