

Evaluación teórica de óxido de fosforeno azul para la adsorción de gases de bajo peso molecular



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Trabajo de grado para optar al título de Doctor en Ingeniería

Presentado por: **Edison Albert Zuluaga Hernández**

Director: **Ludovic Dorkis**

Codirector: **Julian David Correa Abad**

Universidad Nacional de Colombia - Sede Medellín

Facultad de Minas

Medellín, 2019

Agradecimientos

Han sido muchas personas las que han compartido conmigo durante mi vida. Para todas ellas solo tengo palabras de agradecimiento por su amor, tiempo, enseñanzas, paciencia y gratos momentos que me han brindado a lo largo de mi existencia. Pero hoy, quiero resaltar tres seres humanos magníficos que han sido los artífices fundamentales para la realización de este trabajo, porque se convirtieron en el soporte y la luz que necesitaba en los momentos más sombríos de este doctorado. Ellos son mi madre Edilma Hernández y los profesores Julian Correa y Ludovic Dorkis, infinitas gracias por todo lo que me han dado y enseñado.

Edison Zuluaga, dos de abril del 2019.

1. Introducción.	21
1.1. Objetivos.	27
1.1.1. Objetivo general.	27
1.2. Objetivos específicos.	27
2. Introducción a la teoría del funcional de la densidad.	29
2.1. El problema de muchos cuerpos.	29
2.2. Aproximación de núcleos fijos.	32
2.3. Aproximación de electrón independiente.	33
2.4. Principio de exclusión.	35
2.4.1. Aproximación de campo medio.	35
2.5. Aproximación de Hartree- Fock.	37
2.6. Ecuaciones de Kohn-Sham.	37
2.6.1. Potencial de intercambio y correlación.	38
2.7. Pseudopotenciales.	40
2.8. Bases para los Orbitales atómicos.	40

Índice general

2.9. Paquete SIESTA.	41
2.10. Función dieléctrica y propiedades ópticas.	42
3. Adsorción de moléculas sobre el óxido de fosforeno azul.	44
3.1. Metodología computacional.	44
3.2. Geometría del óxido de fosforeno azul.	45
3.3. Propiedades opto-electrónicas del óxido de fosforeno azul.	47
3.4. Estructura electrónica de las superceldas de óxido de fosforeno azul.	49
3.5. Interacción de gases con el óxido de fosforeno azul.	50
3.5.1. Resultados para el oxígeno (O_2).	52
3.5.2. Resultados para el átomo de hidrógeno (H).	56
3.5.3. Resultados para el metano (CH_4).	59
3.5.4. Resultados para el dióxido de carbono (CO_2).	64
3.5.5. Resultados para monóxido de carbono (CO).	71
3.5.6. Resultados para el óxido nitroso (N_2O).	79
3.5.7. Resultados para el dióxido de azufre (SO_2).	84
3.5.8. Resultados de una vacancia de oxígeno.	91
4. Conclusiones.	107
Bibliografía	110

Índice de figuras

1.1. Estructura del fosforeno azul (BP). A) vista superior y B) vista lateral. . .	25
1.2. Posiciones de adsorción sobre el fosforeno azul. El sitio puente (b); sitio centro uno tetrahedral (c1); sitio centro dos hexagonal (c2) y el sitio top (t).	27
3.1. Celda unidad (izquierda y superior derecha) y supercelda (lado derecho inferior) del BPO, la esfera negra es la posición de adsorción puente (b), la esfera café es la posición de adsorción top (t), la esfera azul es la posición de adsorción centro uno (c1) y la esfera morada es la posición de adsorción centro dos (c2).	46
3.2. Estructura de bandas electrónicas de la celda unidad del BPO. Lado izquierdo tomada de [71] y lado derecho calculada con SIESTA.	47
3.3. Comparación de la parte imaginaria de la función dieléctrica del BP y BPO; para la polarización en x , y y z	48
3.4. Estructura de bandas superceldas desde $1 \times 1 \times 1$ (a) hasta $5 \times 5 \times 1$ (e) de BPO.	50
3.5. Comparación entre la estructura de bandas electrónica del BP y el BPO. .	51

Índice de figuras

- 3.6. Vista superior de las posiciones iniciales de las moléculas en la supercelda $3 \times 3 \times 1$ del BPO. La posición top sobre un átomo de oxígeno es representada con una esfera café,(t). La posición puente entre dos oxígenos superiores, es representada con una esfera negra (b). La posición centro uno sobre un fósforo inferior (c1) es representada con una esfera azul. Por último, la posición centro dos ubicada en un hueco en la mitad del hexágono, está representada por una esfera púrpura (c2). 51
- 3.7. Posiciones finales de la molécula de oxígeno (O_2) para las cuatro posiciones escogidas, la primera imagen es la vista superior y la imagen inferior es la vista lateral. A) posición puente (b-v); B) posición centro uno (c1-l); C) posición centro dos (c2-v) y D) posición top (t-l). Fósforo violeta y oxígeno rojo. 54
- 3.8. Densidad de estados del BPO para las posiciones de fisisorción de la molécula de oxígeno (O_2): puente (negro), centro uno (azul), centro dos (púrpura) y top (café), con dos diferentes orientaciones de fisisorción, vertical (b, c1, c2 y t) y horizontal (b_1, c1_1, c2_1 y t_1). Las componentes de espín-arriba (curvas positivas) y espín-abajo (curvas negativas) son consideradas. 55
- 3.9. Parte imaginaria de la función dieléctrica del BPO con O_2 . Las líneas continuas son la interacción del BPO con la molécula y las líneas punteadas es la respuesta óptica del BPO 56
- 3.11. Densidad de estados del BPO para cada una de las posiciones de adsorción del hidrógeno (H). BPO sin adsorción (verde), adsorción puente (línea negra), adsorción centro uno (línea azul) y adsorción centro dos (línea púrpura). 58

Índice de figuras

3.10. Estructura de bandas de la adsorción de hidrógeno (H) para tres posiciones. BPO sin adsorción (verde), adsorción puente (b), adsorción centro uno (azul) y adsorción centro dos (púrpura).	58
3.12. Parte imaginaria de la función dieléctrica del BPO con hidrógeno (H). Para la posición centro uno. Las líneas continuas son la interacción del BPO con la molécula y las líneas punteadas es la respuesta óptica del BPO.	59
3.13. Posiciones finales de la molécula de metano (CH_4) para las cuatro posiciones escogidas, la primera imagen es la vista superior y la imagen inferior es la vista lateral. A) posición puente; B) posición centro uno (c1); C) posición centro dos (c2) y D) posición top (t). Fósforo violeta; oxígeno rojo; carbono café e hidrógeno blanco.	60
3.14. Estructura de bandas electrónicas de la fisorción del metano (CH_4) para cuatro diferentes posiciones sobre el BPO. Los colores de la gráfica indican: (a) BPO sin molécula (verde); (b) fisorción puente (negro); (c) fisorción centro uno (azul); (d) fisorción centro dos (púrpura) y (e) fisorción top (café).	61
3.15. Densidad de estados del BPO para cada una de las posiciones de fisorción del metano (CH_4). El recuadro muestra una ampliación en el rango de energía de -2 a $-1,2$ eV.	62
3.16. Parte imaginaria de la función dieléctrica del óxido de BPO con metano (CH_4) en la posición centro uno (c1). Para la polarización en los tres ejes (x , y y z). Las líneas continuas son la interacción del BPO con la molécula de metano (CH_4) y las líneas punteadas es la respuesta óptica del BPO. .	63
3.17. Diferencia de la densidad de carga para el BPO con la molécula de metano en la posición centro uno.	64

Índice de figuras

- 3.18. Posiciones finales de la molécula de dióxido de carbono (CO_2) para las cuatro posiciones escogidas, la primera imagen es la vista superior y la imagen inferior es la vista lateral. A) posición puente (b- Cx); B) posición centro uno (c1- Cy); C) posición centro dos (c2- Cy) y D) posición top (t- Oy). Fósforo violeta; oxígeno rojo y carbono café. 65
- 3.19. Estructura de bandas de la fisorción del dióxido de carbono (CO_2) para la posición top, con diferentes orientaciones sobre el BPO. Los colores de la gráfica son: BPO (verde) y fisorción de la molécula en la posición top (café). 68
- 3.20. Estructura de bandas de la fisorción del dióxido de carbono (CO_2) para tres diferentes posiciones sobre el BPO. Los colores de la gráfica son: (a y b) Fisorción en la posición puente (negro), (c y d) fisorción en la posición centro uno (azul) y (e y f) fisorción en la posición centro dos (púrpura). 68
- 3.21. Densidad de estados del BPO para cada una de las orientaciones de fisorción en la posición top del CO_2 . Los colores de la gráfica son: BPO sin molécula (verde) y fisorción en la posición top en las diferentes orientaciones del CO_2 (café). 69
- 3.22. Densidad de estados del BPO para cada una de las posiciones puente (b), centro uno (c1) y centro dos (c2) con diferentes orientaciones de fisorción del CO_2 69
- 3.23. Parte imaginaria de la función dieléctrica del BPO con el dióxido de carbono (CO_2) en la posición centro dos con una orientación de los átomos de oxígeno variando en el eje y . Para la polarización en los tres ejes (x , y y z). Las líneas continuas son la interacción del BPO con la molécula y las líneas punteadas es la respuesta óptica del BPO. 71

Índice de figuras

3.24. Diferencia de la densidad de carga para el BPO con la molécula de dióxido de carbono en la posición centro dos.	72
3.25. Posiciones finales de la molécula de monóxido de carbono (CO) para las cuatro posiciones escogidas, la primera imagen es la vista superior y la imagen inferior es la vista lateral. A) posición puente (b- O); B) posición centro uno (c1- O); C) posición centro dos (c2- O) y D) posición top (t- Oy). Fósforo violeta; oxígeno rojo y carbono café.	73
3.26. Estructura de bandas de la fisisorción de monóxido de carbono (CO) para las posiciones top con diferentes orientaciones de fisisorción. (a) estructura de bandas del BPO. (b y c) BPO con CO en posición vertical. (d) CO en posición horizontal fisisorción por el lado del oxígeno y el átomo de carbono está ubicado sobre el eje y. (e) CO en posición horizontal fisisorción por el lado del oxígeno y el átomo de carbono está ubicado sobre el eje x. (f) CO en posición horizontal fisisorción por el lado del carbono y el átomo de oxígeno está ubicado sobre el eje y. (g) CO en posición horizontal fisisorción por el lado del carbono y el átomo de oxígeno está ubicado sobre el eje x.	75
3.27. Estructura de bandas de la fisisorción del monóxido de carbono (CO) para las posiciones puente (negro), centro uno (azul) y centro dos (púrpura) con dos diferentes orientaciones verticales de fisisorción. La primera letra indica la posición (ver notación en la Figura 3.6) y la segunda letra (C o O) indica cual es el átomo más cercano al BPO.	75
3.28. Densidad de estados del BPO para cada una de las posiciones top de la fisisorción del monóxido de carbono (CO). Para la notación ver Figura 3.26	76
3.29. Densidad de estados del BPO para cada una de las posiciones puente, centro uno y centro dos de la fisisorción del monóxido de carbono (CO). Para ver notación ver Figura 3.27.	76

Índice de figuras

- 3.30. Parte imaginaria de la función dieléctrica del BPO con monóxido de carbono (CO). Para la polarización en los tres ejes (x , y y z). Las líneas continuas son la interacción del BPO con la molécula CO y las líneas punteadas es la respuesta óptica del BPO 77
- 3.31. Diferencia de la densidad de carga para el BPO con la molécula de monóxido de carbono en la posición centro uno. 78
- 3.32. Posiciones finales de la molécula de óxido nitroso (N_2O) para las cuatro posiciones escogidas, la primera imagen es la vista superior y la imagen inferior es la vista lateral. A) posición puente (b- Nx); B) posición centro uno (c1- Ny); C) posición centro dos (c2- Nx) y D) posición top (t- Nxy). Fósforo violeta; oxígeno rojo y nitrógeno gris. 80
- 3.33. Estructura de bandas de la fisorción del óxido nitroso (N_2O) para las posiciones centro dos (púrpura) y top (café) con diferentes orientaciones de fisorción en el BPO. El cálculo se inició con la molécula del N_2O en posición horizontal y el nitrógeno del medio fue ubicado en el centro de la posición escogida. Las posiciones de los otros dos átomos variaron en uno de los ejes (x o y) o en los dos ejes (xy). 82
- 3.34. Estructura de bandas de la fisorción del óxido nitroso (N_2O) para las posiciones puente (negro) y centro uno (azul) con dos diferentes orientaciones de fisorción en el BPO. El cálculo se inició con la molécula del N_2O en posición horizontal y el nitrógeno del medio fue ubicado en el centro de la posición escogida. Las posiciones de los otros dos átomos variaron en uno de los ejes (x o y). 82

Índice de figuras

3.35. Densidad de estados del BPO para cada una de las posiciones y orientaciones fisorción del óxido nitroso (N_2O). Para todas las posiciones iniciales de la molécula del N_2O , en cada uno de los sitios escogidos, se inició el cálculo en posición horizontal y siempre el nitrógeno del medio de la molécula fue ubicado en el centro de la posición escogida. Las posiciones de los otros dos átomos variaron en uno de los ejes (x o y) o en los dos ejes (xy).	83
3.36. Parte imaginaria de la función dieléctrica del BPO con el óxido nitroso (N_2O), en la posición centro dos con una orientación $c2_Nx$. Para la polarización en los tres ejes (x , y y z). Las líneas continuas son la interacción del BPO con la molécula y las líneas punteadas es la respuesta óptica del BPO	84
3.37. Diferencia de la densidad de carga para el BPO con la molécula de óxido nitroso en la posición centro dos.	85
3.38. Posiciones finales de la molécula de dióxido de azufre (SO_2) para las cuatro posiciones escogidas, la primera imagen es la vista superior y la imagen inferior es la vista lateral. A) posición puente ($b-O-x$); B) posición centro uno ($c1-O-y$); C) posición centro dos ($c2-S-x$) y D) posición top (t_S-Ob). Fósforo violeta; oxígeno rojo y azufre amarillo.	86
3.39. Estructura de bandas de la fisorción de dióxido de azufre (SO_2) para las posiciones top con diferentes orientaciones de fisorción con los oxígenos hacia abajo (t_O) y con los oxígenos hacia arriba (t_S).	88
3.40. Estructura de bandas de la fisorción de dióxido de azufre (SO_2) para las posiciones: puente (negro), centro uno (azul) y centro dos (púrpura) con dos diferentes orientaciones de fisorción. Con variación de las posiciones de los oxígenos en el eje y (b_x , $c1_x$ y $c2_y$) y con variación de la posición de los oxígenos en el eje x (b_y , $c1_y$ y $c2_y$).	88

Índice de figuras

3.41. Densidad de estados del BPO para cada una de las posiciones top de fisisorción del dióxido de azufre (SO_2) con los oxígenos hacia abajo (O) y con los oxígenos hacia arriba (S).	89
3.42. Densidad de estados del BPO para las posiciones de fisisorción del dióxido de azufre (SO_2): puente (negro), centro uno (azul) y centro dos (púrpura), con dos diferentes orientaciones de fisisorción. Con variación de las posiciones de los oxígenos en el eje y (b_x , $c1_x$ y $c2_y$) y con variación de la posición de los oxígenos en el eje x (b_y , $c1_y$ y $c2_y$).	89
3.43. Parte imaginaria de la función dieléctrica del BPO con el dióxido de azufre (SO_2). Para la posición top con orientación de los oxígenos hacia abajo y el azufre hacia arriba (t_SOb). Las líneas continuas son la interacción del BPO con la molécula y las líneas punteadas es la respuesta óptica del BPO	91
3.44. Diferencia de la densidad de carga para el BPO con la molécula de dióxido de azufre en la posición top.	92
3.45. Estructura de bandas electrónicas del BPO con una vacancia de oxígeno.	93
3.46. Densidad de estados del BPO con una vacancia de oxígeno (BPO-V).	94
3.47. Parte imaginaria de la función dieléctrica del BPO (líneas continuas); BPO con una vacancia de oxígeno (BPO-V, líneas entrecortadas) y BP (líneas punteadas).	95
3.48. Posiciones finales de la moléculas con una vacancia de oxígeno para las moléculas de metano (A) y la molécula de monóxido de carbono con tres diferentes orientaciones. Fósforo violeta, oxígeno rojo, carbono café e hidrógeno blanco.	97

Índice de figuras

3.49. Posiciones finales de las moléculas con una vacancia de oxígeno. Dióxido de carbono (A), óxido nitroso (B), dióxido de azufre (C) y la molécula de oxígeno. Fósforo violeta, oxígeno rojo, azufre amarillo, carbono café y nitrógeno gris.	98
3.50. Estructura de bandas del BPO con una vacancia de oxígeno (BPO-V) con la adsorción de las moléculas sobre la vacancia. Para el monóxido de carbono (CO) se realizó la adsorción por ambos átomos y cuando la adsorción se realizó por el átomo de carbono, se evaluaron dos orientaciones: vertical (CO_C_v) y horizontal (CO_C_1).	99
3.51. Densidad de estados del BPO con una vacancia de oxígeno (BPO-V) para cada una de las moléculas adsorbidas sobre la vacancia.	100
3.52. Parte imaginaria de la función dieléctrica del BPO con una vacancia de oxígeno (BPO-V, líneas entrecortadas) y con la fisorción de metano (CH_4 , líneas continuas).	101
3.53. Parte imaginaria de la función dieléctrica del BPO con una vacancia de oxígeno (BPO-V, líneas entrecortadas) y con la fisorción del dióxido de carbono (CO_2 , líneas continuas).	101
3.54. Diferencia de la densidad de carga para el BPO con una vacancia y la molécula de dióxido de carbono.	102
3.55. Parte imaginaria de la función dieléctrica del BPO con una vacancia de oxígeno (BPO-V, líneas entrecortadas) y con la fisorción del monóxido de carbono (CO , líneas continuas).	103
3.56. Parte imaginaria de la función dieléctrica del BPO con una vacancia de oxígeno (BPO-V, líneas entrecortadas) y con la fisorción del óxido nitroso (N_2O , líneas continuas).	103
3.57. Diferencia de la densidad de carga para el BPO con una vacancia y la molécula de óxido nitroso.	104

Índice de figuras

3.58. Parte imaginaria de la función dieléctrica del BPO con una vacancia de oxígeno (BPO-V, líneas entrecortadas) y con la fisisorción del dióxido de azufre (SO_2 , líneas continuas).	104
3.59. Diferencia de la densidad de carga para el BPO con una vacancia y la molécula de dióxido de azufre.	105
3.60. Parte imaginaria de la función dieléctrica del BPO con una vacancia de oxígeno (BPO-V, líneas entrecortadas) y con la fisisorción del oxígeno molecular (O_2 , líneas continuas).	106
3.61. Diferencia de la densidad de carga para el BPO con una vacancia y el oxígeno molecular.	106

3.1. Resultados de la interacción del BPO con la molécula de O_2 : Distancia de fisorción final, energía de enlace y gap. La letra v significa fisorción vertical y la l hace referencia a la fisorción lateral.	53
3.2. Resultados de la interacción del BPO con el átomo de hidrógeno (H): Distancia de adsorción final, energía de enlace y gap.	57
3.3. Resultados de la interacción del BPO con la molécula de metano (CH_4) para cada una de las posiciones: Distancia de fisorción final, energía de enlace y gap.	59
3.4. Resultados de la interacción del BPO con la molécula de dióxido de carbono (CO_2): Distancia de fisorción final, energía de enlace y gap. La posición es indicada por la inicial del átomo sobre la posición escogida (C o O) y la orientación es indicada respecto al eje x o y . Cuando es x indica que la posición de los átomos es constante en ese eje. Cuando es y , indica que la posición de los átomos son constantes en este eje, variando la posiciones de los otros átomos respecto al eje x . Cuando se tiene una notación xy , significa que varían en los dos ejes la posición de los átomos.	66

Índice de tablas

3.5. Resultados de la interacción del BPO con la molécula de monóxido de carbono (CO). Las orientaciones están dadas primero por el sitio, luego va el átomo sobre la posición escogida, cuando solo esta el C o O, indica que la posición es vertical y por último si la posición fue horizontal, se especifica en que eje se varió la posición de los átomos. Las columnas indican la: Distancia de fisisorción final, energía de enlace y gap.	74
3.6. Resultados de la interacción del BPO con la molécula de óxido nitroso (N_2O). Para todas las posiciones iniciales de la molécula del N_2O , en cada uno de los sitios escogidos, se inició el cálculo en posición horizontal y siempre el nitrógeno del medio de la molécula fue ubicado en el centro de la posición escogida. Las posiciones de los otros dos átomos variaron en uno de los ejes. Como se explica en la Figura 3.19. Las columnas indican: la distancia de fisisorción final, energía de enlace y gap.	81
3.7. Resultados de la interacción del BPO con la molécula de dióxido de azufre (SO_2). Las posiciones iniciales de la molécula fueron ubicadas en posición horizontal y siempre el azufre fue ubicado en el centro de la posición escogida. Las posiciones de los otros dos átomos variaron en uno de los ejes (x o y) o en los dos ejes (xy). Adicionalmente, en la posición top, se evaluó la orientación con los oxígenos hacia arriba (t_O) y con los oxígenos hacia abajo (t_S). Las columnas son: Distancia de fisisorción final, energía de enlace y gap.	87

3.8. Resultados de la interacción del BPO con una vacancia de oxígeno (BPO-V) con las diferentes moléculas las posiciones iniciales se realizaron sobre la vacancia y las moléculas se adsorben por el lado del oxígeno en la posición horizontal. Para el monóxido de carbono (*CO*) se realizó la adsorción por ambos átomos y cuando la adsorción se realizó por el átomo de carbono, se evaluaron dos orientaciones: vertical (*CO_C_v*) y horizontal (*CO_C_l*). En las columnas se presenta: la distancia de fisorción final, energía de enlace y gap. 96

Resumen.

Una posible alternativa para detectar e identificar gases nocivos para la salud humana y el ambiente son las nanoestructuras en 2D. Estas han mostrado propiedades fisico-químicas adecuadas para la elaboración de sensores de gases, debido a que generan diferentes respuestas electrónicas por la interacción con moléculas gaseosas, tienen gran estabilidad estructural, pueden tener diferente composición química y poseen alta relación superficie-volumen. El fosforeno azul (BP) es un ejemplo de estos materiales bidimensionales. Estudios sobre la capacidad de adsorción de gases del BP, han mostrado la posibilidad de disociación del O_2 , que da origen a enlaces covalentes entre los átomos de fósforo y los oxígenos. Lo anterior podría explicar la oxidación que presenta el fosforeno en condiciones ambientales. Teóricamente se ha mostrado que el óxido de fosforeno azul (BPO), es tan estable como el BP. Dado que los óxidos metálicos son altamente empleados como catalizadores y sensores de gases, el BPO podría ser pensando como un posible sensor de gases. Por lo anterior, en este trabajo se estudiaron las propiedades electrónicas del BPO con el fin de evaluar sus posibilidades como sensor de gases, en particular en la adsorción de gases de bajo peso molecular (CH_4 , CO_2 , CO , N_2O , SO_2 y O_2). La investigación se realizó en el marco de la teoría del funcional de la densidad

(DFT). La interacción de los gases con el BPO se evaluó en cuatro sitios diferentes sobre la nanoestructura, teniendo en cuenta la orientación de las moléculas. Los resultados obtenidos muestran que se produce una fisisorción para todas las moléculas gaseosas, sin embargo en el caso del átomo de hidrógeno su quimisorción sobre la superficie deforma la estructura del BPO. De los resultados obtenidos se puede destacar que la interacción del BPO con O_2 y SO_2 presentaron las mayores energías de adsorción. Adicionalmente, el BPO pasa de semiconductor a conductor, dependiendo de la orientación de las moléculas. En contraste, las moléculas que presentaron menor energía de adsorción fueron el CO y CO_2 . Estos resultados sugieren que el BPO podría ser un candidato promisorio para el desarrollo de sensores de gases debido a que algunas de las moléculas modificaron las propiedades electrónicas del BPO.

Palabras claves: óxido de fosforeno azul (BPO), propiedades opto-electrónicas, densidad de estados (DOS), estructura de bandas electrónicas, respuesta óptica, cálculos DFT.

Abstract.

A possible alternative to detect and recognize harmful gases for human health and the environment are 2D nanostructures. These have demonstrated adequate physical-chemical properties for the elaboration of gas sensors, because they have different electronic responses due to the interaction with gaseous molecules, they have great structural stability, they can have different chemical composition and connections with a high super-volume ratio. The Blue Phosphorene (BP) is an example of these nanomaterials. Studies on the gas adsorption capacity of BP have shown dissociation possibility of O_2 , which gives rise to covalent bonds between phosphorus atoms and oxygen. This could explain the oxidation that phosphorene presents in environmental conditions. Theoretically it has been shown that the Blue Phosphorene Oxide (BPO) is as stable as the BP. Since metal oxides are highly used as catalysts and gas sensors, the BPO could be thought of as a possible gas sensor. Therefore, in this work the electronic properties of the BPO were studied to test its possibilities as a gas sensor, in particular in the detection of low molecular weight gases (CH_4 , CO_2 , CO , N_2O , SO_2 and O_2). The research was conducted within the framework of the density functional theory (DFT). The interaction of the gases with the BPO was evaluated in four different sites on the nanostructure,

Índice de tablas

taking into account the orientation of the molecules. The obtained results show that a physisorption for all the gases molecules does take place; nevertheless, in the case of the hydrogen atom its chemisorption on the surface destroys the structure of the BPO. From the results obtained it can be noticed that the interaction of the BPO with O_2 and SO_2 had the highest adsorption energies, additionally, the BPO goes from semi-conductor to conductor, depending on the orientation of the molecules. In contrast, the molecules that showed the lowest adsorption energy were CO and CO_2 . These results suggest that the BPO could be a promising candidate for the development of gas sensors because some of the molecules modified the electronic properties of the BPO.

Key words: blue phosphorene oxyde (BPO), opto-electronic properties, density of states (DOS), electronic band structure, optical response, DFT calculations.

CAPÍTULO 1

Introducción.

La presencia en el aire de gases de efecto invernadero procedentes de las industrias y de los procesos de descomposición de la materia orgánica son un factor determinante en la crisis ambiental que a nivel global se presenta hoy en día. Por tal motivo los sensores de gases [1] son una herramienta esencial para detectar la presencia de estos gases nocivos en la atmósfera [1, 2, 3, 4]. Lo anterior presenta un desafío para la comunidad científica y la industria, que implica desarrollar tecnologías eficientes para la detección y eliminación de estos gases nocivos. Para llegar a tal propósito, los sensores de gases deben tener unas características específicas como alta estabilidad, sensibilidad, selectividad, rápida respuesta y rendimiento en el tiempo [5]. Tradicionalmente, los materiales usados para detectar gases tóxicos han sido los óxidos de metales de transición y metales nobles [6, 7, 8, 9]. Sin embargo, estos tienen como grandes inconvenientes el funcionamiento a altas temperaturas, gran requerimiento de potencia, baja selectividades y dificultad en la desorción de los gases sensados [10, 11, 12]. Como posible alternativa a los óxidos metálicos, los nanomateriales bidimensionales (2D) han surgido en los últimos años como

1 Introducción.

posibles candidatos para desarrollar mejores sensores de gases. Estos han mostrado una rápida respuesta por su alta relación superficie-volumen, además es posible modular la adsorción de diferentes gases con funcionalizaciones, con dopajes, con defectos o creando heteroestructuras combinando monocapas de diferente composición química [13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24].

El grafeno [25] fue el primer material bidimensional obtenido por exfoliación mecánica a partir del grafito; esta nanoestructura fue la pionera en la detección de gases [26, 27]. Aunque el grafeno posee propiedades físico-químicas importantes como alta conductividad eléctrica y térmica, alta flexibilidad mecánica, una alta estabilidad estructural y es muy ligero [28], solamente es eficiente para la detección de gases cuando se realizan funcionalizaciones [29, 30]. La poca capacidad del grafeno como sensor de gas, se puede explicar por la fuerte hibridación sp^2 de sus átomos, que genera la posición planar de ellos. Esta configuración hace que no se tengan irregularidades o defectos que puedan favorecer la adsorción de gases [31]. Adicionalmente, la ausencia de una banda prohibida (gap) en el grafeno y la imposibilidad de inducir este gap, es otra dificultad para su uso como sensor de gases [32, 17, 5]. No obstante, motivados por las bondades que pueden presentar las nanoestructuras 2D, en la última década se ha logrado sintetizar y caracterizar una gran cantidad de monocapas con diferentes composiciones químicas, que incluso pueden ser combinadas para formar heteroestructuras, lo cual podría ayudar a diseñar nanoestructuras 2D que tengan una interacción más fuerte con los gases y permitir sensarlos con mayor facilidad [33, 34, 5, 19, 35]. De todo el abanico de nanoestructuras 2D, algunas estudiadas para la adsorción de gases son el siliceno [36], germaneno [37], y el estaneno [38]. Estas nanoestructuras a diferencia del grafeno, poseen gap y una pequeña inclinación en los ángulos de enlace de sus átomos, lo cual les confieren una mayor actividad química para la interacción con diferentes gases. En estas nanoestructuras se han realizado estudios de adsorción de gases como NO , NO_2 y NH_3 , donde se observó una mayor energía de adsorción en comparación con el grafeno [39, 36]. Sin embargo,

1 Introducción.

estas nanoestructuras presentan una alta afinidad química con los gases, lo que podría generar enlaces covalentes, convirtiéndose en una gran desventaja para sensar gases, ya que el tiempo de desorción aumentaría o incluso peor, inhibirían los sitios activos de estas nanoestructuras para sensar más moléculas [40, 41, 42].

El borofeno y los dicalcogenuros de metales de transición son otras nanoestructuras que muestran una morfología corrugada y con características metálicas, lo que indica su posible potencial para la adsorción de gases. Sin embargo los estudios realizados para la adsorción de gases han mostrado que debido a sus propiedades metálicas, se cree que su rendimiento será mejor para aplicaciones de almacenamiento de iones y de conducción eléctrica, que para aplicarlos como sensor [43, 44, 45].

De los nanomateriales 2D, los que menos se han estudiado para sensar gases han sido las nanoestructuras que se componen por los elementos del grupo 15 de la tabla periódica. De este grupo sobresalen los fosforenos [46], arsenenos [13] y antimonenos [47]. Estos dos últimos son los materiales bidimensionales que poseen un mayor gap electrónico, lo que los hace candidatos para aplicaciones opto-electrónicas y limita su aplicación para la adsorción de gases, ya que la interacción de gases con la nanoestructura no representara cambios significativos en su estructura electrónica [48]. En el caso del fosforeno, estudios recientes han mostrado que este posee un gap electrónico que puede ser modulado funcionalizándolo o controlando el número de capas [49, 50]. De este modo, el fosforeno se ha convertido en un material de interés con posibilidades de aplicación en la detección de gases, ya que el fósforo es altamente reactivo y su interacción con los gases podría inducir cambios significativos en la estructura electrónica del fosforeno.

De todas las posibles fases del fósforo, la más estable es la conformada por el alótropo de fósforo negro, la cual se obtiene a partir del cristal (bulk) por medio de exfoliación mecánica [51]. Su superficie es una estructura hexagonal rugosa, la cual posee una distribución en zigzag en una dirección, y en la otra dirección tiene una forma de silla. Estas características estructurales junto con la posibilidad de modificar sus propiedades

1 Introducción.

electrónicas ha presentado una gran capacidad de modular su gap. Estos factores han abierto la posibilidad de emplear el fosforeno como material para la detección de gases [49, 52, 53].

A pesar de las bondades del fosforeno como posible sensor, esta nanoestructura presenta una alta reactividad con el oxígeno y el agua, lo que favorece su oxidación en condiciones ambientales, lo cual puede alterar y modificar sus propiedades físico-químicas [54, 55]. Para evitar la oxidación y degradación del fosforeno en condiciones ambientales, se ha propuesto funcionalizarlo con otros elementos y moléculas [23, 56, 57, 58]. Sin embargo, otra alternativa puede consistir en evaluar las propiedades físico-químicas del fosforeno oxidado con el fin de aprovechar este material, lo cual abriría un gran abanico de posibilidades para las aplicaciones tecnológicas, no solo en la detección de gases sino también en otros procesos como la catálisis de gases [24] o como posible sensor de humedad [59].

La investigación de las propiedades físico-químicas del fosforeno se ha extendido a otras fases, como por ejemplo el BP, el cual ha sido propuesto de forma teórica a partir de la dislocación de algunos átomos de fósforo en el fosforeno, mostrando una estabilidad estructural cercana al fosforeno [60]. Recientemente, el BP se ha logrado obtener de forma experimental sobre una superficie de Au [111] [61]. El BP posee una estructura hexagonal similar al grafeno, pero con un pequeño pliegue entre los ángulos de enlace de los fósforos, que originan la misma hibridación sp^3 del fosforeno (Figura 1.1). Estas características estructurales lo dotan de propiedades electrónicas que tendrían potencial aplicabilidad para la adsorción de gases [20].

La modificación de las propiedades opto-electrónicas del BP debido a dopajes [62], defectos estructurales [63], esfuerzos de tensión [60], campos eléctricos [64], confinamiento cuántico [65] y la combinación con otros nanomateriales que generan heteroestructuras [50] han sido recientemente exploradas. Las anteriores investigaciones, han mostrando la posibilidad de formar sistemas con sustituciones y con estabilidades energéticas seme-

1 Introducción.

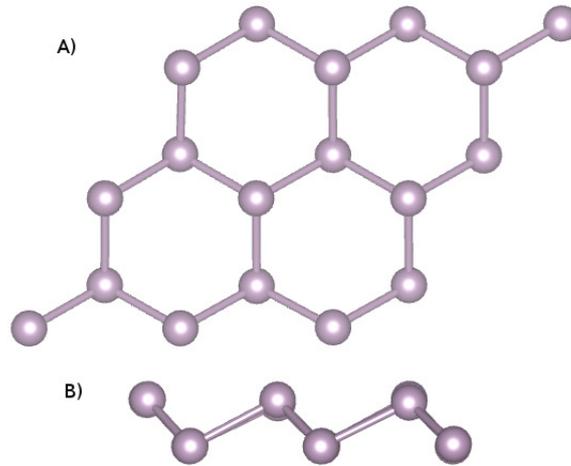


Figura 1.1: Estructura del fosforeno azul (BP). A) vista superior y B) vista lateral.

jantes a la presentada por el fosforeno y con naturaleza semiconductora. Los defectos estructurales pueden modular la electrónica y las propiedades magnéticas del BP. La estructura de bandas puede modificarse por esfuerzos de tensión, mostrando variaciones hasta en un 50 % en el gap electrónico, dependiendo de la tensión aplicada. Por otro lado, el campo eléctrico en el BP induce la división y el desplazamiento de los niveles de energía, originando una disminución lineal en el gap al aumentar la intensidad del campo eléctrico. Para bicapas, se ha mostrado que el valor del gap cambia con el ángulo de rotación entre capas.

Para la adsorción de gases, estudios previos han mostrado que en algunos casos el BP presenta energías de adsorción mayores y menores distancias de separación entre las moléculas gaseosas y la nanoestructura a las presentadas por otros nanomateriales 2D [66, 67]. El BP posee cuatro sitios preferentes para la adsorción, los cuales son: a) sitios puentes, los cuales son denominados como sitios (b), que se generan entre dos fósforos; b) sitio centro tetrahedral, denominado como (c1), donde la adsorción se produce sobre el fósforo inferior, ubicado entre tres fósforos superiores; c) sitio hueco hexagonal denominado como (c2), que se ubica en el centro del hexágono de los fósforos y d) el

1 Introducción.

sitio top denominado como (t), donde la adsorción se produce sobre el fósforo superior (Figura 1.2) [23].

Al igual que el fosforeno, el BP se oxida con facilidad en condiciones ambientales. Como en el caso del fosforeno, la mayoría de estudios se han enfocado en la inhibición de la oxidación [68, 69, 57, 70]. No obstante, al igual que en el fosforeno, la oxidación del BP podría favorecer el uso del material como sensor de gases o en otra aplicación. Sin embargo, hasta el momento, hay pocos reportes en la literatura sobre el BPO teóricos [71] y experimentales [72]. En el estudio teórico realizado sobre este nuevo nanomaterial, se ha encontrado que el BPO puede ser estable desde el punto de vista energético, soportando esfuerzos de tensión sin destruir su estructura. Adicionalmente, sus características electrónicas son de un semiconductor, mostrando la posibilidad de modificar su estructura electrónica, únicamente sometiéndolo a esfuerzos de tensión [71]. La validación del estudio teórico se comprobó experimentalmente con la oxidación controlada en ultra alto vacío del BP, donde se logró caracterizar la oxidación del BP en los sitios top de los átomos de fósforo, este resultado muestra la estabilidad estructural que presenta el BPO [72]. No obstante, esta investigación no ha evaluado la capacidad del BPO en la adsorción de gases y por los resultados obtenidos hasta el momento, la interacción a la que es sometido el BPO, el sistema puede experimentar un cambio en las propiedades electrónicas en el estado fundamental, que podría generar diferentes respuestas al evaluar la interacción con diferentes gases.

Dada la novedad de los óxidos de fosforeno-azul y la posibilidad de explotar sus propiedades físico-químicas en el desarrollo de nuevos dispositivos con posible aplicación para sensor gases, en este trabajo se propone evaluar si la adsorción de gases sobre el BPO puede generar cambios en su estructura electrónica. De esta forma, en el presente trabajo se estudió de forma teórica la capacidad de adsorción de gases de bajo peso molecular sobre el BPO. Los cálculos fueron realizados por medio de la teoría del funcional de la densidad para elucidar las estructuras geométricas, energías de adsorción y propiedades

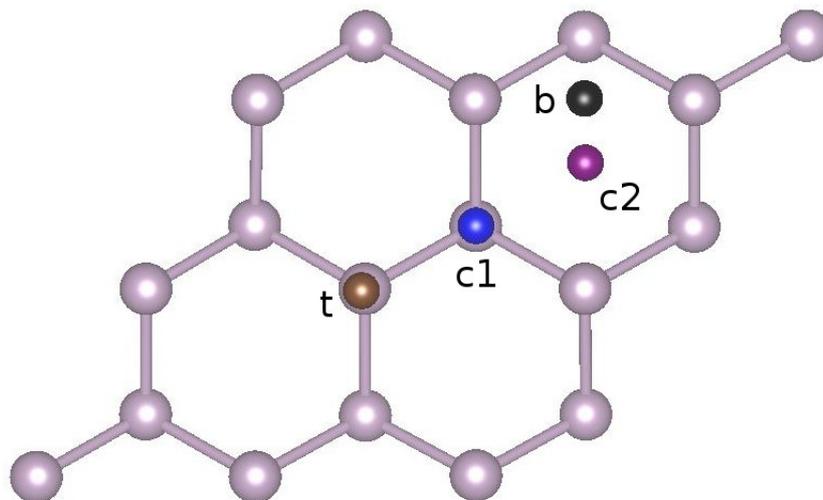


Figura 1.2: Posiciones de adsorción sobre el fosforeno azul. El sitio puente (b); sitio centro tetrahedral (c1); sitio centro dos hexagonal (c2) y el sitio top (t).

electrónicas que generan cada uno de los gases (CH_4 , CO_2 , CO , N_2O , SO_2 y O_2) en la estructura del BPO.

1.1. Objetivos.

1.1.1. Objetivo general.

Evaluar la capacidad del BPO para la adsorción y activación de gases de bajo peso molecular (O_2 , CO , CO_2 , CH_4 , N_2O y SO_2) y de interés científico; desde un enfoque teórico con el fin de proporcionar información útil para futuras aplicaciones experimentales.

1.2. Objetivos específicos.

- Evaluar las propiedades electrónicas y estructurales del BP y el BPO usando la teoría del funcional de la densidad (DFT).
- Identificar los sitios más activos para la activación de los gases de bajo peso molecular (O_2 , CO , CO_2 , CH_4 , N_2O y SO_2), a partir de las propiedades obtenidas.

1 Introducción.

- Evaluar la respuesta óptica del BPO para los diferentes gases.

Introducción a la teoría del funcional de la densidad.

Cuando se estudian nanomateriales desde un enfoque teórico, se trata de describir como interactúan los electrones y núcleos, ya que estas interacciones son las que definen las propiedades físico-químicas del material bidimensional. Para lograr este objetivo debemos recurrir a la mecánica cuántica, ya que es la herramienta que describe el comportamiento del material 2D a escala atómica.

Por lo anterior, en el presente capítulo se introducen los conceptos básicos del problema de muchos cuerpos, junto con las aproximaciones fundamentales que componen el formalismo de la teoría del funcional de la densidad (DFT), que es un estándar para el estudio de las propiedades físico-químicas de nanoestructuras.

2.1. El problema de muchos cuerpos.

Un sólido es un material que está compuesto por muchos átomos de igual o diferente naturaleza. La descripción teórica es difícil, porque los átomos se dividen a su vez en

2 Introducción a la teoría del funcional de la densidad.

electrones y núcleos. Para lograr una adecuada descripción se debería tener en cuenta todas las interacciones entre cada una de las partículas que componen el sólido y resolver la ecuación de Schrödinger del sistema. Para el caso de una partícula, se puede escribir la ecuación como:

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}), \quad (2.1)$$

esta ecuación nos permite obtener las energías y la función de onda de la partícula $\psi(\vec{r})$. En la ecuación 2.1 \hat{H} representa el operador Hamiltoniano del sistema que contiene los aportes de energía cinética y potencial al que esta sometida la partícula, que en este caso asumimos como un potencial independiente del tiempo, de este modo la ecuación 2.1 realmente representa los estados estacionarios. Por lo tanto, la ecuación de Schrödinger, descomponiendo el Hamiltoniano quedaría como:

$$(\text{energía cinética} + \text{energía potencia})\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}). \quad (2.2)$$

Sin embargo, los sólidos están compuestos por muchas partículas, por lo cual, debemos garantizar que la energía que obtenemos es la energía total, correspondiente a la función de onda de muchos cuerpos, la cual denotaremos por Ψ . Como la función de onda depende de la posición de cada electrón y núcleo del sistema, en el caso de N electrones con coordenadas $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ y M núcleos con coordenadas $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M$, la función de onda es:

$$\Psi = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M), \quad (2.3)$$

tal que la ecuación de Schrödinger del sistema de muchos cuerpos es:

$$(\hat{T} + \hat{V})\Psi = E_{tot}\Psi, \quad (2.4)$$

2 Introducción a la teoría del funcional de la densidad.

donde \hat{T} representa la energía cinética, \hat{V} la potencial y E_{tot} la energía total del sistema. Descomponiendo cada uno de los términos de las contribuciones energéticas de los electrones, de los núcleos, la interacción entre electrones y núcleos; tenemos que la energía cinética de los electrones y núcleos esta dada por:

$$\hat{T} = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2, \quad (2.5)$$

donde m_e es la masa de los electrones y M_I es la masa de los núcleos. Para hallar el aporte de la energía potencial de interacción entre las partículas, recurrimos a las interacciones de tipo coulómbicas. Estas interacciones serán atractivas entre partículas de cargas opuestas y repulsivas entre las partículas con la misma carga.

Las fuerzas repulsivas tendrán dos componentes, la primera es la interacción electrón-electrón dada por:

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (2.6)$$

los subíndices i y j corren sobre los N electrones que componen el sistema, el factor de $1/2$ se debe al doble conteo en la suma.

La segunda fuerza de repulsión será la interacción núcleo-núcleo, la cual esta definida por:

$$V_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}, \quad (2.7)$$

los subíndices I y J irán hasta los M núcleos del sistema. El último componente de la energía potencial será la fuerza de atracción (signo negativo) entre los núcleos y electrones, dada por:

$$V_{en} = - \sum_{i,j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}. \quad (2.8)$$

2 Introducción a la teoría del funcional de la densidad.

Con lo anterior, la ecuación de Schrödinger de muchos cuerpos la podemos escribir como:

$$\begin{aligned} & \left[- \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} - \sum_{I=1}^M \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \right] \Psi = E_{tot} \Psi \end{aligned} \quad (2.9)$$

Esta ecuación contiene todos los términos que describen las interacciones a nivel atómico del sistema. Todos los cálculos que se basen en la solución de la ecuación 2.9, se denominan cálculos de primeros principios.

Resolver la ecuación 2.9 es complicado para la mayoría de sistemas, debido a que la interacción electrón-electrón origina un conjunto de ecuaciones acopladas que en principio son imposibles de resolver en la mayoría de casos prácticos, por lo cual se deben realizar una serie de aproximaciones para obtener un modelo que brinde una solución aproximada del problema, pero que contenga el suficiente rigor físico-químico para describir adecuadamente las propiedades electrónicas del sistema bajo estudio.

2.2. Aproximación de núcleos fijos.

Con el fin de simplificar la ecuación 2.9, lo primero es considerar los sólidos como sistemas donde los núcleos no tendrán un movimiento significativo en comparación con los electrones, de este modo, podríamos considerar los núcleos como fijos. Esto se puede verificar experimentalmente por medio de dispersión de rayos X, donde se observa que la posición de los núcleos permanecen casi fijas, por lo cual toda nuestra atención se concentra en el comportamiento de los electrones.

Aplicando la aproximación de núcleos fijos, la energía cinética de los núcleos será constante. Con esta consideración, en la ecuación 2.9, la interacción coulombica entre núcleos se puede considerar como una constante en el equilibrio, de tal forma que se

2 Introducción a la teoría del funcional de la densidad.

puede reescribir la ecuación de Schrödinger de muchos cuerpos como:

$$\left[-\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \right] \Psi = \left[E_{tot} - \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \right] \Psi, \quad (2.10)$$

ahora definiendo la energía electrónica del sistema como $E = E_{tot} - \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}$, tal que, la ecuación para el problema electrónico queda de la siguiente forma:

$$\left[-\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \right] \Psi = E\Psi. \quad (2.11)$$

En la ecuación 2.11 $\Psi = \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$, se refiere a la función de onda electrónica, donde la posición de los núcleos entra como parámetro fijo. Empleando unidades atómicas y considerando el potencial nuclear experimentado por los electrones $V_n(r) = -\sum_I \frac{Z_I}{|r - \mathbf{R}_I|}$, la ecuación 2.11 se puede reescribir como:

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_i V_n(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \Psi = E\Psi. \quad (2.12)$$

2.3. Aproximación de electrón independiente.

Hasta el momento se ha logrado reescribir el Hamiltoniano de un sistema de muchos cuerpos, en base a las interacciones de los electrones. Sin embargo, la dificultad de resolver el problema persiste debido a la interacción electrónica. Por lo cual, a partir de este punto, debemos introducir diferentes aproximaciones que permitan obtener una solución del problema electrónico.

En este punto, el Hamiltoniano tiene tres contribuciones: la energía cinética electrónica, el potencial de atracción en términos de las posiciones electrónicas y por último el

2 Introducción a la teoría del funcional de la densidad.

potencial de repulsión electrón-electrón, el cual es responsable por el acople en la ecuación 2.12, de este modo se debe buscar una aproximación que permita suprimir o simplificar este último término. Un primer acercamiento, es considerar a los electrones como sistemas independientes, de este modo no se generarían interacciones repulsivas electrónicas, y la ecuación 2.12 se podría reescribir como:

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_i V_n(\mathbf{r}_i) \right] \Psi = E\Psi. \quad (2.13)$$

Como la ecuación 2.13 es separable, la función de onda es dada por el producto de las funciones de onda de cada electrón, tal que:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \phi_1(\mathbf{r}_1) \dots \phi_N(\mathbf{r}_N), \quad (2.14)$$

donde las funciones (ϕ_i), se obtienen como una solución de la ecuación de Schrödinger de un electrón:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_n(\mathbf{r}_i) \right] \phi_i(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}_i), \quad (2.15)$$

por tanto, la energía total electrónica es la suma de los valores propios, $E = \sum_i \varepsilon_i$.

Con la anterior aproximación, el problema se simplifica pero se tienen dos inconvenientes; el primero es que la función de onda debe obedecer el principio de exclusión de Pauli, el cual debe cumplir la antisimetría de la función de onda bajo el intercambio de partículas y no lo hace. El segundo inconveniente es que el potencial de repulsión electrón-electrón que eliminamos tiene una magnitud comparable con los demás términos del Hamiltoniano, lo cual hace que la aproximación de electrones independientes no sea adecuada.

2.4. Principio de exclusión.

El principio de exclusión de Pauli implica para el caso de los electrones, que estos no pueden ocupar el mismo estado cuántico simultáneamente. Esto trae como consecuencia, que la función de onda debe ser antisimétrica bajo el intercambio de dos electrones, en el caso de un sistema de dos electrones esto es $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$.

Slater propuso una forma de construir la función de onda de muchos cuerpos a partir de las funciones de onda de partículas independientes, respetando la antisimetría. Con su procedimiento Slater logró expresar por medio de un determinante la función de onda de muchos cuerpos. Por ejemplo, para el caso de un sistema de dos partículas tenemos:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(\mathbf{r}_1) \phi_2(\mathbf{r}_2) - \phi_1(\mathbf{r}_2) \phi_2(\mathbf{r}_1)]. \quad (2.16)$$

Si bien la propuesta de Slater permite conocer la forma de la función de onda de muchos cuerpos, aun no se tienen cuales son las ecuaciones que satisfacen las funciones de onda. La idea es continuar con un sistema de ecuaciones no acopladas, pero que incluyan más apropiadamente las interacciones electrónicas.

2.4.1. Aproximación de campo medio.

En un sistema de partículas independientes, lo que se realizó fue suprimir el término repulsivo entre electrones. Esta aproximación no es buena, ya que la magnitud de la interacción electrón-electrón es del orden de la energía cinética. Así que se debe volver a tener en cuenta el término repulsivo y la forma más simple de hacerlo es por medio de la aproximación de campo medio; esta es una visión clásica que nos permite tratar a los electrones como una nube que genera un potencial por su densidad electrónica $n(\mathbf{r})$. Esta aproximación, se relaciona con la probabilidad de encontrar cualquier electrón en una posición \mathbf{r} y se puede escribir en términos de las funciones de onda de electrones independientes como:

2 Introducción a la teoría del funcional de la densidad.

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.17)$$

De este modo, el potencial generado por la densidad electrónica se puede encontrar a través de la solución de la ecuación de Poisson:

$$\nabla^2 \varphi(\mathbf{r}) = 4\pi n(\mathbf{r}). \quad (2.18)$$

Para el caso de electrones, el potencial electrostático, que llamaremos el potencial de Hartree $V_H(\mathbf{r}) = -\varphi(\mathbf{r})$, estará dado por:

$$\nabla^2 V_H(\mathbf{r}) = -4\pi n(\mathbf{r}). \quad (2.19)$$

La solución formal al potencial de Hartree esta dada por:

$$V_H(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (2.20)$$

De esta forma podemos volver a incluir la repulsión electrónica en la ecuación 2.12, por medio de una aproximación clásica, tal que la ecuación de Schrödinger en la aproximación de campo medio es dada por:

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_i V_n(\mathbf{r}_i) + \sum_i V_H(\mathbf{r}_i) \right] \phi_i(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}_i). \quad (2.21)$$

El carácter Fermiónico de la interacción electrón-electrón queda por fuera, siendo el problema que tiene esta aproximación, por lo cual es necesario hacer nuevas aproximaciones que incluyan el carácter Fermiónico de los electrones.

2.5. Aproximación de Hartree- Fock.

La aproximación de campo medio sería muy buena si en el sistema se tuvieran partículas clásicas, pero nuestro sistema está compuesto por electrones y estas partículas se comportan de manera cuántica, es decir cumplen con el principio de exclusión de Pauli. Este carácter cuántico de las partículas se puede incluir en la ecuación de muchos cuerpos a través de los determinantes de Slater. Al incluir el principio de exclusión en la ecuación de muchos cuerpos y buscar la ecuación que cumplen las funciones de onda de partícula independiente que minimizan la energía (aproximación de Hartree), se obtiene la ecuación:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' V_X(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi_i(\mathbf{r}') = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}). \quad (2.22)$$

La cual es la aproximación de campo medio más un término adicional denominado potencial de intercambio (V_X), el cual es un término no local dado por:

$$V_X(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = - \sum_j \frac{\phi_j^*(\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (2.23)$$

Calcular el potencial de intercambio es la mayor dificultad para solucionar el conjunto de ecuaciones de Hartree-Fock, debido a que el potencial es no local y solucionar la integral de la ecuación 2.23 es difícil, por lo tanto se requieren otras aproximaciones para poder resolver el problema electrónico.

2.6. Ecuaciones de Kohn-Sham.

En la ecuación 2.22, la gran dificultad con que se cuenta es el carácter no local del potencial de intercambio. Si se pudiera resolver este problema, se tendría una aproximación que permitiría resolver el problema de muchos cuerpos por medio de la solución de un conjunto de ecuaciones de partícula independiente. Siguiendo este razonamiento Kohn

2 Introducción a la teoría del funcional de la densidad.

y Sham proponen una transformación del problema de muchos cuerpos a un problema de partícula independiente, donde el potencial de intercambio se pueda reemplazar de forma aproximada por un potencial local y todos los efectos no conocidos de la interacción de muchos cuerpos se incluyen en un nuevo potencial que se denomina potencial de correlación. De esta forma, la ecuación a resolver es:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_X(\mathbf{r}) + V_C(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}). \quad (2.24)$$

La ecuación anterior es una ecuación de partículas independientes donde V_n es el potencial de los núcleos, V_H el potencial de Hartree, V_X el potencial de intercambio y V_C el potencial de correlación; estos dos últimos potenciales todavía no los conocemos, pero todos estos componentes constituyen las ecuaciones de Kohn-Sham, que son la cúspide de la teoría del funcional densidad y permiten la solución práctica del problema electrónico de muchos cuerpos. Si bien esta no es la manera formal de derivar las ecuaciones de Kohn-Sham, si es una forma de ver como las diferentes aproximaciones nos pueden acercar a un conjunto de ecuaciones prácticas para resolver el problema de la estructura electrónica.

2.6.1. Potencial de intercambio y correlación.

Dentro de las ecuaciones de Kohn-Sham, todas las cantidades son funcionales de la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$. Para obtener los funcionales de intercambio y correlación ($E_{xc}[n]$) en la actualidad se tienen varias aproximaciones. Una de ellas es la aproximación de densidad local (LDA) [73, 74]. Esta aproximación se basa en que para cualquier sistema electrónico, localmente el intercambio y la correlación son aproximadamente iguales al de un gas ideal, tal que la energía de intercambio y correlación del sistema esta dada por :

$$E_{xc}[n(r)] = \int \varepsilon_{xc}(n)n(r)d^3r, \quad (2.25)$$

2 Introducción a la teoría del funcional de la densidad.

donde ε_{XC} es la energía de intercambio y correlación por unidad de carga del gas de electrones. La energía de intercambio para el gas de electrones se puede obtener a partir de la densidad de electrones de manera exacta y la energía de correlación se obtiene empleando métodos numéricos estocásticos (cálculos Monte Carlo) [74]. Una excelente parametrización de la energía de intercambio y correlación fue propuesta por Perdew y Zunger [73], abriendo las puertas para la implementación práctica de cálculos basados en las ecuaciones de Kohn-Sham.

Si bien, la aproximación LDA ha mostrado buenos resultados para la predicción de la estructura electrónica de diversos sistemas, esta falla en la descripción de las interacciones no locales, como ocurre con los enlaces tipos van der Waals.

Una forma de corregir el problema es por medio de aproximaciones semiempíricas, las cuales incluyen las interacciones no locales a través de términos empíricos que dependen de parámetros externos. Sin embargo, para conservar la filosofía de los cálculos de primeros principios, se propone incluir dentro de los funcionales de intercambio y correlación un término no local que de cuenta de las interacciones tipo van der Waals causadas por las fluctuaciones no locales de carga. La forma general de este tipo de funcional es:

$$E_{xc}[n(r)] = E_x^{GGA} + E_c^{LDA} + E_c^{nl}, \quad (2.26)$$

donde E_x^{GGA} es la energía de intercambio de gradiente generalizado (GGA), E_c^{LDA} toma en cuenta la energía de correlación local dentro de la aproximación de densidad local (LDA) y E_c^{nl} es la energía de correlación no local basada en las densidades de electrones que interactúan a través de un modelo de función de respuesta [75]. Las diferentes parametrizaciones para este tipo de funcionales, permiten predecir las energías y las distancias de adsorción en sistemas que interactúan a través de fuerzas van der Waals, con magnitudes comparables con los resultados experimentales.

2.7. Pseudopotenciales.

Los pseudopotenciales se utilizan para representar y reemplazar los electrones ubicados en niveles de energía cercanos al núcleo, los cuales no generarán interacciones fuertes con los electrones de otros elementos, mientras que los electrones de valencia serán los más sensibles y serán los encargados de formar los enlaces químicos, porque se encuentran en la parte externa del átomo y son los encargados de conferirle la mayoría de propiedades físico-químicas a los sólidos. Los electrones internos presentan oscilaciones de la función de onda en la región cercana al núcleo y la aproximación del pseudopotencial [76] reemplaza este comportamiento por una función suave. Los métodos sobre pseudopotenciales son tan especializados y constituyen uno de los componentes más afinados de los paquetes de software *DFT*. Una perspectiva histórica sobre el desarrollo del método de pseudopotencial se puede leer en Cohen (1982) [77]. Los detalles sobre algunos de los métodos pseudopotenciales populares que se usan actualmente en el modelado de materiales de primeros principios se pueden encontrar en el libro de Martin (2004) [78] o directamente en la literatura científica original (por ejemplo, Hamann, 1979 [79]; Troullier y Martins, 1991 [76]; Vanderbilt, 1990 [80]; Blöchl, 1994 [81]).

2.8. Bases para los Orbitales atómicos.

En las anteriores secciones se discutieron los conceptos básicos del *DFT*. El siguiente paso será resolver las ecuaciones de Kohn-Sham, para obtener la energía total (E) y la densidad de electrones ($n(\mathbf{r})$) del sistema en su estado fundamental. Para resolver las ecuaciones, una alternativa es emplear una base con el fin de expandir las funciones de onda, para reducir el problema a una diagonalización. Para dicha expansión, una posibilidad es emplear métodos cuantitativos en los que la función de onda se escribe como una combinación lineal de orbitales atómicos-localizados. Algunos de los conjuntos de funciones más usados para las bases son: funciones gaussianas, orbitales tipo Slater o

aproximaciones numéricas de la parte radial del orbital junto con los armónicos esféricos. Estas bases pueden ser muy eficientes desde el punto de vista computacional.

Los orbitales atómicos son una base que resuelven el problema de los autoestados de un electrón en un potencial coulombico efectivo. La función de onda se expresa como un producto de funciones radiales y armónicos esféricos, es decir, emplea funciones del tipo: $\psi_{nlm} = R_n(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$.

Como alternativa a los orbitales atómicos están las expansiones en ondas planas. Estas son buenas para sistemas periódicos, siendo su principal ventaja la simplicidad del cálculo de los elementos matriciales del Hamiltoniano. Su gran desventaja es el alto costo para modelar los estados localizados, ya que demanda la utilización de un gran número de ondas planas. Esto implica que la base sea muy grande, requiriendo un alto costo computacional para la construcción y la diagonalización del Hamiltoniano.

2.9. Paquete SIESTA.

El código SIESTA [82], es un paquete basado en la teoría del funcional de la densidad para el cálculo de la estructura electrónica. Este código posee la capacidad de optimizar las posiciones atómicas y el cálculo de la energía total del sistema. Adicionalmente, se puede realizar la caracterización de las propiedades electrónicas, por medio de la obtención de la estructura de bandas, densidad de estados, respuesta óptica lineal y evaluar los efectos de campos eléctricos externos. SIESTA realiza el cálculo de la energía total por solución de las ecuaciones de Kohn-Sham, usando pseudopotenciales de la norma conservada. Adicionalmente, otra característica de SIESTA es que los orbitales de Kohn-Sham utilizan una base de orbitales atómicos modificada, la cual tiene una restricción de cero para el orbital en ciertos radios de corte, lo cual depende del átomo con el cual se está trabajando. Adicionalmente, SIESTA implementa varios funcionales de intercambio y correlación entre los cuales se pueden encontrar el LDA, GGA, LDA+U y diferentes vdW, entre otros. Este código también posee la capacidad de realizar dinámicas moleculares y

cálculos de transporte electrónico por medio del formalismo de las funciones de Green de no equilibrio.

2.10. Función dieléctrica y propiedades ópticas.

Una forma indirecta de estudiar la estructura electrónica de cualquier material es a través de su respuesta a la radiación. En este sentido, cuando la radiación incide en el sistema, la interacción de la «luz» con el sistema inducen una polarización que puede ser detectada de diferentes formas. Un ejemplo de ello son los experimentos de elipsometría. La polarización es inducida por el campo eléctrico de la radiación incidente.

El vector de desplazamiento eléctrico, dado por:

$$\mathbf{D}(\omega) = \varepsilon(\omega)\mathbf{E}(\omega), \quad (2.27)$$

es una forma de determinar la polarización inducida por la radiación. Aquí $\varepsilon(\omega)$, es una cantidad compleja conocida como la función dieléctrica, la cual indica la respuesta del medio a la radiación externa, esta cantidad es la que se puede medir directamente por elipsometría. Como la función dieléctrica es compleja, esta se puede escribir como:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega).$$

Desde el punto de vista físico la parte real de la función dieléctrica ε_1 , esta asociada con la polarizabilidad del medio y la parte imaginaria ε_2 con la pérdida de energía por el campo. Desde el punto de vista teórico, la función dieléctrica puede calcularse empleando la llamada aproximación dipolar junto con la aproximación de partícula independiente donde la interacción entre los electrones y huecos no se tiene en cuenta. En dicha aproximación ε_2 está dada por:

2 Introducción a la teoría del funcional de la densidad.

$$\varepsilon_2(\omega) = \left(\frac{2\pi e}{m\omega}\right)^2 \sum_{c,v} |M_{c,v}| \delta(E_c - E_v - \hbar\omega). \quad (2.28)$$

Aquí, los índices c y v representan los respectivos conjuntos de números cuánticos correspondientes a los estados de energía de la banda de conducción y de valencia, incluyendo $\sigma = \uparrow, \downarrow$ para la componente z de espín. Además, $M_{c,v}$ describe el elemento correspondiente de la matriz dipolar eléctrica. Si se deseara realizar una descripción completa de la respuesta óptica se debe calcular también la parte real de la función dieléctrica con el uso de las relaciones de Kramers-Krönig dada por:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} \omega' d\omega', \quad (2.29)$$

donde la integración se sobreentiende en el sentido del valor principal de Cauchy.

Al conocer la función dieléctrica las demás funciones de respuesta óptica como el coeficiente de absorción, el índice de refracción y energía perdida por los electrones; pueden ser determinadas.

Adsorción de moléculas sobre el óxido de fosforeno azul.

3.1. Metodología computacional.

Por medio de la teoría del funcional de la densidad (DFT) se calculó la estructura y las propiedades electrónicas del BPO empleando el código SIESTA [82]. Se emplearon pseudopotenciales de norma conservada. Para la base se emplearon orbitales atómicos localizados, específicamente la base double- ζ polarizada. Todas las estructuras se relajan mediante el método de minimización del gradiente conjugado hasta que las fuerzas en los átomos fueron menores a $0,04 \text{ eV}/\text{\AA}$. Para garantizar la convergencia de la energía total, se emplea una grilla de energía (MeshCutoff) de 300 Ry. Para el funcional de intercambio y correlación, empleamos el funcional propuesto por Dion *et al* [83] con el intercambio modificado por J. Klimes [75]. Este funcional es equivalente al llamado optB88-vdW y en adelante nos referiremos a este funcional como vdW-KBM. Trabajos previos muestran que para el caso de multicapas de fosforeno el funcional vdw-KBM representa adecuadamente las interacciones no locales sin afectar la geometría del sistema

[50, 84]. Para el muestreo de la zona del Brillouin, se utiliza una malla de Monkhorst-Pack de $10 \times 10 \times 1$, que garantiza la convergencia de la energía total. Todos los cálculos se realizaron considerando la polarización de espín.

Para caracterizar y cuantificar la fuerza de adsorción o fisisorción entre las moléculas y el BPO, se evaluó la energía de adsorción (E_a), la cual se define como:

$$E_a = E_{tot} - E_{BPO} - E_{gas}, \quad (3.1)$$

donde E_{tot} es la energía total del sistema compuesto por el BPO y la molécula gaseosa; E_{BPO} es la energía del BPO y E_{gas} es la energía del gas. Para este cálculo, se tuvo en cuenta los errores por superposición de bases en el cálculo de cada una de las energías.

3.2. Geometría del óxido de fosforeno azul.

La celda unidad de BPO (Figura 3.1), esta formada por dos átomos de fósforo y dos átomos de oxígeno. La estructura del BPO tiene una configuración hexagonal con los mismos pliegues del BP. La distribución de los átomos del BPO tiene una simetría de grupo espacial $D_{3d}^3(P - 3ml)$ [71]. Los cálculos para la estructura relajada del BPO arrojaron una constante de red de 3,64 Å, que está muy cercana al 3,68 Å, reportado previamente con VASP [85]. Los enlaces en el equilibrio para los átomos de fósforo son de 2,37 Å y para el enlace entre el oxígeno y fósforo es de 1,52 Å, estos valores están muy próximos a 2,38 Å y 1,48 Å, anteriormente reportados [71]. Si comparamos estos resultados respecto a el BP, vemos que la constante de red del BPO se incrementa 0,35 Å respecto a la constante de red del BP y la longitud del enlace entre los fósforos se incrementa 0,1 Å, debido a la presencia de los oxígenos. Los ángulos entre los oxígenos y los fósforos superiores es de 90°, mientras que el ángulo que se forma entre el oxígeno, el fósforo superior y el fósforo inferior es de 116,04°.

La energía de cohesión nos da indicios de la factibilidad energética de la estructura y

Vista lateral celda unidad

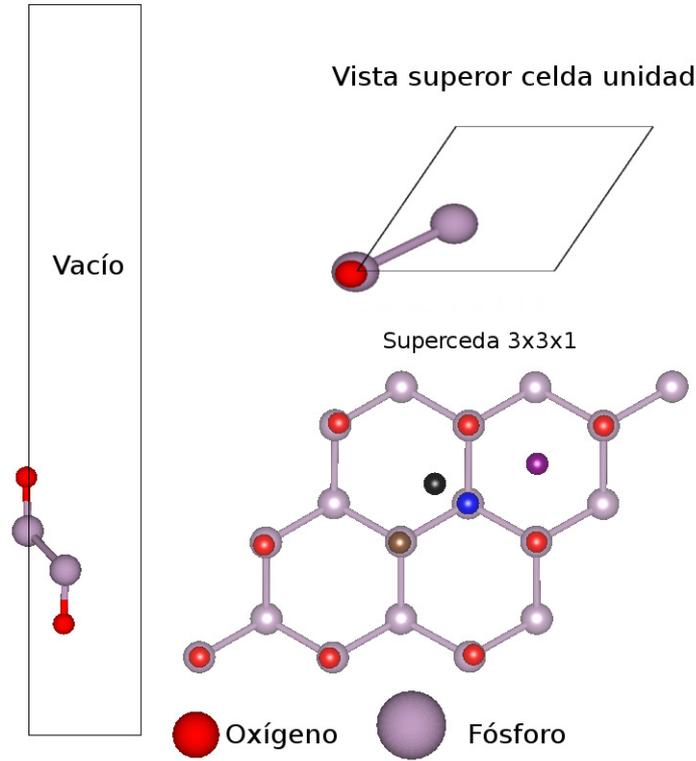


Figura 3.1: Celda unidad (izquierda y superior derecha) y supercelda (lado derecho inferior) del BPO, la esfera negra es la posición de adsorción puente (b), la esfera café es la posición de adsorción top (t), la esfera azul es la posición de adsorción centro uno (c1) y la esfera morada es la posición de adsorción centro dos (c2).

se calcula como [86]:

$$E_c = E_{BPO} - [n_P E_P + n_O E_O], \quad (3.2)$$

de la anterior ecuación, E_{BPO} es la energía total de BPO; E_P y E_O son las energías para un átomo de fósforo y el oxígeno convergidas en una celda del mismo tamaño que los cálculos realizados para el BPO, por último n_P y n_O son el número de átomos de cada uno de los elementos que componen el BPO. Para el caso del BPO su energía de

3 Adsorción de moléculas sobre el óxido de fosforeno azul.

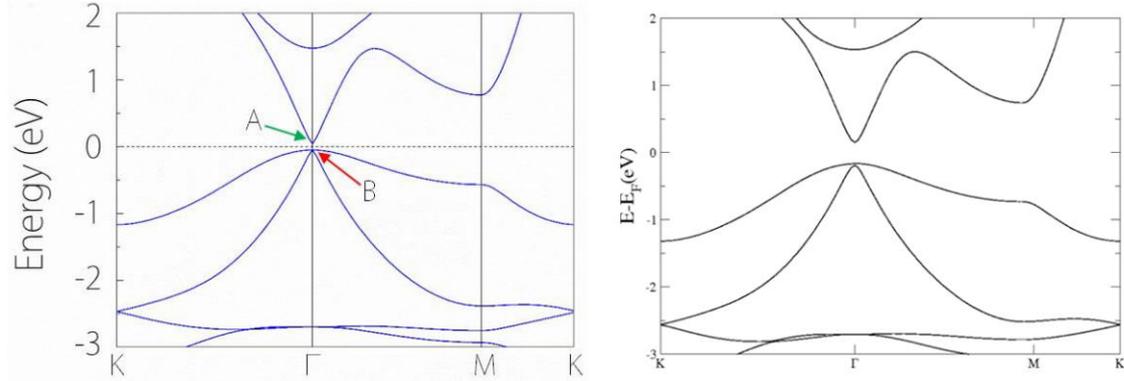


Figura 3.2: Estructura de bandas electrónicas de la celda unidad del BPO. Lado izquierdo tomada de [71] y lado derecho calculada con SIESTA.

cohesión es de $-17,362$ eV, que es más del doble de la reportada para el BP de $-8,305$ eV. Esto indica que posiblemente el BPO es energicamente más favorable que el BP en condiciones ambientales.

El estudio de la adsorción de moléculas sobre el BPO, se realiza mediante el uso de una supercelda de BPO de $3 \times 3 \times 1$, con un vacío de 20 \AA en la dirección z , tal como se muestra en la Figura 3.1 donde se observan las cuatro posibles posiciones de adsorción. La supercelda contiene 18 átomos de fósforo y 18 átomos de oxígeno. Esta supercelda se escogió de tal manera que garantiza la no interacción de las moléculas con sus imágenes y la conservación de la estructura electrónica del sistema.

3.3. Propiedades opto-electrónicas del óxido de fosforeno azul.

Las propiedades opto-electrónicas del BPO se analizaron a partir de su estructura de bandas electrónicas y su respuesta óptica lineal. En la Figura 3.2, se presenta la estructura de bandas electrónicas del BPO. En ella se observa que el BPO es semiconductor con un gap directo de $0,339$ eV en el punto Γ , este gap difiere al obtenido previamente con VASP, una de las causas es por el uso de bases diferentes para la solución de las ecuaciones de la

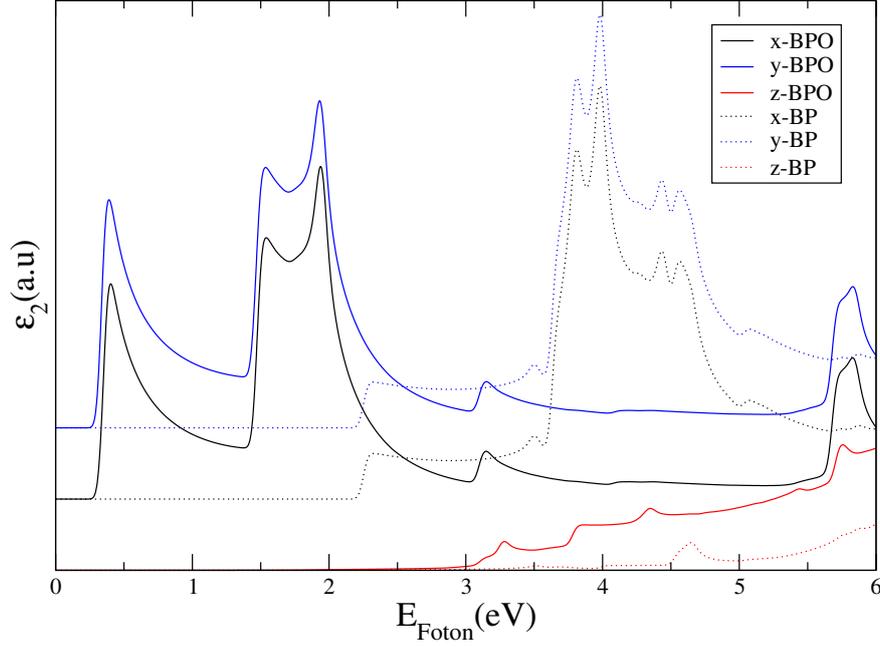


Figura 3.3: Comparación de la parte imaginaria de la función dieléctrica del BP y BPO; para la polarización en x , y y z .

teoría del funcional de la densidad. Sin embargo, se conservan la naturaleza y distribución energética de las bandas. En el punto Γ , se observan tres bandas de baja energía, la primera es una banda no degenerada que pertenece a la banda de conducción y dos bandas que están degeneradas en la banda de valencia debido a la simetría de la celda. La simetría y el gap estrecho del BPO juegan un papel crucial para las propiedades del BPO, ya que pequeñas perturbaciones o interacciones con gases podrán inducir cambios en sus propiedades opto-electrónicas.

Las propiedades ópticas del BPO son discutidas sobre la base de la función dieléctrica. La parte imaginaria de la función dieléctrica para la luz incidente polarizada a lo largo de las tres direcciones del plano cartesiano para el BPO son graficados en la Figura 3.3. En esta se observa que para las polarizaciones x y y las formas de $\varepsilon_2(\omega)$ son iguales, lo cual es consecuencia de la isotropía del BPO a lo largo de estas dos direcciones. Este mismo comportamiento se observa en el BP, pero los picos de absorción muestran un

corrimiento al ultravioleta. Otra característica remarcable en el espectro de absorción es que el BP tiene un gap mayor que el BPO, aproximadamente 2,085 eV. La polarización z presenta un comportamiento diferente y solo se observan pequeños picos de absorción por encima del visible, este mismo comportamiento se evidencia para el BP pero nuevamente el espectro está desplazado al ultravioleta. En el caso del BPO, las polarizaciones de la luz incidente en el plano muestran un pico en el infrarrojo ubicado en 0,392 eV, que está asociado a la transición entre el nivel más alto de la banda de valencia y el nivel más bajo de la banda de conducción en el punto Γ . En el rango del espectro visible pueden observar dos picos, el primero de ellos ubicado en 1,536 eV y el segundo en 1,932 eV. En contraste, los picos de absorción que presenta BP están ubicados entre el visible y el ultravioleta.

3.4. Estructura electrónica de las superceldas de óxido de fosforeno azul.

Para garantizar que la supercelda de adsorción del BPO no alterara la estructura electrónica del sistema, se construyeron superceldas de diferentes tamaños hasta $5 \times 5 \times 1$ a partir de la celda unidad. La estructura electrónica se analiza por medio de la estructura de bandas de cada una de las superceldas. La Figura 3.4, muestra los resultados obtenidos para todas las superceldas. En todos los casos se conservan la naturaleza semiconductor de la estructura y las tres bandas de baja energía en el punto Γ de la celda $1 \times 1 \times 1$, observándose solo el doblamiento de las bandas causado por la reducción del tamaño de la zona de Brillouin. De todas las superceldas analizadas, la supercelda $3 \times 3 \times 1$ se escogió para realizar los cálculos, ya que esta tiene un área lo suficientemente grande para garantizar que las moléculas no interactúan con sus imágenes.

Adicionalmente, en la Figura 3.5 se presenta la comparación de la estructura de bandas para las superceldas $3 \times 3 \times 1$ del BP y el BPO. En esta se observa que el BPO tiene

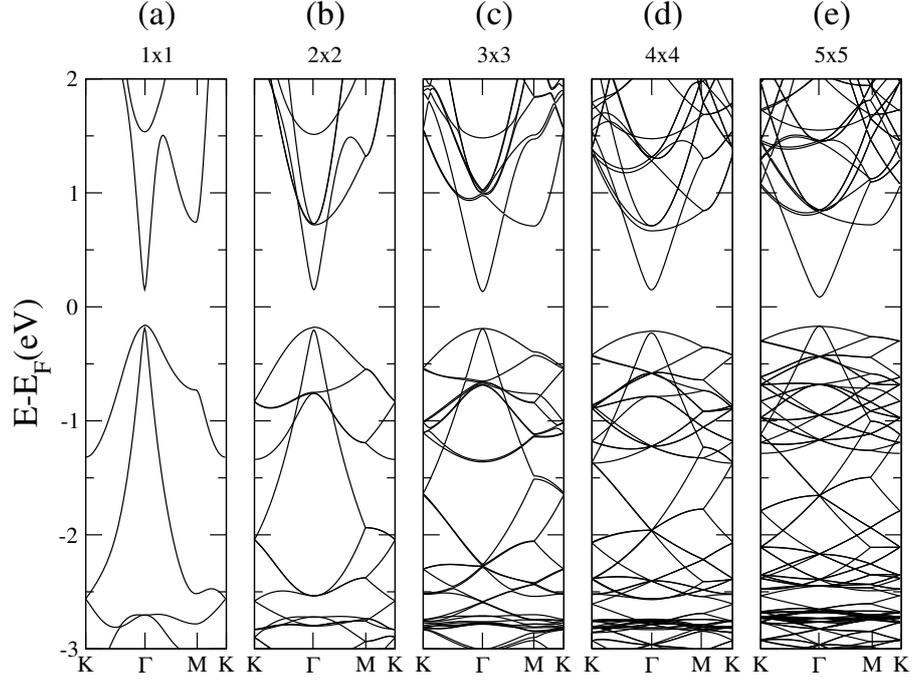


Figura 3.4: Estructura de bandas superceldas desde $1 \times 1 \times 1$ (a) hasta $5 \times 5 \times 1$ (e) de BPO.

un gap mucho menor, posiblemente a causa de los enlaces que se forman entre oxígeno y los fósforos, pero a pesar de la gran diferencia entre los gap de 1,758 eV, ambas nanoestructuras tienen una naturaleza semiconductor. El BP tiene un gap indirecto y el BPO presenta un gap directo en el punto Γ .

3.5. Interacción de gases con el óxido de fosforeno azul.

Para estudiar la interacción de las moléculas con el BPO, inicialmente las moléculas se colocan a una distancia de 2 \AA del BPO. Cuatro sitios diferentes son considerados como posiciones iniciales (Figura 3.6). El primer sitio es el puente, que se denotó con la letra (b), el cual se encuentra ubicado entre dos átomos de oxígeno superiores del BPO. El segundo sitio es un centro uno (c1), el cual se ubica entre tres oxígenos superiores y sobre un fósforo inferior. El tercer sitio de adsorción es un hueco, ubicado en el centro

3 Adsorción de moléculas sobre el óxido de fosfeno azul.

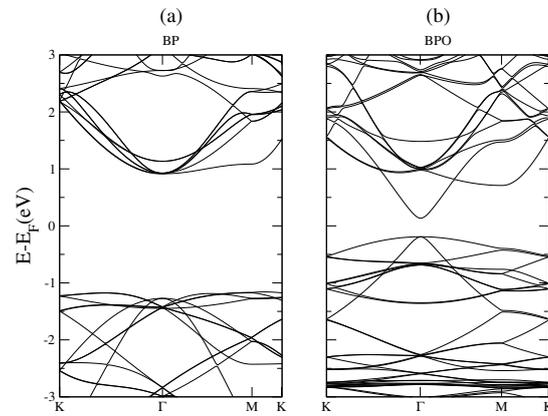


Figura 3.5: Comparación entre la estructura de bandas electrónica del BP y el BPO.

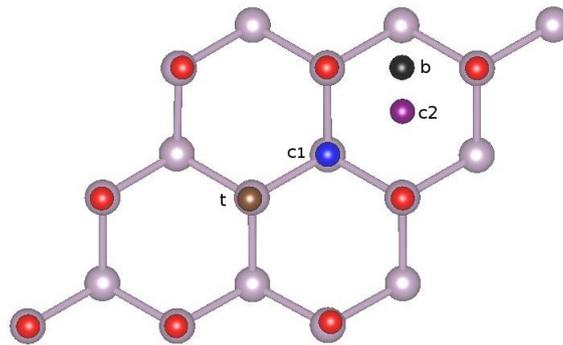


Figura 3.6: Vista superior de las posiciones iniciales de las moléculas en la supercelda $3 \times 3 \times 1$ del BPO. La posición top sobre un átomo de oxígeno es representada con una esfera café, (t). La posición puente entre dos oxígenos superiores, es representada con una esfera negra (b). La posición centro uno sobre un fósforo inferior (c1) es representada con una esfera azul. Por último, la posición centro dos ubicada en un hueco en la mitad del hexágono, está representada por una esfera púrpura (c2).

de un hexágono, la notación será centro dos (c2). Por último, tenemos el sitio top (t), el cual está ubicado sobre un oxígeno superior. Estas posiciones, se seleccionaron porque previamente se mostró que son los sitios probablemente más activos para la adsorción en el caso del BP [66]. Por lo tanto, estos sitios posiblemente son los de mayor actividad química para la adsorción de gases, debido a la simetría del BPO.

Adicionalmente, para las moléculas se varió la orientación de los átomos de forma vertical y horizontal, con el fin de evaluar la capacidad de adsorción del BPO. Las moléculas que se escogieron para realizar la adsorción fueron el oxígeno (O_2), metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), óxido nitroso (N_2O) y dióxido de azufre (SO_2). Estas moléculas se escogieron porque presentan desafíos ambientales y científicos, exceptuando el O_2 , que se escogió para evaluar la estabilidad del BPO en posibles condiciones ambientales; las demás moléculas están asociadas con la destrucción de la capa de ozono, el cambio climático, la contaminación del aire, la lluvia ácida y efectos adversos para la salud humana [68, 87, 88, 54, 89].

Con el fin de analizar las respuestas físico-químicas de la interacción del BPO y las moléculas gaseosas se calcula la estructura de bandas electrónicas, la densidad de estados y la respuesta óptica para cada uno de los sistemas propuestos. Para cada molécula su respuesta óptica se evaluó solo en la posición y orientación energéticamente más favorable junto con la diferencia de la distribución de carga.

3.5.1. Resultados para el oxígeno (O_2).

El oxígeno molecular para todas las posiciones y orientaciones estudiadas presentó una fisisorción con el BPO. Para el O_2 se presentan dos posiciones con la mayor energía de adsorción. Estas posiciones son el centro uno (c1) y centro dos (c2, Figura 3.6), con el mismo valor de -0.105 eV, siendo la menor distancia final de equilibrio para la posición centro uno, como se muestra en la Figura 3.7 y en la Tabla 3.1. La posición top fue la que presentó menor energía de adsorción entre el O_2 y el BPO, mostrando una mayor

3 Adsorción de moléculas sobre el óxido de fosforeno azul.

O_2 posiciones	Distancia (Å)	Energía de adsorción (eV)	Gap (eV)
BPO	-	-	0.327
b_v	2.024	-0.068	—
b_l	2.025	-0.093	—
c1_v	1.912	-0.096	—
c1_l	1.906	-0.105	—
c2_v	1.915	-0.099	—
c2_l	1.986	-0.105	—
t_v	2.651	-0.066	—
t_l	2.270	-0.085	—

Tabla 3.1: Resultados de la interacción del BPO con la molécula de O_2 : Distancia de fisisorción final, energía de enlace y gap. La letra v significa fisisorción vertical y la l hace referencia a la fisisorción lateral.

distancia de separación entre la molécula y la superficie de 2.651 Å.

Respecto a la estructura geométrica del BPO, no se observan modificaciones por la interacción con O_2 en los enlaces y los ángulos de los átomos de oxígeno y fósforo que conforman el BPO. Adicionalmente, la longitud del enlace entre los átomos de oxígeno en el O_2 no se vio modificada por la interacción con el BPO, lo cual da indicios de que esta nanoestructura no tiene la capacidad de activar esta molécula. Lo anterior demuestra que todos los sitios de fósforo oxofílico ya están saturados. Por tanto, el exceso de O_2 gaseoso solo quedará en la esfera externa del BPO, pero no generan la deformación estructural del BPO que si ocurre en el fosforeno [54].

En el caso de las modificaciones inducidas en la estructura electrónica del BPO por la interacción con el O_2 , todas las posiciones para la fisisorción de O_2 generaron un cambio en la naturaleza del BPO, produciendo que el BPO pasara de ser un semiconductor a un conductor, lo cual se corrobora en la densidad de estados presentada en la Figura 3.8. Por otro lado, la fisisorción de O_2 también generó para todas las posiciones estados magnéticos, los cuales se manifiestan con diferencias en la densidad total de estados (DOS) para las componentes de espín-arriba y espín-abajo como se muestra en la Figura 3.8. El momento magnético total para todas las posiciones fue de 1.911 $\mu\beta$. Adicionalmente,

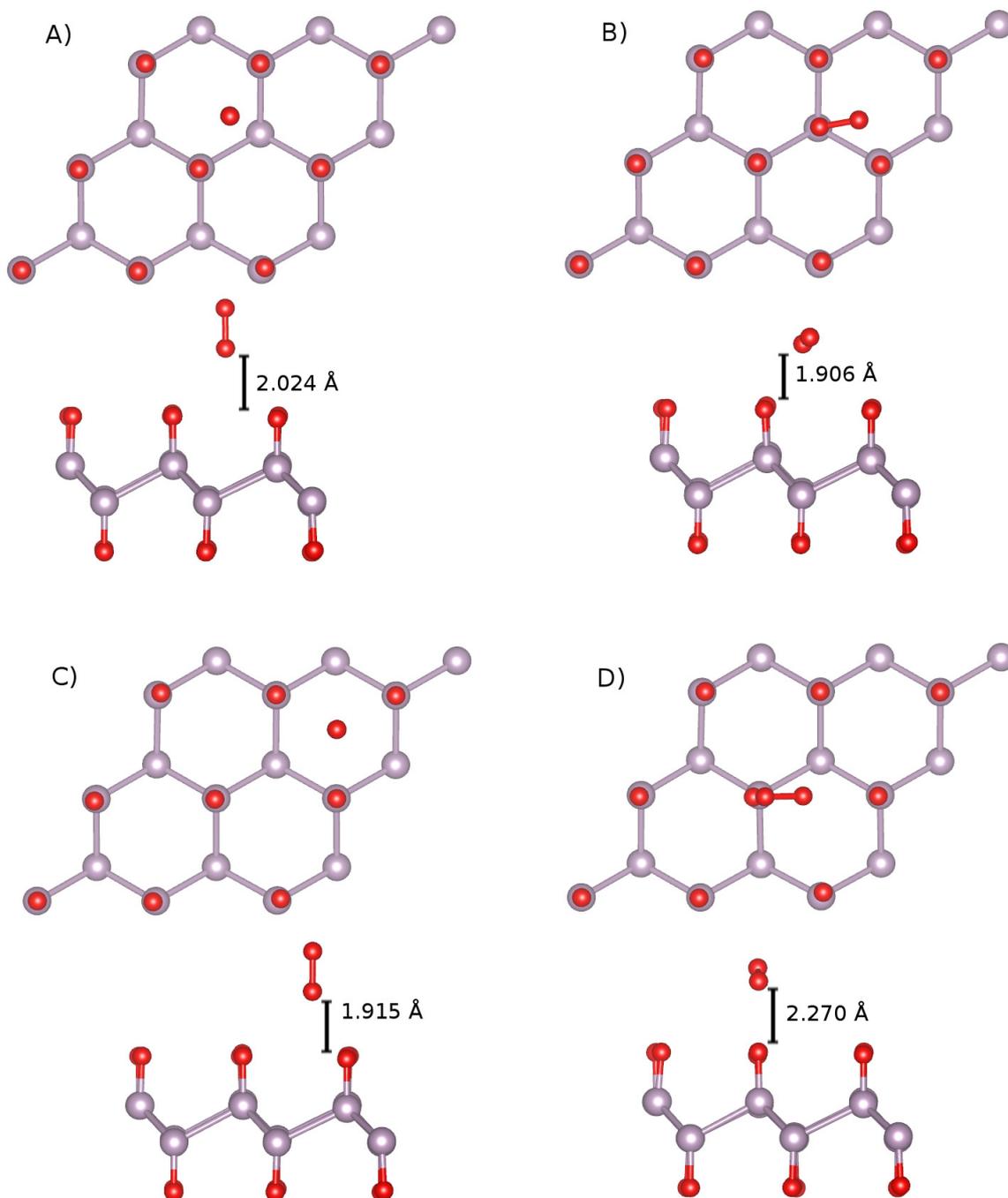


Figura 3.7: Posiciones finales de la molécula de oxígeno (O_2) para las cuatro posiciones escogidas, la primera imagen es la vista superior y la imagen inferior es la vista lateral. A) posición puente (b-v); B) posición centro uno (c1-l); C) posición centro dos (c2-v) y D) posición top (t-l). Fósforo violeta y oxígeno rojo.

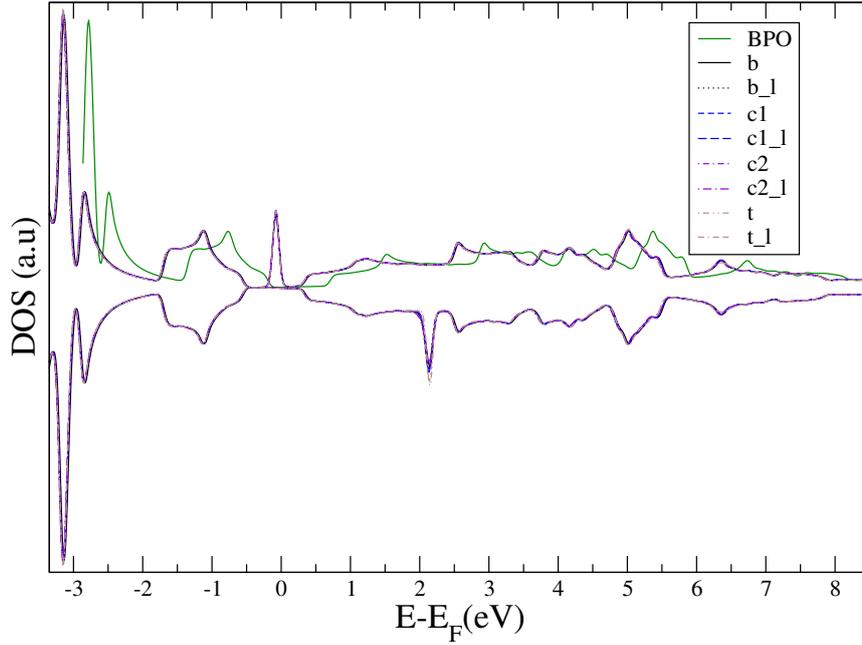


Figura 3.8: Densidad de estados del BPO para las posiciones de fisorción de la molécula de oxígeno (O_2): puente (negro), centro uno (azul), centro dos (púrpura) y top (café), con dos diferentes orientaciones de fisorción, vertical (b, c1, c2 y t) y horizontal (b_1, c1_1, c2_1 y t_1). Las componentes de espín-arriba (curvas positivas) y espín-abajo (curvas negativas) son consideradas.

el cambio en la naturaleza del BPO genera un desplazamiento de los niveles de energía hacia la izquierda en la DOS para todos los casos.

En el espectro de absorción óptica (Figura 3.9) también se aprecia el cambio de la naturaleza electrónica que genera el O_2 en el BPO. En éste la función dieléctrica muestra un fuerte pico cerca de 0 para los estados con espín-arriba, lo cual es debido a la naturaleza metálica del BPO con O_2 adsorbido. Este resultado contrasta con los picos para los estados con espín-abajo, que no muestran picos cerca al 0. Estos resultados son similares para la polarización de la luz incidente en la dirección x y y , debido a la simetría del BPO, la cual no es alterada por el O_2 , pero si se ve modificada por los estados magnéticos. Para la polarización de la luz incidente a lo largo del eje z no se presentaron cambios significativos en el espectro de absorción óptica, lo cual es razonable por la naturaleza

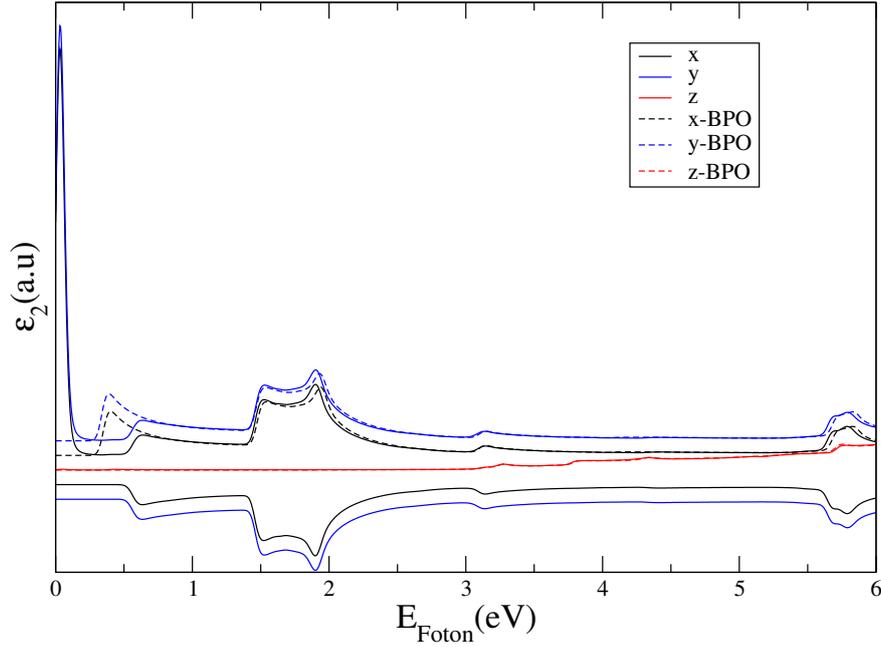


Figura 3.9: Parte imaginaria de la función dieléctrica del BPO con O_2 . Las líneas continuas son la interacción del BPO con la molécula y las líneas punteadas es la respuesta óptica del BPO .

plana del BPO.

Estos resultados son promisorios para la aplicación del BPO como sensor de gases, ya que la interacción entre el BPO y el O_2 , podría inducir cambios en la conducción del sistema [19].

3.5.2. Resultados para el átomo de hidrógeno (H).

La energía de adsorción de hidrógeno es usada habitualmente en catálisis para tener una medida del grado de reactividad de la superficie, la selectividad en los diferentes sitios activos y la estabilidad estructural [90]. En ese orden de ideas, se estudió la adsorción de un átomo de hidrógeno sobre el BPO en las cuatro posiciones escogidas, para evaluar la estabilidad estructural y su posible capacidad catalítica.

Los resultados muestran para todos los casos de adsorción del átomo de hidrógeno deforma la estructura del BPO, siendo el sitio de mayor transferencia electrónica el centro

3 Adsorción de moléculas sobre el óxido de fosforeno azul.

H posiciones	Distancia (Å)	Energía de enlace (eV)	Gap (eV)
BPO	-	-	0.327
b	1.020	-2.343	—
c1	1.017	-2.848	—
c2	1.368	-0.092	—

Tabla 3.2: Resultados de la interacción del BPO con el átomo de hidrógeno (H): Distancia de adsorción final, energía de enlace y gap.

uno, donde a diferencia del oxígeno molecular fisisorbido en el BPO, se produce una quimisorción del átomo de hidrógeno (Tabla 3.2). Para la posición top, la quimisorción del átomo de hidrógeno indujo la deformación total de la estructura y no se logra la convergencia de la energía.

La modificación de la estructura electrónica del BPO por la adsorción de hidrógeno se estudia a través de la estructura de bandas (Figura 3.10). En los resultados se observa que para las tres posiciones que mostraron estabilidad electrónica, se modificó la naturaleza semiconductor del BPO a conductora. Dependiendo de la posición de adsorción del átomo de hidrógeno la forma de la estructura de bandas cambió y ocurrieron diferentes desplazamientos de las bandas de valencia y de conducción.

En la DOS (Figura 3.11) para el átomo de hidrógeno adsorbido en el BPO, se puede observar que para la posición centro dos, se induce un estado magnético en el sistema, que se manifiesta de nuevo como una diferencia en la DOS para el espín-arriba y espín-abajo. Para los demás casos, la densidad de estados solo mostró desplazamientos hacia la izquierda y algunos picos diferentes en comparación con el BPO.

La respuesta óptica se analizó para el centro uno con la adsorción de un átomo de hidrógeno. La interacción mostró que los picos de absorción nuevamente fueron desplazados a rangos de baja energía comparados con el espectro del BPO (Figura 3.12). Adicionalmente, la interacción del hidrógeno con el BPO generó una gran absorción en la región infrarroja debido a la nueva naturaleza conductora del sistema. Estos resultados se observaron para las polarizaciones x y y . Para la luz incidente con polarización z , no se

3 Adsorción de moléculas sobre el óxido de fosfeno azul.

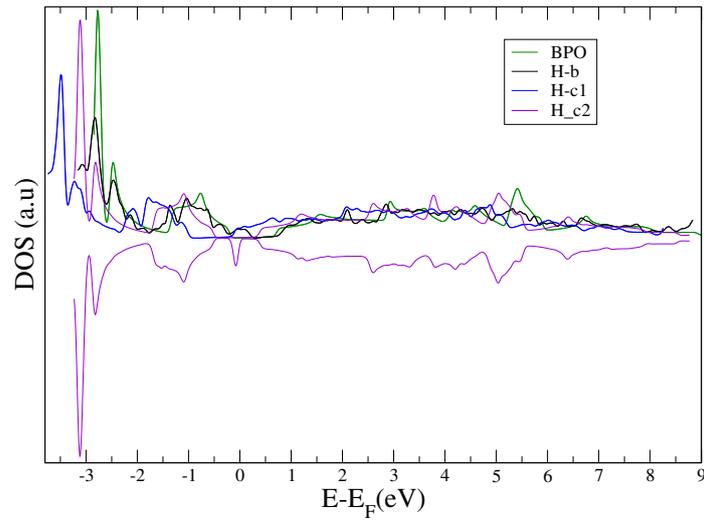


Figura 3.11: Densidad de estados del BPO para cada una de las posiciones de adsorción del hidrógeno (H). BPO sin adsorción (verde), adsorción puente (línea negra), adsorción centro uno (línea azul) y adsorción centro dos (línea púrpura).

produjo cambios apreciables.

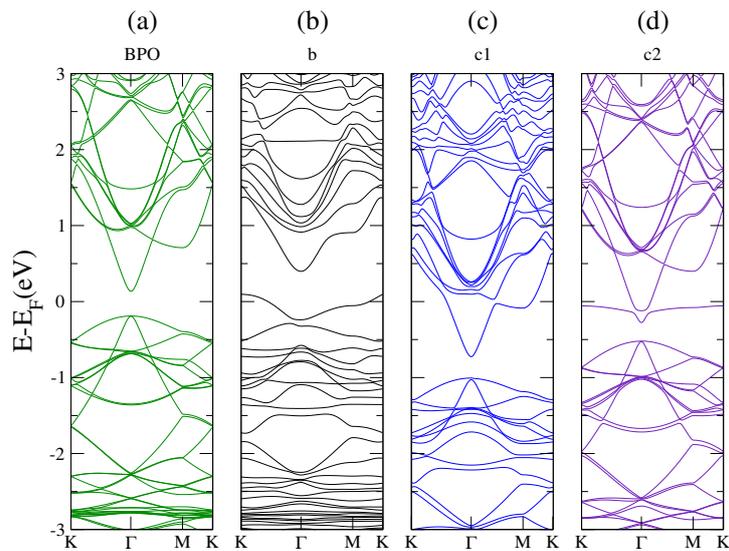


Figura 3.10: Estructura de bandas de la adsorción de hidrógeno (H) para tres posiciones. BPO sin adsorción (verde), adsorción puente (b), adsorción centro uno (azul) y adsorción centro dos (púrpura).

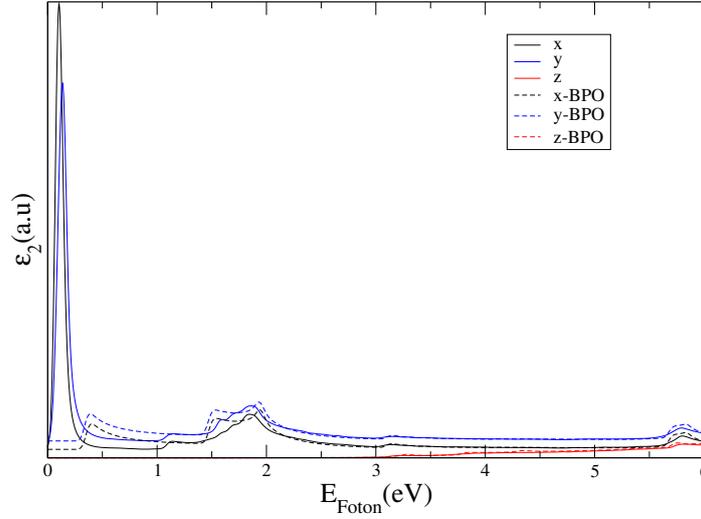


Figura 3.12: Parte imaginaria de la función dieléctrica del BPO con hidrógeno (H). Para la posición centro uno. Las líneas continuas son la interacción del BPO con la molécula y las líneas punteadas es la respuesta óptica del BPO.

CH_4 posiciones	Distancia (Å)	Energía de enlace (eV)	Gap (eV)
BPO	-	-	0.327
b	1.60	-0.039	0.255
c1	1.49	-0.071	0.252
c2	1.67	-0.065	0.259
t	1.97	-0.048	0.249

Tabla 3.3: Resultados de la interacción del BPO con la molécula de metano (CH_4) para cada una de las posiciones: Distancia de fisisorción final, energía de enlace y gap.

3.5.3. Resultados para el metano (CH_4).

La molécula de metano generó para todas las posiciones propuestas una fisisorción, esto se corroboró por el valor negativo en la energía de adsorción, lo que indica una interacción atractiva entre la molécula y el BPO. Las posiciones finales obtenidas se pueden observar en la Figura 3.13. Cada una de las posiciones genera diferentes valores en la energía de fisisorción, las cuales dependen de la posición inicial de la molécula de metano. La posición centro uno presentó una energía de enlace mayor con un valor de $-0,071$ eV, los demás valores de las energías están consignados en la Tabla 3.3. Adicionalmente, en

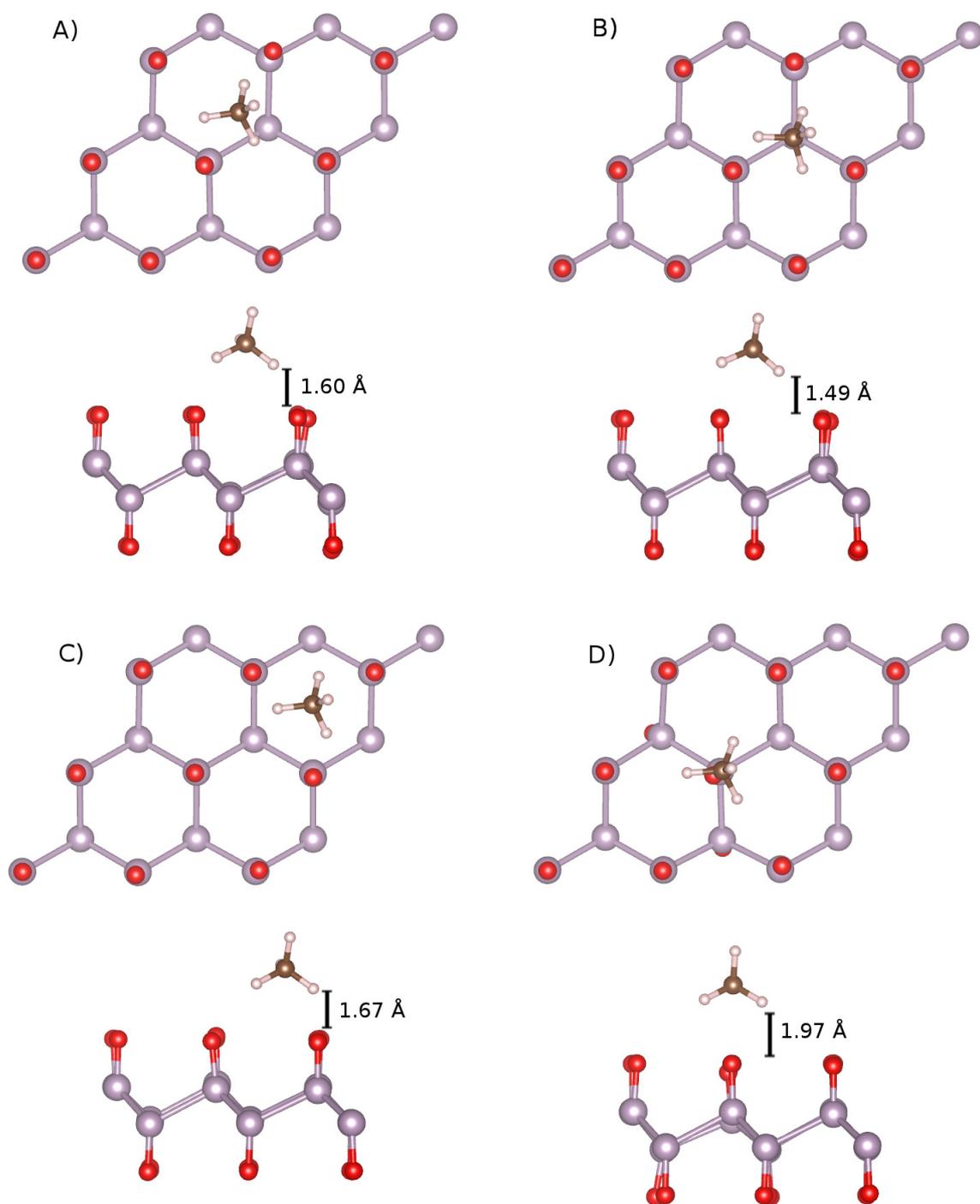


Figura 3.13: Posiciones finales de la molécula de metano (CH_4) para las cuatro posiciones escogidas, la primera imagen es la vista superior y la imagen inferior es la vista lateral. A) posición puente; B) posición centro uno (c1); C) posición centro dos (c2) y D) posición top (t). Fósforo violeta; oxígeno rojo; carbono café e hidrógeno blanco.

3 Adsorción de moléculas sobre el óxido de fosforeno azul.

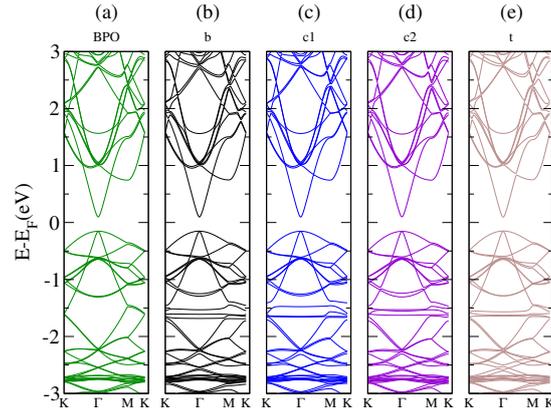


Figura 3.14: Estructura de bandas electrónicas de la fisisorción del metano (CH_4) para cuatro diferentes posiciones sobre el BPO. Los colores de la gráfica indican: (a) BPO sin molécula (verde); (b) fisisorción puente (negro); (c) fisisorción centro uno (azul); (d) fisisorción centro dos (púrpura) y (e) fisisorción top (café).

todos los casos la distancia entre la superficie y el gas fue menor al valor inicial de 2 \AA , siendo la menor distancia para la posiciones centro uno.

Respecto a los cambios estructurales que se producen en el BPO al interactuar con el metano, se destacan el cambio de 6° en el ángulo de enlace para los oxígenos más cercanos al metano. La longitud del enlace entre los oxígenos y fósforos no presentó cambios significativos por la interacción con el metano, sin embargo la menor distancia entre un hidrógeno de la molécula de metano y un oxígeno de la superficie es aproximadamente de $2,21 \text{ \AA}$; esto es interesante ya que esta longitud es cercana a la longitud de enlace de los puentes de hidrógeno [91, 92], lo que muestra la importancia de incluir las interacciones tipo van der Waal, ya que los cálculos realizados con GGA no representan adecuadamente este tipo de enlaces. Las distancias de enlace entre los átomos de hidrógeno y de carbono no se vieron modificadas, lo que indica que el BPO no logra activar el metano, pero la fisisorción de la molécula de CH_4 sobre el BPO si induce modificaciones en sus propiedades electrónicas.

Por medio de la estructura de bandas del BPO interactuando con metano se observó la

3 Adsorción de moléculas sobre el óxido de fosfeno azul.

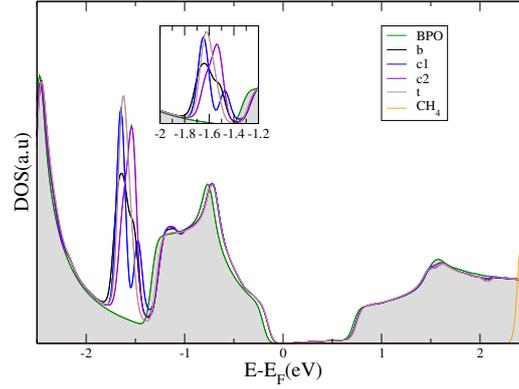


Figura 3.15: Densidad de estados del BPO para cada una de las posiciones de fisisorción del metano (CH_4). El recuadro muestra una ampliación en el rango de energía de -2 a $-1,2$ eV.

modificación de la estructura electrónica del sistema, lo cual se manifiesta en un cambio notorio en la banda de valencia. El valor del gap del BPO se modificó para las cuatro posiciones consideradas (Figura 3.14), sin embargo la naturaleza semiconductora del BPO se conserva. Para la posición que se observa un mayor cambio en la estructura de bandas electrónica fue en el sitio top, el cambio que se produjo en el gap fue una disminución de 78 meV, esto puede ser debido a la mayor cercanía que presenta esta posición entre los electrones de la molécula y el átomo de oxígeno del BPO, lo cual puede generar una mayor interacción entre el BPO y el metano. En general, las estructuras de bandas para cada una de las posiciones estudiadas, presentan tres bandas casi planas, las cuales están asociadas al metano (CH_4). Estas bandas se ubican entre $-1,8$ y $-1,3$ eV. Entre los puntos M y K de la zona de Brillouin se observa que estas bandas presentan dispersión, lo que indica una posible hibridización de los estados del metano con el BPO. Para la adsorción sobre el centro uno (c1), que presentó la energía de adsorción mayor, se produjo un cambio en el gap de 75 meV, que difiere en 3 meV de la posición top que generó un mayor cambio del gap.

En la Figura 3.15 se muestran los resultados de la densidad total de estados (DOS) del metano fisisorbido sobre el BPO. Los resultados obtenidos corroboran lo observado

3 Adsorción de moléculas sobre el óxido de fosforeno azul.

en la estructurada de bandas. Sin embargo en el rango de $-1,8$ a $-1,3$ eV se observa con mayor claridad el efecto de la posición del metano sobre los diferentes sitios de adsorción en el BPO como un cambio en la singularidad de van Hove asociadas al metano (véase el recuadro en la Figura 3.15).

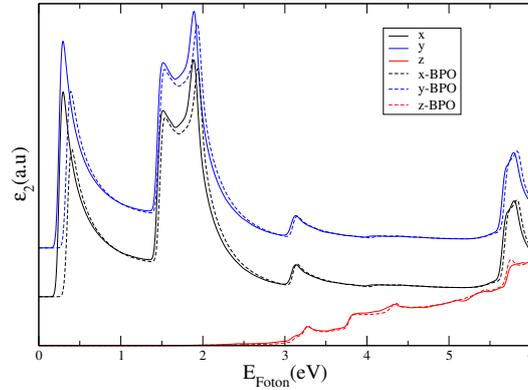


Figura 3.16: Parte imaginaria de la función dieléctrica del óxido de BPO con metano (CH_4) en la posición centro uno (c1). Para la polarización en los tres ejes (x , y y z). Las líneas continuas son la interacción del BPO con la molécula de metano (CH_4) y las líneas punteadas es la respuesta óptica del BPO.

La respuesta óptica se presenta en la Figura 3.16 para la posición centro uno. Las principales características observadas en el espectro, fueron un desplazamiento hacia el infrarrojo respecto al espectro de absorción del BPO.

La localización y distribución de carga se analizó a través de la diferencia de la densidad de carga [93] entre la molécula y la nanoestructura, donde de manera cualitativa es posible ver hacia donde se daría con mayor probabilidad la transferencia de carga debido a la interacción entre el BPO y la molécula. En la Figura 3.17 se observa que la mayor densidad de carga se distribuye principalmente cerca de la molécula de metano y la posible transferencia de carga ocurre desde el BPO hacia la molécula de metano. Adicionalmente, entre los átomos de la molécula de metano y los átomos del BPO se generaría la presencia de dipolos por la distribución de cargas negativas y positivas, lo que genera la atracción entre el metano y el BPO. También se observa que los átomos de oxígeno del BPO más

3 Adsorción de moléculas sobre el óxido de fosforeno azul.

cercanos a la molécula son posiblemente los que ceden carga a los átomos de hidrógeno de la molécula de metano. Se debe recordar que este tipo de gráficas son de carácter cualitativo y solo indican la localización espacial de la carga sobre cada sistema.

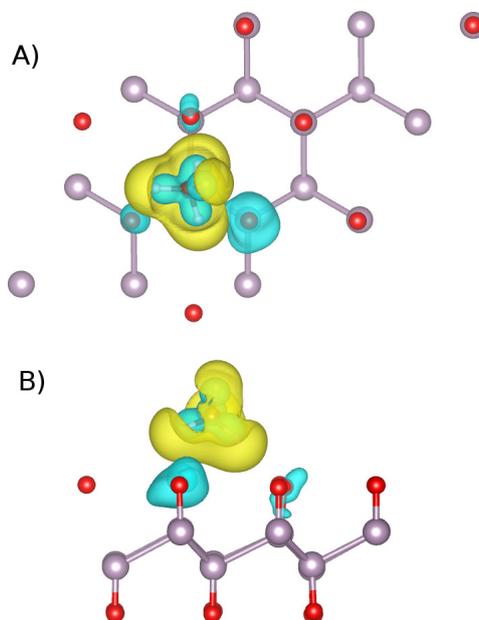


Figura 3.17: Diferencia de la densidad de carga para el BPO con la molécula de metano en la posición centro uno.

3.5.4. Resultados para el dióxido de carbono (CO_2).

Las posiciones finales de equilibrio del CO_2 con el BPO se muestran en la Figura 3.18. Para la posición top solo una orientación favorece la fisisorción sobre el BPO, esto da indicios que la energía de enlace depende no solo de la posición, si no también depende de la orientación de la molécula (Tabla 3.4). La orientación de la molécula de CO_2 que favorece la fisisorción en la posición top es la orientación de CO_2 t- O_y (Tabla 3.3), en la cual uno de los oxígenos del dióxido de carbono esta sobre el oxígeno superior del BPO y los demás átomos cambian su posición respecto al eje x y mantienen constante su posición en el eje y . La molécula de dióxido de carbono se orientó en forma horizontal a la

3 Adsorción de moléculas sobre el óxido de fosfeno azul.

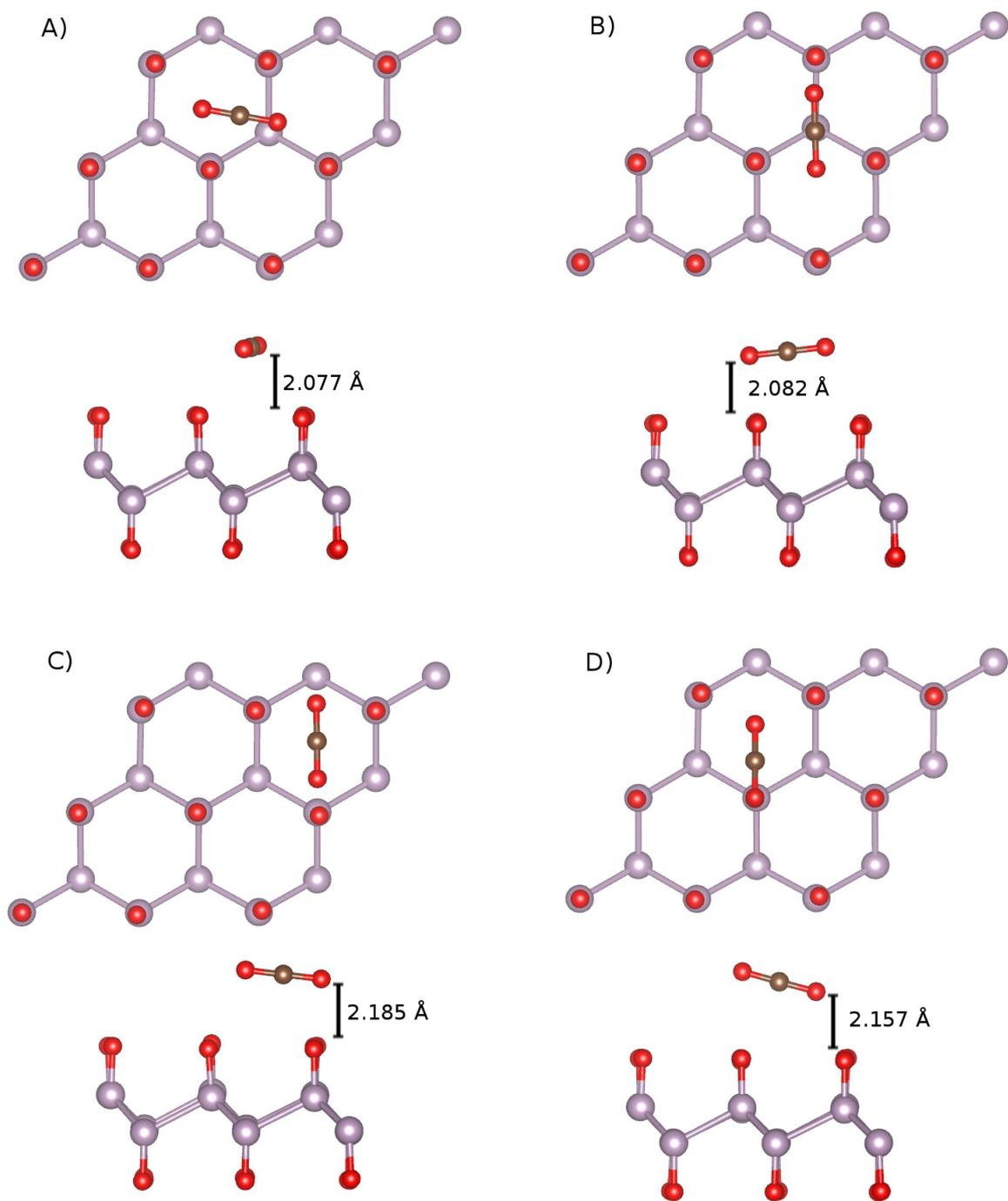


Figura 3.18: Posiciones finales de la molécula de dióxido de carbono (CO_2) para las cuatro posiciones escogidas, la primera imagen es la vista superior y la imagen inferior es la vista lateral. A) posición puente (b-Cx); B) posición centro uno (c1-Cy); C) posición centro dos (c2-Cy) y D) posición top (t-Oy). Fósforo violeta; oxígeno rojo y carbono café.

3 Adsorción de moléculas sobre el óxido de fosforeno azul.

CO_2 posiciones	Distancia (Å)	Energía de enlace (eV)	Gap (eV)
BPO	-	-	0.327
b- Cx	2.077	-0.062	0.259
b- Cy	2.278	-0.022	0.262
c1- Cx	2.219	-0.067	0.256
c1- Cy	2.082	-0.012	0.255
c2- Cx	2.200	-0.094	0.259
c2- Cy	2.185	-0.079	0.256
t- Cx	2.553	0.022	0.255
t- Cy	2.549	0.237	0.251
t- Ox	2.183	0.131	0.258
t- Oxy	2.160	0.014	0.262
t- Oy	2.157	-0.018	0.263

Tabla 3.4: Resultados de la interacción del BPO con la molécula de dióxido de carbono (CO_2): Distancia de fisisorción final, energía de enlace y gap. La posición es indicada por la inicial del átomo sobre la posición escogida (C o O) y la orientación es indicada respecto al eje x o y . Cuando es x indica que la posición de los átomos es constante en ese eje. Cuando es y , indica que la posición de los átomos son constantes en este eje, variando la posiciones de los otros átomos respecto al eje x . Cuando se tiene una notación xy , significa que varían en los dos ejes la posición de los átomos.

superficie y por tanto el otro oxígeno se ubicó sobre otro oxígeno del BPO, lo cual generó una inclinación de la molécula hacia el oxígeno más alejado, por lo tanto se produjo una mayor distancia de separación entre el oxígeno del CO_2 y el oxígeno de la posición top del BPO (Figura 3.18 posición D).

Respecto a los ángulos de la molécula, no se observaron cambios significativos entre los oxígenos y el carbono, tampoco se produjeron cambios apreciables en los ángulos de enlace de los átomos del BPO, ya que los ángulos entre el oxígeno y los dos fósforos en el BPO solo cambiaron 2° aproximadamente en la posición centro dos. Por lo tanto, estos resultados no producen ninguna activación en la molécula de CO_2 , como se corrobora al conservarse las distancias de enlace en el CO_2 , y los cambios que se generaron en las longitudes de los enlaces entre los oxígenos y los fósforos del BPO, estuvieron alrededor de $0,01 \text{ \AA}$.

Respecto a la posición más favorable para el CO_2 , la mayor energía de adsorción se

3 Adsorción de moléculas sobre el óxido de fosforeno azul.

obtuvo para el centro dos. Esta posición es un sitio diferente al preferente por la molécula de metano, donde se encontró que la mayor energía de adsorción se produjo para el centro uno. Una posible explicación de este fenómeno, es la diferencia en el tamaño lineal de las dos moléculas, presentando la molécula de dióxido de carbono un mayor tamaño respecto a la de metano. El centro uno genera una interacción de repulsión entre los átomos de oxígeno del BPO y los átomos de oxígeno del CO_2 , mientras que el centro dos es un hueco y podría favorecer la atracción de la molécula y se generaría una repulsión menor.

Respecto a las distancias finales de equilibrio entre la molécula y el BPO, se obtuvieron distancias mayores a la posición inicial de la molécula. La posición más cercana al BPO fue la posición puente a 2,077 Å, donde la orientación para esta posición fue la CO_2 b-Cx y la posición de los oxígenos cambió respecto al eje y .

La estructura de bandas para la fisisorción de CO_2 se presenta en las Figuras 3.19 y 3.20, muestra que para todas las posiciones del CO_2 se generaron cambios en el gap. Los cambios más notorios en la estructura de bandas del BPO se producen alrededor -1 eV en la banda de valencia con la presencia de dos bandas que están asociadas al CO_2 , en algunos casos estas son casi planas y en otras presentan una leve dispersión la cual podría dar indicios de una hibridización entre la molécula y el BPO. Respecto al gap, el menor cambio se encontró para la posición puente como se observa en la Tabla 3.4.

3 Adsorción de moléculas sobre el óxido de fosforeno azul.

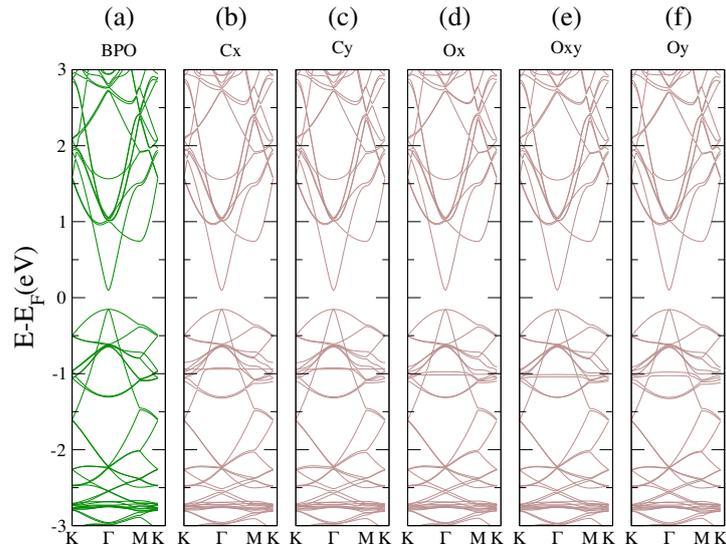


Figura 3.19: Estructura de bandas de la fisorción del dióxido de carbono (CO_2) para la posición top, con diferentes orientaciones sobre el BPO. Los colores de la gráfica son: BPO (verde) y fisorción de la molécula en la posición top (café).

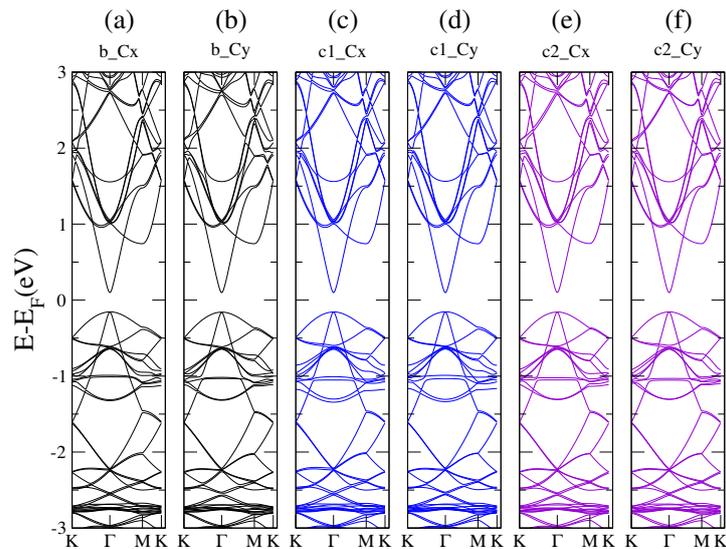


Figura 3.20: Estructura de bandas de la fisorción del dióxido de carbono (CO_2) para tres diferentes posiciones sobre el BPO. Los colores de la gráfica son: (a y b) Fisorción en la posición puente (negro), (c y d) fisorción en la posición centro uno (azul) y (e y f) fisorción en la posición centro dos (púrpura).

3 Adsorción de moléculas sobre el óxido de fosfeno azul.

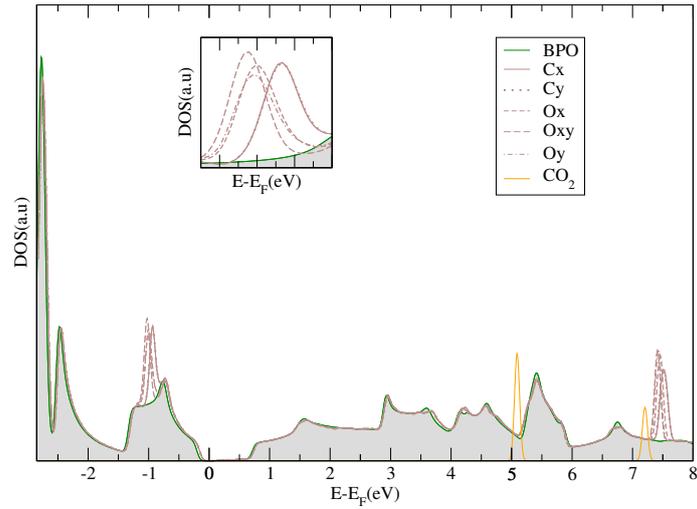


Figura 3.21: Densidad de estados del BPO para cada una de las orientaciones de fisisorción en la posición top del CO_2 . Los colores de la gráfica son: BPO sin molécula (verde) y fisisorción en la posición top en las diferentes orientaciones del CO_2 (café).

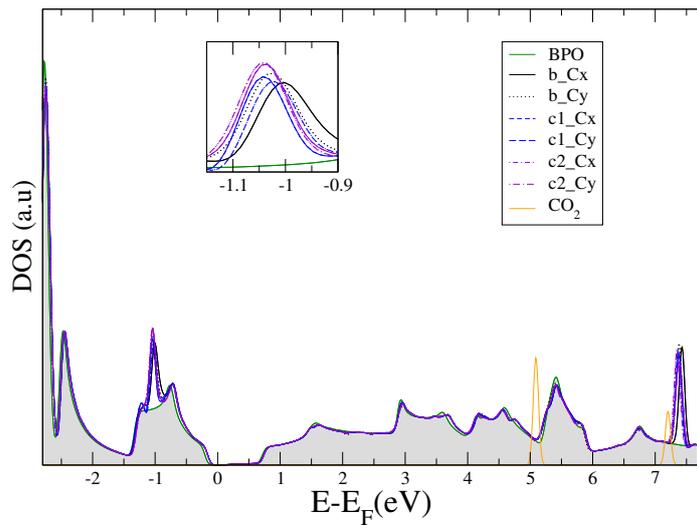


Figura 3.22: Densidad de estados del BPO para cada una de las posiciones puente (b), centro uno (c1) y centro dos (c2) con diferentes orientaciones de fisisorción del CO_2 .

Para las diferentes posiciones de fisisorción de CO_2 sobre el BPO, en la DOS que se muestra en las Figuras 3.21 y 3.22, se observó un cambio en los estados de conducción de

3 Adsorción de moléculas sobre el óxido de fosforeno azul.

la nanoestructura de BPO para un valor de 7,5 eV. Este pico no se apreció en la respuesta para la molécula de metano, ya que no se detectaron cambios en los estados de conducción en el BPO, sin embargo estos estados son muy altos en energía para ser apreciables en los espectros ópticos o para influir en otras propiedades como la conductividad. Respecto a los cambios en la banda de valencia, el CO_2 presentó un pico en $-0,98$ eV en la DOS, en los recuadros de las Figuras 3.21 y 3.22, se pueden apreciar con mayor claridad las singularidades de van Hove asociadas al CO_2 . Respecto a la naturaleza del BPO, se conservó el carácter semiconductor con la interacción de la molécula de CO_2 . Estos resultados muestran que el CO_2 induce cambios en la estructura electrónica del BPO que difieren respecto a los inducidos por el metano y al átomo de hidrógeno, lo que sigue corroborando la posible capacidad del BPO en la detección de gases.

La respuesta óptica se puede observar en la Figura 3.23. La posición que se estudió fue la posición centro dos con una orientación CO_2 c_2-Cx la cual presentó una mayor energía de adsorción. Los resultados muestran un pequeño desplazamiento hacia la izquierda en el infrarrojo para ambas polarizaciones de la luz incidente en las direcciones x y y , respecto al espectro de absorción del BPO. El pico de absorción en la zona del infrarrojo se presentó en 0,304 eV, lo que representa un cambio de 88 meV respecto al BPO, este cambio es menor al que presentó la molécula de metano. En la zona del espectro visible, se observó un cambio de los picos de absorción de 1,31 % respecto a la absorción que presentó el BPO, este desplazamiento a la izquierda de los dos picos es semejante al comportamiento que generó el metano. Respecto a la polarización en la dirección cartesiana z , no se observaron cambios apreciables en la respuesta óptica con la interacción del BPO con la molécula de CO_2 .

En la Figura 3.24 se muestra la diferencia de densidad de carga entre el CO_2 y el BPO, observando que la densidad de carga positiva se acumula sobre los oxígenos del BPO y que la densidad de carga negativa esta mayormente acumulada en la molécula de dióxido de carbono, lo que indica que los oxígenos son los que ceden carga a la molécula. Sin

3 Adsorción de moléculas sobre el óxido de fosfeno azul.

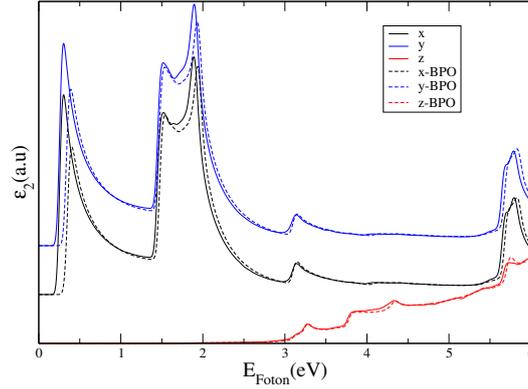


Figura 3.23: Parte imaginaria de la función dieléctrica del BPO con el dióxido de carbono (CO_2) en la posición centro dos con una orientación de los átomos de oxígeno variando en el eje y . Para la polarización en los tres ejes (x , y y z). Las líneas continuas son la interacción del BPO con la molécula y las líneas punteadas es la respuesta óptica del BPO.

embargo, no se observa la inducción de dipolos localizados entre los componentes, lo que podría generar una menor atracción entre la molécula y el BPO.

3.5.5. Resultados para monóxido de carbono (CO).

Las posiciones finales de equilibrio para el CO son mostradas en la Figura 3.25. Los resultados corroboran la importancia de la orientación de la molécula en la interacción del gas con el BPO. Para el CO , la posición que favorece la interacción atractiva es cuando la molécula interacciona por el lado del carbono y está cercana al oxígeno del BPO. La posición de mayor energía de adsorción fue la posición en el centro uno con una orientación vertical ($c1_C$), con el átomo de carbono más cercano a la superficie de BPO, con una energía de $-0,088$ eV (Tabla 3.5). Esta posición ($c1$) al igual que la molécula de metano es la preferente. Para las posiciones puente y centros, las distancias finales de equilibrio después de la relajación del sistema, están alrededor del valor inicial de 2 \AA . Las posiciones finales de equilibrio reportadas previamente para CO sobre BP son mayores a 3 \AA [20].

Adicionalmente, se observó que cuando la fisisorción se realiza por el lado del oxígeno,

3 Adsorción de moléculas sobre el óxido de fosforeno azul.

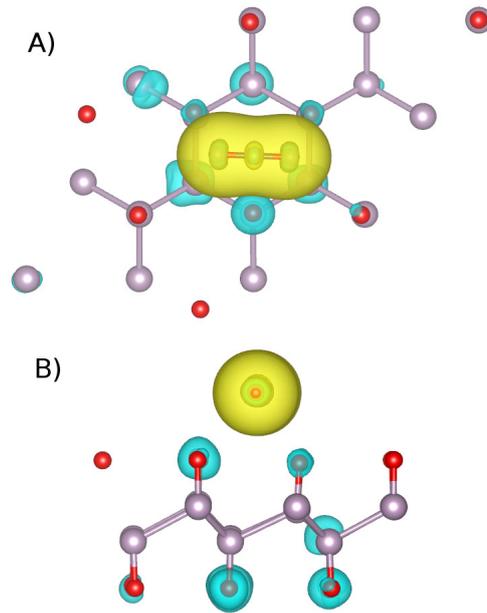


Figura 3.24: Diferencia de la densidad de carga para el BPO con la molécula de dióxido de carbono en la posición centro dos.

genera energías de adsorción menores y en algunos casos positiva, lo que indica que se generan repulsión entre la molécula del gas y la superficie de BPO. Las energías de adsorción son positivas para la mayoría de las orientaciones cuando la posición inicial de la molécula se realiza por el lado del oxígeno (Tabla 3.5) y en especial cuando la posición top es la estudiada, ya que los oxígenos inician la relajación en una posición más cercana.

Respecto a las distancias y ángulos en los enlaces del BPO, no se apreciaron cambios significativos con la fisorción del CO , lo que indica que esta superficie no logra activar esta molécula ni modificar la nanoestructura, pero su interacción genera cambios en su respuesta electrónica de manera selectiva y diferente a las anteriores moléculas (O_2 , CH_4 y CO_2).

La estructura de bandas para el BPO con la interacción del CO se presenta en las Figuras 3.26 y 3.27. Para todas las posiciones se generó un cambio en el gap, siendo el mayor cambio del gap para la posición top con una orientación de fisorción de la

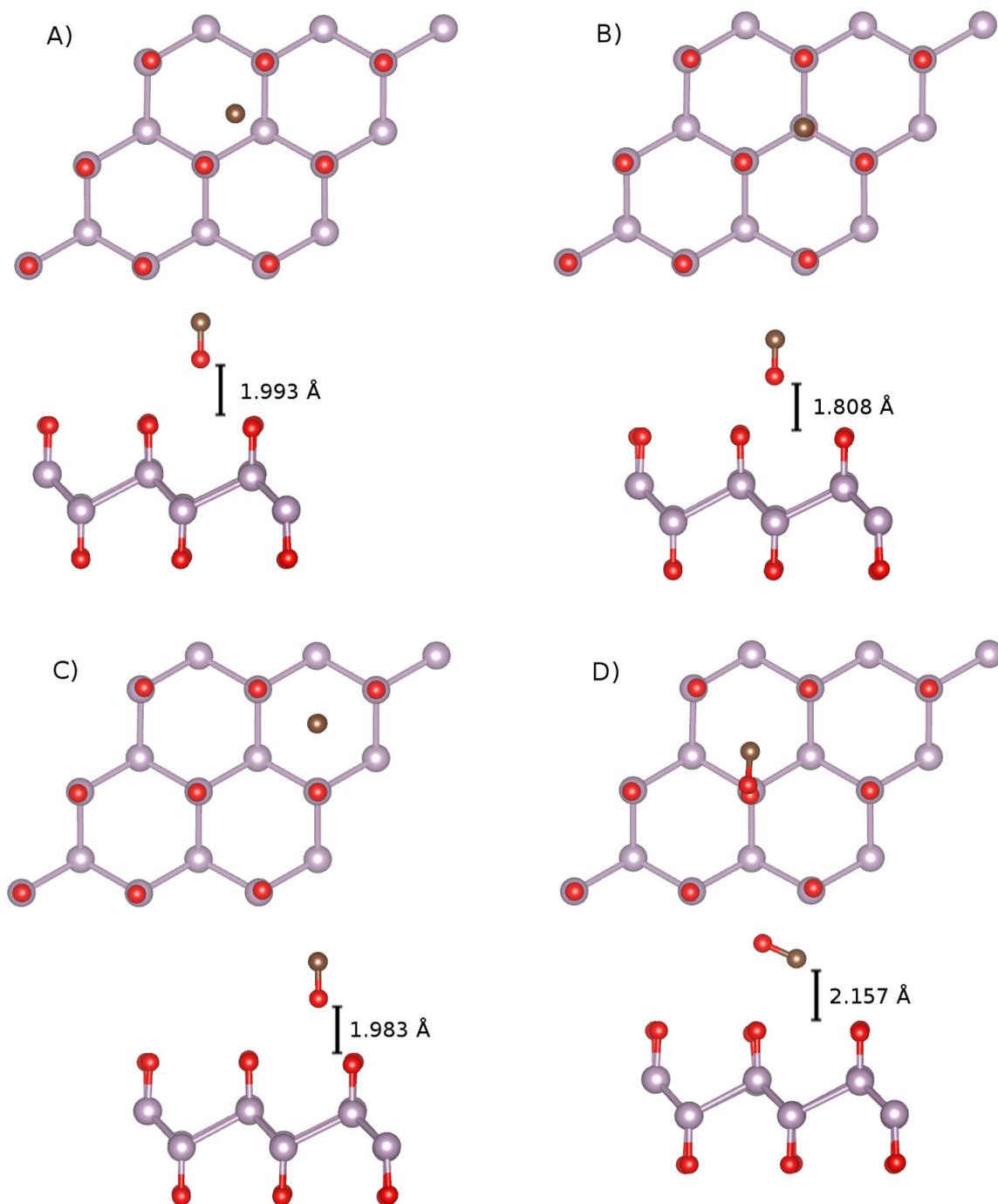


Figura 3.25: Posiciones finales de la molécula de monóxido de carbono (CO) para las cuatro posiciones escogidas, la primera imagen es la vista superior y la imagen inferior es la vista lateral. A) posición puente (b- O); B) posición centro uno (c1- O); C) posición centro dos (c2- O) y D) posición top (t- O y). Fósforo violeta; oxígeno rojo y carbono café.

3 Adsorción de moléculas sobre el óxido de fosforeno azul.

<i>CO</i> posiciones	Distancia (Å)	Energía de enlace (eV)	Gap (eV)
BPO	-	-	0.327
b_C	2.040	-0.005	0.262
b_O	1.993	0.144	0.259
c1_C	1.900	-0.088	0.260
c1_O	1.808	0.062	0.262
c2_C	2.081	-0.018	0.263
c2_O	1.983	-0.069	0.256
t_C	2.553	0.002	0.255
t_O	2.183	0.003	0.259
t_Ox	2.160	0.063	0.258
t_Oy	2.157	0.083	0.259
t_Cx	2.791	-0.072	0.258
t_Cy	2.576	-0.075	0.261

Tabla 3.5: Resultados de la interacción del BPO con la molécula de monóxido de carbono (*CO*). Las orientaciones están dadas primero por el sitio, luego va el átomo sobre la posición escogida, cuando solo esta el C o O, indica que la posición es vertical y por último si la posición fue horizontal, se especifica en que eje se varió la posición de los átomos. Las columnas indican la: Distancia de fisisorción final, energía de enlace y gap.

molécula de *CO* por el lado del carbono. Los cambios en la estructura de bandas en el BPO para todas las posiciones de fisisorción del *CO* se produjeron alrededor de -0.6 eV en la banda de valencia, donde se observó la influencia de la orientación de la molécula, ya que se modifica el valor del gap y los mayores cambios se encontraron cuando la fisisorción se produce por el lado del carbono. La fuerte interacción posiblemente se debe a el par de electrones libres que presenta este átomo.

3 Adsorción de moléculas sobre el óxido de fosfeno azul.

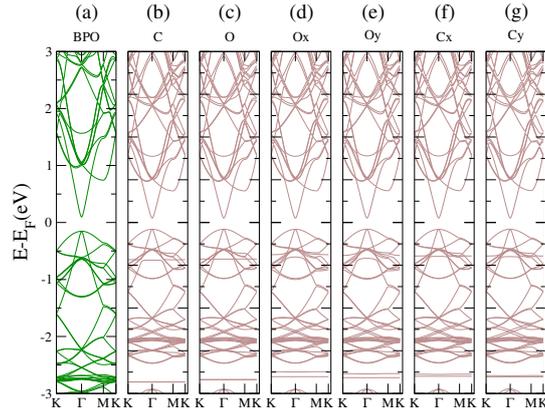


Figura 3.26: Estructura de bandas de la fisorción de monóxido de carbono (CO) para las posiciones top con diferentes orientaciones de fisorción. (a) estructura de bandas del BPO. (b y c) BPO con CO en posición vertical. (d) CO en posición horizontal fisorción por el lado del oxígeno y el átomo de carbono está ubicado sobre el eje y. (e) CO en posición horizontal fisorción por el lado del oxígeno y el átomo de carbono está ubicado sobre el eje x. (f) CO en posición horizontal fisorción por el lado del carbono y el átomo de oxígeno está ubicado sobre el eje y. (g) CO en posición horizontal fisorción por el lado del carbono y el átomo de oxígeno está ubicado sobre el eje x.

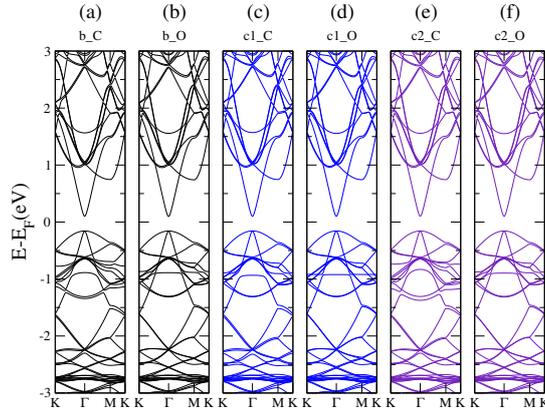


Figura 3.27: Estructura de bandas de la fisorción del monóxido de carbono (CO) para las posiciones puente (negro), centro uno (azul) y centro dos (púrpura) con dos diferentes orientaciones verticales de fisorción. La primera letra indica la posición (ver notación en la Figura 3.6) y la segunda letra (C o O) indica cual es el átomo más cercano al BPO.

3 Adsorción de moléculas sobre el óxido de fosfeno azul.

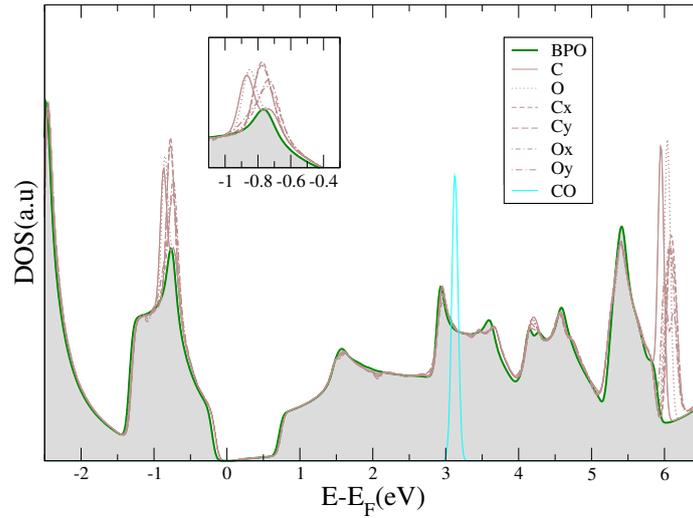


Figura 3.28: Densidad de estados del BPO para cada una de las posiciones top de la fisorción del monóxido de carbono (CO). Para la notación ver Figura 3.26

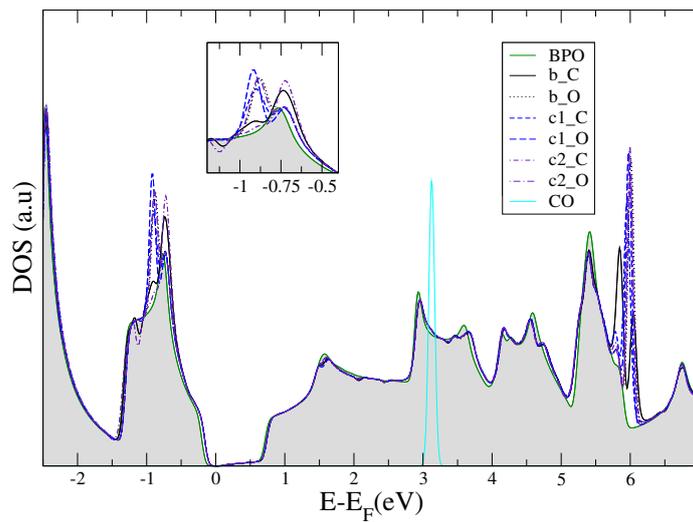


Figura 3.29: Densidad de estados del BPO para cada una de las posiciones puente, centro uno y centro dos de la fisorción del monóxido de carbono (CO). Para ver notación ver Figura 3.27.

Para el CO en todas las posiciones y orientaciones, se observó un cambio en los estados energéticos de conducción de la nanoestructura de BPO, lo que se corrobora claramente en la densidad de estados para un valor cercano a los 6,2 eV, como se observa en las

3 Adsorción de moléculas sobre el óxido de fosfeno azul.

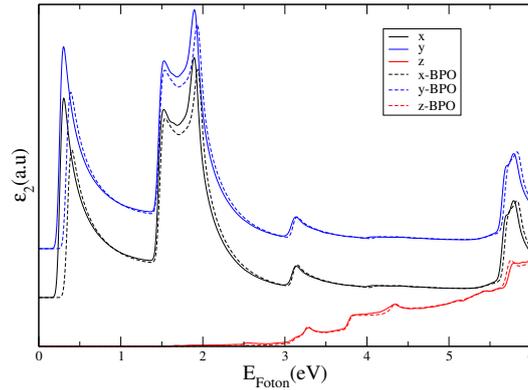


Figura 3.30: Parte imaginaria de la función dieléctrica del BPO con monóxido de carbono (CO). Para la polarización en los tres ejes (x , y y z). Las líneas continuas son la interacción del BPO con la molécula CO y las líneas punteadas es la respuesta óptica del BPO .

Figuras 3.28 y 3.29. La variación de los niveles de energía en la banda de valencia se observa en $-0,8$ eV aproximadamente. El CO al tener un tamaño menor, tendrá unos estados energéticos de menor energía respecto a las moléculas anteriores. Lo interesante es que para todas las moléculas estudiadas se generan respuestas electrónicas diferentes en la densidad de estados y en la estructura de bandas electrónicas, por lo cual el BPO muestra una respuesta selectiva en la fisisorción para los gases estudiados. La respuesta observada en la fisisorción del CO no produjo una fuerte interacción química, lo cual es bueno para evitar la formación de enlaces covalentes y el posterior envenenamiento del BPO. Para un sensor de gases es importante generar interacciones que cambien las propiedades electrónicas del sensor, pero que no formen quimisorciones que inhabiliten o envenenen la nanoestructura.

La respuesta óptica de la interacción del monóxido de carbono con el BPO se estudió para la posición centro uno. En la Figura 3.30 se puede observar un desplazamiento hacia la izquierda del primer pico de absorción en la región del infrarrojo para la luz incidente con polarización en x y y . El primer pico se presentó en $0,304$ eV, valor cercano al pico que se produjo para el dióxido de carbono, lo que representa un cambio de $0,088$ eV respecto al

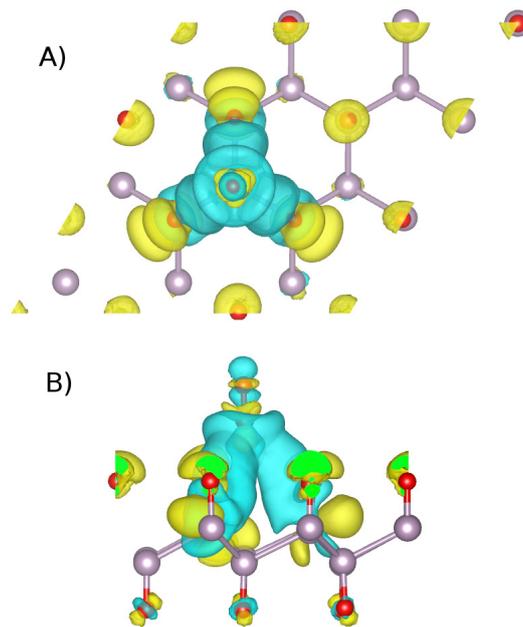


Figura 3.31: Diferencia de la densidad de carga para el BPO con la molécula de monóxido de carbono en la posición centro uno.

BPO. En la zona del espectro visible, se presentó una respuesta semejante a la molécula de dióxido de carbono, ya que se identificó solo un cambio en los picos de absorción de 0,53% respecto a la absorción que presentó el BPO. Para esta interacción, los picos también son diferentes a los observados para el metano. Respecto a la polarización en z , no se observaron cambios apreciables en la respuesta óptica con la interacción del BPO con la molécula de monóxido de carbono.

En la Figura 3.31 se muestra la diferencia de las densidades de carga del monóxido de carbono y el BPO, destacándose la alta distribución de carga que presenta los átomos del BPO, lo cual indica que el monóxido de carbono transfiere carga al BPO. Esto genera una mayor atracción entre la molécula y el BPO, debido a la presencia de fuertes dipolos. Adicionalmente, la localización espacial de la carga muestra la interacción que se presenta entre el carbono y los tres oxígenos que se encuentran formando el centro uno.

3.5.6. Resultados para el óxido nitroso (N_2O).

El óxido nitroso (N_2O) es un gas para el cual hasta el momento no se ha estudiado la adsorción sobre BP. Sin embargo, esta molécula presenta gran impacto en la salud humana y en el medio ambiente, ya que es un gas de efecto invernadero con una permanencia media de 100 años en la atmósfera. Actualmente se le atribuye el 5 % del efecto invernadero, además de atacar la capa de ozono, reduciéndolo a oxígeno molecular y liberando dos moléculas de monóxido de nitrógeno (NO) [94]. Por lo anterior, se decidió estudiar esta molécula, con el fin de evaluar su interacción con el BPO.

Los resultados de la interacción del BPO con el óxido nitroso muestran que para todas las posiciones de N_2O se generó fisisorción. La energía de adsorción es atractiva, siendo la posición más favorable el centro dos con una orientación horizontal sobre el eje x , siendo constante la posición de los átomos en este eje y variando respecto al eje y la posición de los átomos de nitrógeno y oxígeno ($c2_Nx$). El sitio centro dos también fue el sitio preferencial para el dióxido de carbono (CO_2), esto podría sugerir que las moléculas con un mayor tamaño lineal prefieren el sitio hueco, posiblemente debido a que presenta menos efectos estéricos al estar más separadas de la posición de los oxígenos. Las posiciones finales de equilibrio fueron mayores a la inicial propuesta, siendo la más cercana al BPO la posición centro dos con una separación final de 2.096 Å y una mayor energía de enlace de $-0,105$ eV, como se observan en la Tabla 3.6.

En la Tabla 3.6 se presentan todas la energías y distancias de adsorción para las diferentes posiciones de fisisorción del óxido nitroso, en la cual vemos que en general la energía de adsorción para el N_2O es mayor que en las anteriores moléculas, pero las distancias y ángulos de enlace entre los nitrógenos y el oxígeno de la molécula de N_2O no tuvieron cambios apreciables.

La estructura de bandas para las fisisorciones de N_2O se presentan en las figuras 3.33 y 3.34. Para todas las diferentes posiciones de fisisorción, se generó un cambio en el gap, con el mayor cambio en la posición centro dos ($c2_Ny$), cuando la fisisorción se realiza sobre

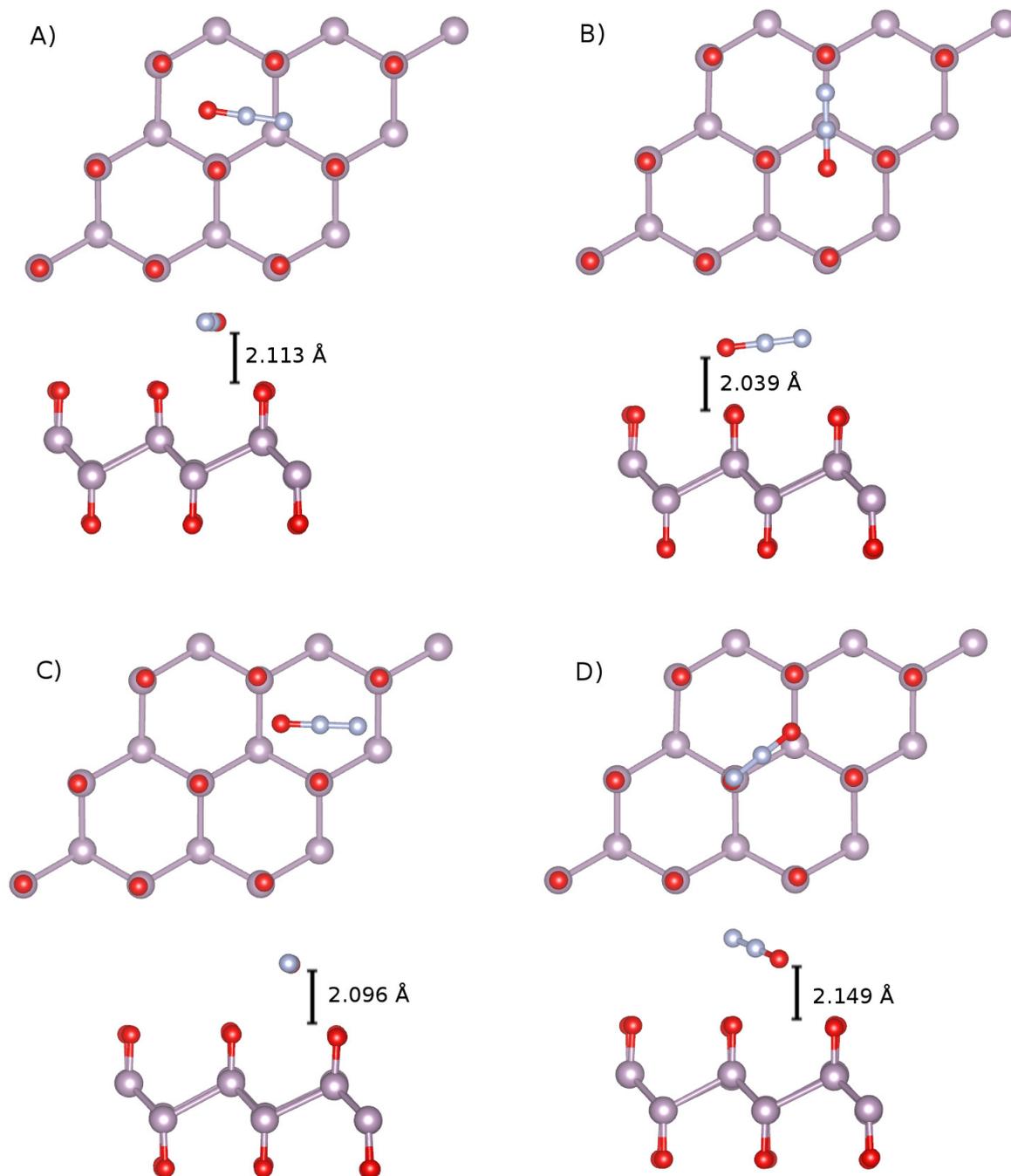


Figura 3.32: Posiciones finales de la molécula de óxido nitroso (N_2O) para las cuatro posiciones escogidas, la primera imagen es la vista superior y la imagen inferior es la vista lateral. A) posición puente (b- Nx); B) posición centro uno (c1- Ny); C) posición centro dos (c2- Nx) y D) posición top (t- Nxy). Fósforo violeta; oxígeno rojo y nitrógeno gris.

3 Adsorción de moléculas sobre el óxido de fosforeno azul.

N_2O posiciones	Distancia (Å)	Energía de enlace (eV)	Gap (eV)
BPO	-	-	0.327
b_ Nx	2.113	-0.089	0.259
b_ Ny	2.168	-0.093	0.263
c1_ Nx	2.198	-0.049	0.257
c1_ Ny	2.039	-0.051	0.252
c2_ Nx	2.096	-0.105	0.259
c2_ Ny	2.152	-0.080	0.250
t_ Nx	2.181	-0.083	0.255
t_ Nxy	2.149	-0.069	0.264
t_ Ny	2.168	-0.023	0.262

Tabla 3.6: Resultados de la interacción del BPO con la molécula de óxido nitroso (N_2O). Para todas las posiciones iniciales de la molécula del N_2O , en cada uno de los sitios escogidos, se inició el cálculo en posición horizontal y siempre el nitrógeno del medio de la molécula fue ubicado en el centro de la posición escogida. Las posiciones de los otros dos átomos variaron en uno de los ejes. Como se explica en la Figura 3.19. Las columnas indican: la distancia de fisisorción final, energía de enlace y gap.

el nitrógeno central y la orientación del oxígeno y el otro nitrógeno cambian su posición respecto al eje y . Adicionalmente, para todas las posiciones de fisisorción se producen dos bandas planas que se encuentran en la banda de valencia alrededor de -0.25 eV, que están asociadas al N_2O . El menor de los cambios en el gap se produjo en la posición top y para todas las orientaciones se generaron cambios del gap mayores a 64 meV.

3 Adsorción de moléculas sobre el óxido de fosforeno azul.

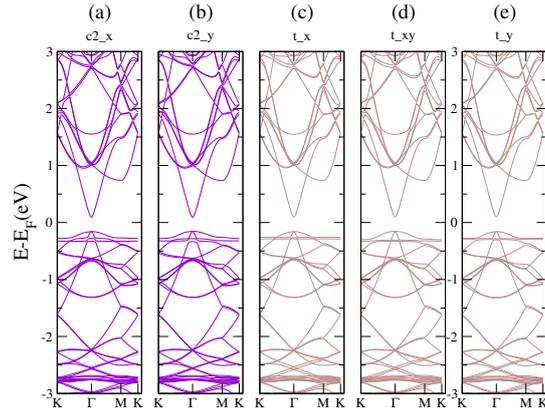


Figura 3.33: Estructura de bandas de la fisorción del óxido nitroso (N_2O) para las posiciones centro dos (púrpura) y top (café) con diferentes orientaciones de fisorción en el BPO. El cálculo se inició con la molécula del N_2O en posición horizontal y el nitrógeno del medio fue ubicado en el centro de la posición escogida. Las posiciones de los otros dos átomos variaron en uno de los ejes (x o y) o en los dos ejes (xy).

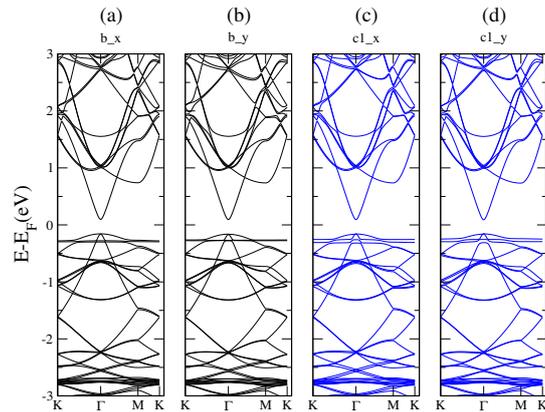


Figura 3.34: Estructura de bandas de la fisorción del óxido nitroso (N_2O) para las posiciones puente (negro) y centro uno (azul) con dos diferentes orientaciones de fisorción en el BPO. El cálculo se inició con la molécula del N_2O en posición horizontal y el nitrógeno del medio fue ubicado en el centro de la posición escogida. Las posiciones de los otros dos átomos variaron en uno de los ejes (x o y).

En la densidad de estados para la fisorción de N_2O se observaron cambios en los estados de conducción de la nanoestructura de BPO para un valor de 6,25 eV, como se observa en la Figura 3.35. La variación de los niveles de energía en los estados de valencia

3 Adsorción de moléculas sobre el óxido de fosfeno azul.

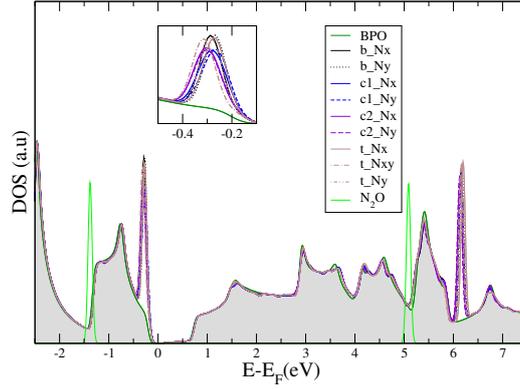


Figura 3.35: Densidad de estados del BPO para cada una de las posiciones y orientaciones fisisorción del óxido nitroso (N_2O). Para todas las posiciones iniciales de la molécula del N_2O , en cada uno de los sitios escogidos, se inició el cálculo en posición horizontal y siempre el nitrógeno del medio de la molécula fue ubicado en el centro de la posición escogida. Las posiciones de los otros dos átomos variaron en uno de los ejes (x o y) o en los dos ejes (xy).

se observa en -0.25 eV aproximadamente. El N_2O al tener un tamaño mayor tiene estados energéticos mayores a las moléculas anteriores, pero en este caso sus niveles energéticos se ubican cerca del nivel de Fermi y presenta una respuesta electrónica diferente a las anteriores moléculas.

La respuesta óptica para la molécula de N_2O en la posición centro dos con una orientación $c2_Nx$ presentó un desplazamiento del espectro a la izquierda, respecto al espectro del BPO, como se observa en la Figura 3.36. Para la polarización de la luz incidente en la dirección z , no se observaron cambios apreciables en la respuesta óptica con la interacción del BPO con la molécula de óxido nitroso. El primer pico estuvo ubicado en la zona del infrarrojo, presentó igual valor que el observado para las moléculas de CO_2 y CO , pero en los otros picos muestra respuestas diferentes. Para el segundo pico presenta una diferencia de 4 meV, en el tercer pico se encontró una variación de 28 meV, para el cuarto se obtuvo 20 meV y para el quinto pico se encontró 48 meV de diferencia, todo en comparación con el espectro del BPO.

La diferencia de las densidades de carga para el BPO con la molécula de óxido nitroso

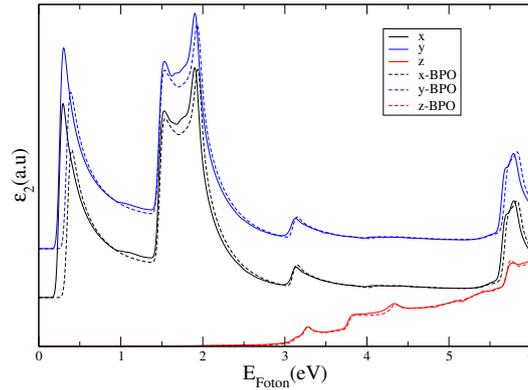


Figura 3.36: Parte imaginaria de la función dieléctrica del BPO con el óxido nitroso (N_2O), en la posición centro dos con una orientación $c2_Nx$. Para la polarización en los tres ejes (x , y y z). Las líneas continuas son la interacción del BPO con la molécula y las líneas punteadas es la respuesta óptica del BPO .

en la posición centro dos se observa en la Figura 3.37. En esta se puede apreciar que la localización de carga ocurre en los oxígenos del BPO superiores y que ocurre una posible transferencia de carga desde los oxígenos inferiores. En la molécula de óxido nitroso ocurre una acumulación de carga alrededor, lo cual sugiere que desde los átomos se genera una transferencia de carga hacia los alrededores, pero no se aprecia la formación de dipolos entre la molécula y el BPO.

3.5.7. Resultados para el dióxido de azufre (SO_2).

El dióxido de azufre fue la molécula que presentó mayores energías de adsorción de todas las moléculas estudiadas. Para todas las posiciones se favorece la fisisorción y es la única molécula que tiene una preferencia por el sitio top para la fisisorción. La orientación es con los átomos de oxígeno ubicados hacia abajo más próximos al BPO y el azufre en la parte superior; la energía de adsorción para esta posición fue de -0.197 eV. Respecto a las distancias finales de equilibrio, se observó de nuevo la dependencia de la orientación de la molécula como se aprecia en la Tabla 3.7. La menor distancia de separación del SO_2 al BPO fue de 1.703 \AA , para la posición puente con una orientación (b_x) y la posición

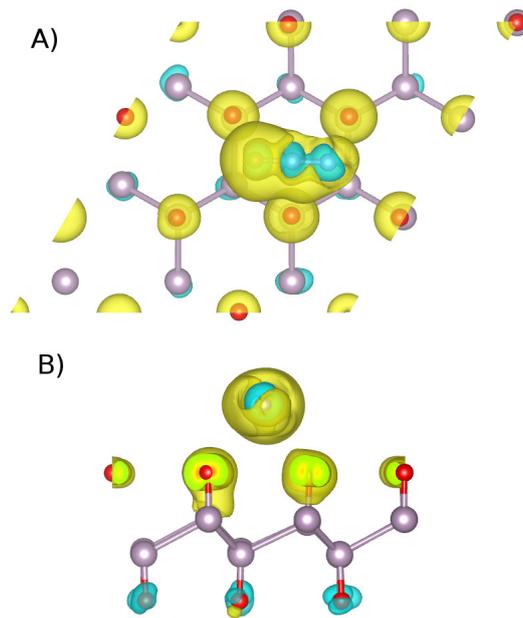


Figura 3.37: Diferencia de la densidad de carga para el BPO con la molécula de óxido nitroso en la posición centro dos.

top con una orientación del átomo de azufre hacia abajo presenta la mayor separación con un valor de 2.729 \AA (Figura 3.38). Este resultado es alentador, ya que en los óxidos se presenta el fenómeno de envenenamiento de los sitios activos debido al enlace covalente que se forma entre el azufre y el oxígeno superficial del sensor [95]. Para este caso de estudio ocurrió todo lo contrario, la posición menos favorable es con una orientación del azufre cerca de los oxígenos del BPO y presenta la distancia de mayor separación.

La estructura de bandas del BPO cambia notoriamente con la fisisorción del dióxido de azufre (Figuras 3.39 y 3.40). Para todos los casos se produjo una reducción en el tamaño del gap. Para la posición top la adsorción del dióxido de azufre en la orientación $t_S - Ot$, generó el cambio en la naturaleza electrónica del BPO, ya que el BPO pasó de ser semiconductor a conductor por el corrimiento de las bandas de conducción por debajo del nivel de Fermi. La orientación que modificó la naturaleza semiconductora del BPO fue la molécula donde el átomo de azufre se ubicó hacia abajo, generando una fuerte

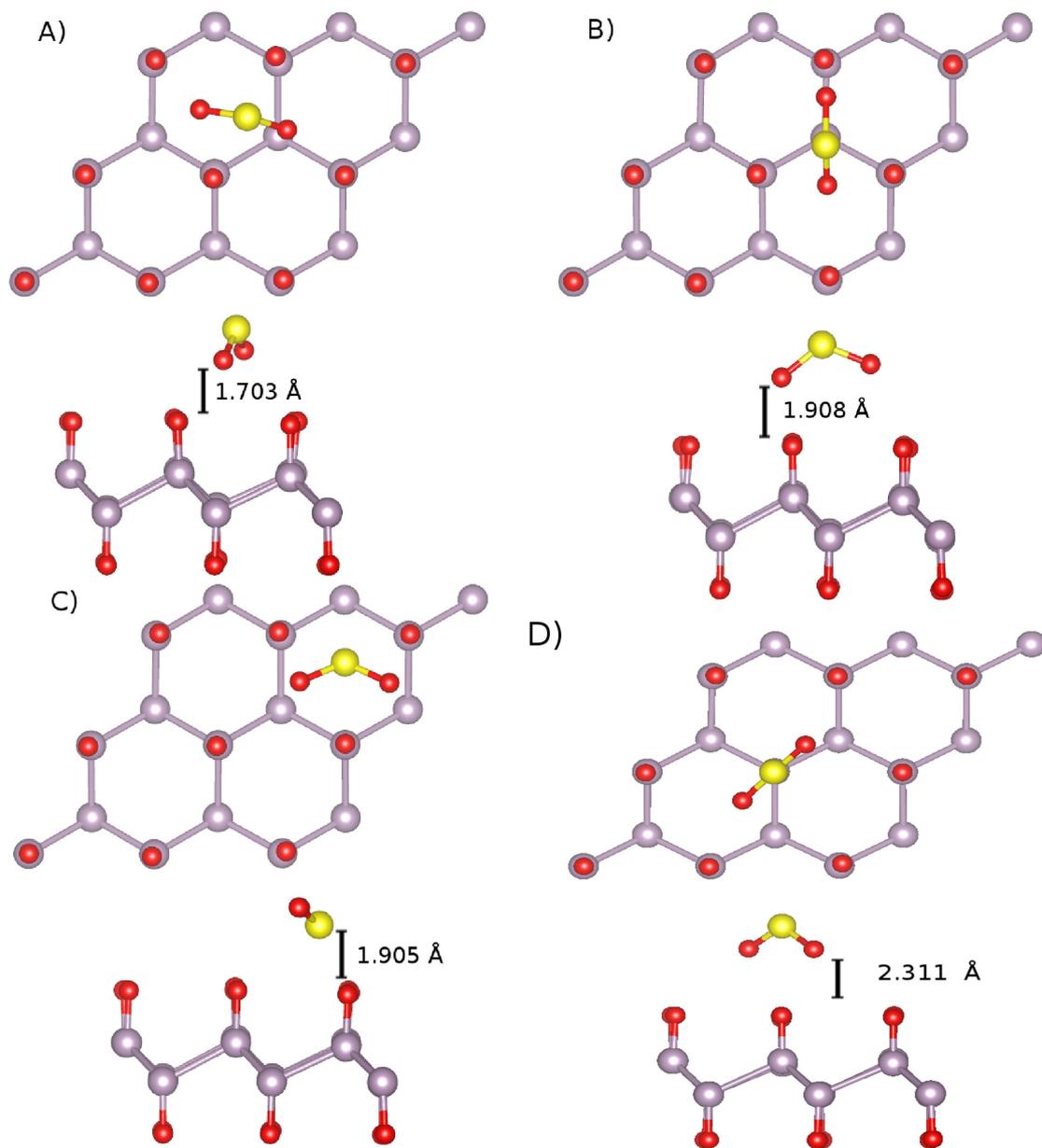


Figura 3.38: Posiciones finales de la molécula de dióxido de azufre (SO_2) para las cuatro posiciones escogidas, la primera imagen es la vista superior y la imagen inferior es la vista lateral. A) posición puente (b-O-x); B) posición centro uno (c1-O-y); C) posición centro dos (c2-S-x) y D) posición top (t-S-Ob). Fósforo violeta; oxígeno rojo y azufre amarillo.

3 Adsorción de moléculas sobre el óxido de fosforeno azul.

SO_2 posiciones	Distancia (Å)	Energía de enlace (eV)	Gap (eV)
BPO	-	-	0.327
b_ $_O - x$	1.703	-0.149	0.184
b_ $_O - y$	1.889	-0.136	0.262
c1_ $_O - x$	1.966	-0.119	0.256
c1_ $_O - y$	1.908	-0.108	0.243
c2_ $_S - x$	1.905	-0.082	0.000
c2_ $_S - y$	1.920	-0.081	0.000
t_ $_O - 1$	1.999	-0.089	0.182
t_ $_O - 2$	1.856	-0.109	0.182
t_ $_S - Ob$	2.311	-0.197	0.180
t_ $_S - Ot$	2.729	-0.151	—
t_ $_O - x$	1.977	-0.075	0.194
t_ $_O - xy$	1.865	-0.110	0.192
t_ $_O - y$	2.089	-0.069	0.177

Tabla 3.7: Resultados de la interacción del BPO con la molécula de dióxido de azufre (SO_2). Las posiciones iniciales de la molécula fueron ubicadas en posición horizontal y siempre el azufre fue ubicado en el centro de la posición escogida. Las posiciones de los otros dos átomos variaron en uno de los ejes (x o y) o en los dos ejes (xy). Adicionalmente, en la posición top, se evaluó la orientación con los oxígenos hacia arriba (t_ $_O$) y con los oxígenos hacia bajo (t_ $_S$). Las columnas son: Distancia de fisisorción final, energía de enlace y gap.

interacción electrónica con el oxígeno del BPO, a pesar de que tiene la mayor distancia de separación final de equilibrio.

3 Adsorción de moléculas sobre el óxido de fosforeno azul.

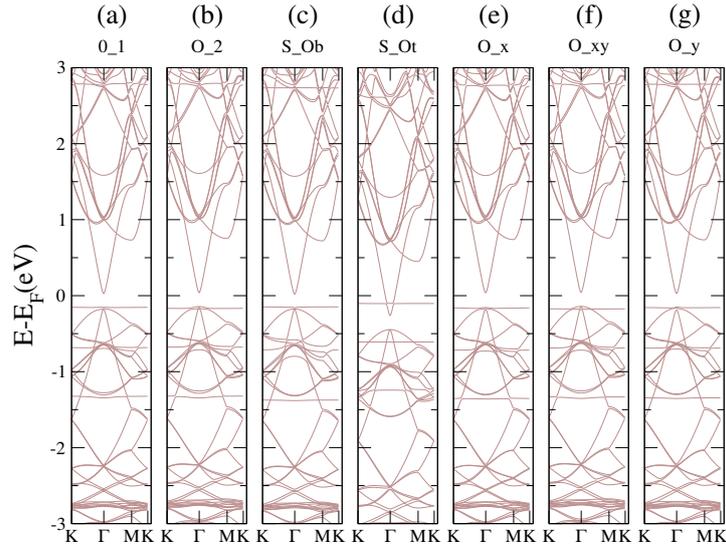


Figura 3.39: Estructura de bandas de la fisorción de dióxido de azufre (SO_2) para las posiciones top con diferentes orientaciones de fisorción con los oxígenos hacia abajo (t_O) y con los oxígenos hacia arriba (t_S).

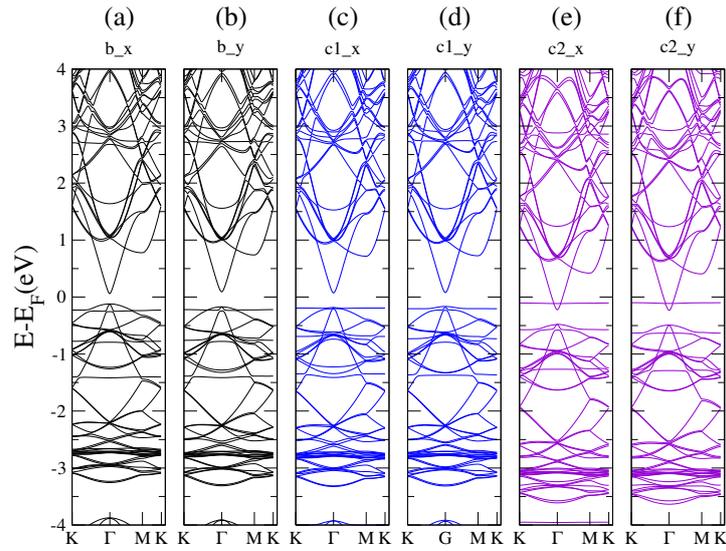


Figura 3.40: Estructura de bandas de la fisorción de dióxido de azufre (SO_2) para las posiciones: puente (negro), centro uno (azul) y centro dos (púrpura) con dos diferentes orientaciones de fisorción. Con variación de las posiciones de los oxígenos en el eje y (b_x, c1_x y c2_y) y con variación de la posición de los oxígenos en el eje x (b_y, c1_y y c2_y).

3 Adsorción de moléculas sobre el óxido de fosfeno azul.

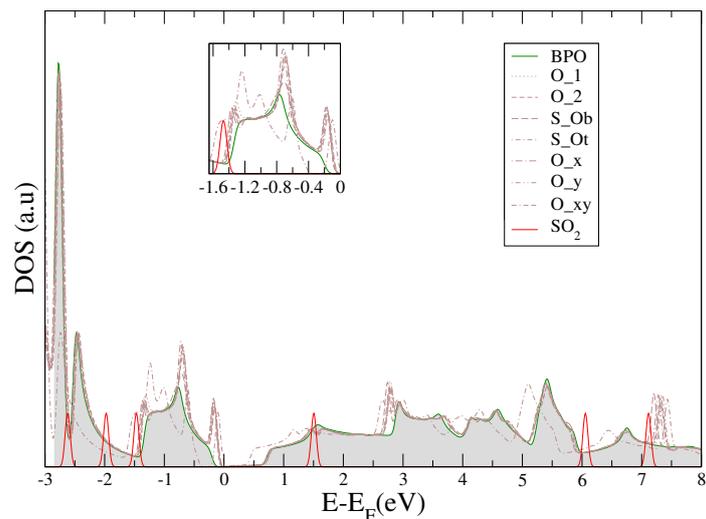


Figura 3.41: Densidad de estados del BPO para cada una de las posiciones top de fisorción del dióxido de azufre (SO_2) con los oxígenos hacia abajo (O) y con los oxígenos hacia arriba (S).

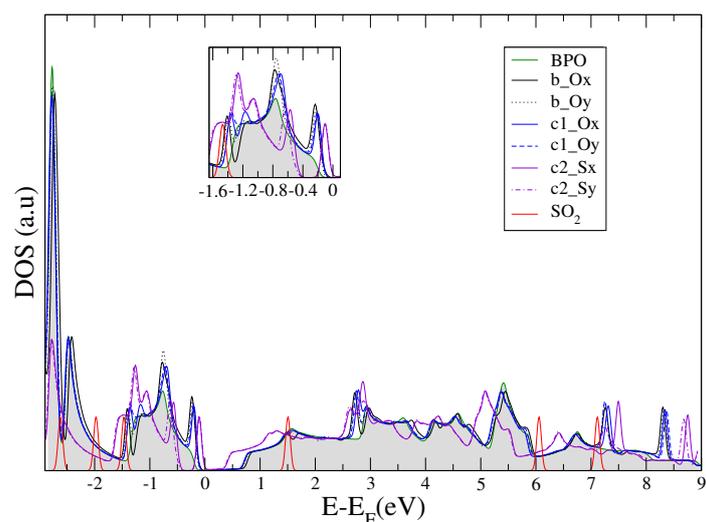


Figura 3.42: Densidad de estados del BPO para las posiciones de fisorción del dióxido de azufre (SO_2): puente (negro), centro uno (azul) y centro dos (púrpura), con dos diferentes orientaciones de fisorción. Con variación de las posiciones de los oxígenos en el eje y (b_x, c1_x y c2_y) y con variación de la posición de los oxígenos en el eje x (b_y, c1_y y c2_y).

Otra fuerte interacción que modifica la naturaleza del BPO es cuando la molécula se

3 Adsorción de moléculas sobre el óxido de fosforeno azul.

fisisorbe sobre un centro dos, ya que el BPO se convierte en conductor. Además, los cambios en la estructura de bandas en el BPO para las otras posiciones y orientaciones de fisisorción del SO_2 sobre el BPO producen una banda plana que se encuentra en la banda de valencia en -0.18 eV.

La densidad total de estados (Figuras 3.41 y 3.42), muestra diferentes desplazamientos de los niveles de energía del BPO con el SO_2 adsorbido en diferentes posiciones. Los desplazamientos se observan para las moléculas que cambiaron la naturaleza del BPO de semiconductor a conductor. Para la posición top, la orientación del azufre abajo y para las dos posiciones del centro dos se desplazaron hacia la izquierda. Por otro lado, para las otras posiciones en la DOS se puede apreciar en varios estados de la banda de valencia un mayor número de estados ubicados en -0.17, -0.18 y -1.4 eV. Para la banda de conducción, se observó un cambio en el número de estados en 2.8 eV.

El espectro de absorción óptica con la molécula de SO_2 se presenta para la posición top (Figura 3.43). La parte imaginaria de la función dieléctrica presentó cambios notorios para la polarización de la luz incidente en los ejes x y y . El primer pico cambió y se desplazó hacia la zona del infrarrojo alrededor de 0.236 eV. Adicionalmente en la zona del ultravioleta se generó un nuevo pico de absorción alrededor de 4.112 eV, el cual no se observó en las anteriores moléculas y son independientes de la polarización de la luz incidente x o y . Estos resultados muestran la fuerte interacción que genera el SO_2 con el BPO, a pesar de que no se genera un enlace químico, la fisisorción de la molécula modifica claramente el espectro de absorción del BPO; los cambios de mayor relevancia son presentados en el espectro infrarrojo como en el caso de las anteriores moléculas. Respecto a la polarización en el eje z , no se observaron cambios en el espectro de absorción.

La diferencia de la densidad de carga para el BPO con la molécula de dióxido de azufre en la posición top se observa en la Figura 3.44. En esta se puede apreciar que la localización de carga se distribuye entre la molécula y el BPO, pero los resultados sugieren

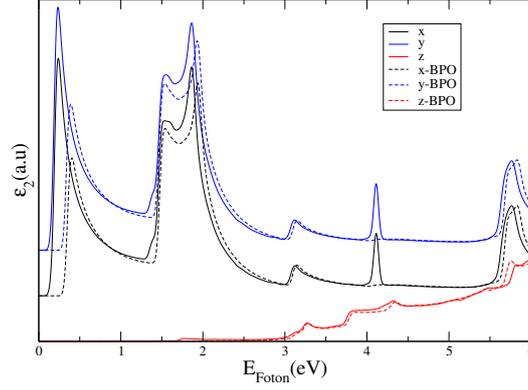


Figura 3.43: Parte imaginaria de la función dieléctrica del BPO con el dióxido de azufre (SO_2). Para la posición top con orientación de los oxígenos hacia abajo y el azufre hacia arriba (t_S_Ob). Las líneas continuas son la interacción del BPO con la molécula y las líneas punteadas es la respuesta óptica del BPO

que la transferencia de carga puede ocurrir de la molécula hacia el BPO. También, se pueden apreciar la formación de dipolos entre la molécula y el BPO, que explican la fuerte interacción entre ellos.

3.5.8. Resultados de una vacancia de oxígeno.

La energía de formación de una vacancia de oxígeno juega un papel importante en una amplia gama de procesos y aplicaciones, ya que esta modifica las propiedades intrínsecas de los óxidos sólidos [96] y hasta el momento no se tiene información conocida en la literatura sobre la formación de la vacancia de oxígeno en los BPO. Aunque se han realizado estudios de defectos en el fosforeno, estas investigaciones se han enfocado más en el estudio de la vacancia de los fósforos [63, 97, 98]. Para evaluar la energía de formación de la vacancia de oxígeno se utilizó la siguiente ecuación:

$$E_{VO} = E_{BPO-V} + 1/2E_{O_2} - E_{BPO}, \quad (3.3)$$

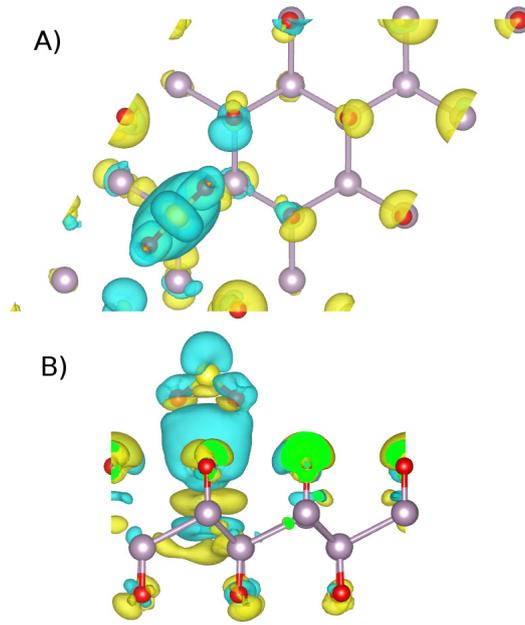


Figura 3.44: Diferencia de la densidad de carga para el BPO con la molécula de dióxido de azufre en la posición top.

donde E_{BPO-V} es la energía de equilibrio del BPO con la vacancia de oxígeno; E_{O_2} es la energía de la molécula de oxígeno, convergida en una celda con las mismas longitudes del BPO y por último E_{BPO} es la energía del BPO sin vacancias para una supercelda de $3 \times 3 \times 1$. La vacancia se formó realizando la remoción de uno de los oxígenos superiores del BPO.

Los resultados muestran una posición final de equilibrio energéticamente favorable para el BPO-V. Esta nanoestructura conservó las longitudes de enlace de todos los átomos y los ángulos que la conforman. El cálculo de la energía de formación de la vacancia de oxígeno fue de 1,446 eV para el BPO-V. Este valor está en el rango reportado para algunos óxidos metálicos puros que oscila entre 1 – 3 eV [99].

Las propiedades electrónicas del BPO-V se analizaron a partir de su estructura de bandas electrónicas que se presenta en la Figura 3.45. El BPO-V conserva la naturaleza de un semiconductor, con una banda prohibida directa de 0,346 eV en el punto Γ . La

3 Adsorción de moléculas sobre el óxido de fosforeno azul.

vacancia genera un incremento del gap y la modificación de las bandas de conducción y de valencia. En esta última se observa la localización del defecto por la generación de bandas localizadas en -1 y $-1,4$ eV. Adicionalmente, en el punto M, se observó que para varias bandas, la localización de los orbitales se vuelve difusa.

En la Figura 3.46 se puede observar la densidad de estados de la vacancia de oxígeno en el BPO. En esta gráfica se puede corroborar la información obtenida en la estructura de bandas electrónicas del óxido con vacancia (Figura 3.45), donde se observa un mayor número de estados por nivel de energía en -1 y $-1,4$ eV en los estados de valencia. Con relación a la distribución de los estados de energía en los estados de conducción, se observó un cambio en los estados en $0,6$, $1,8$ y $2,4$ eV.

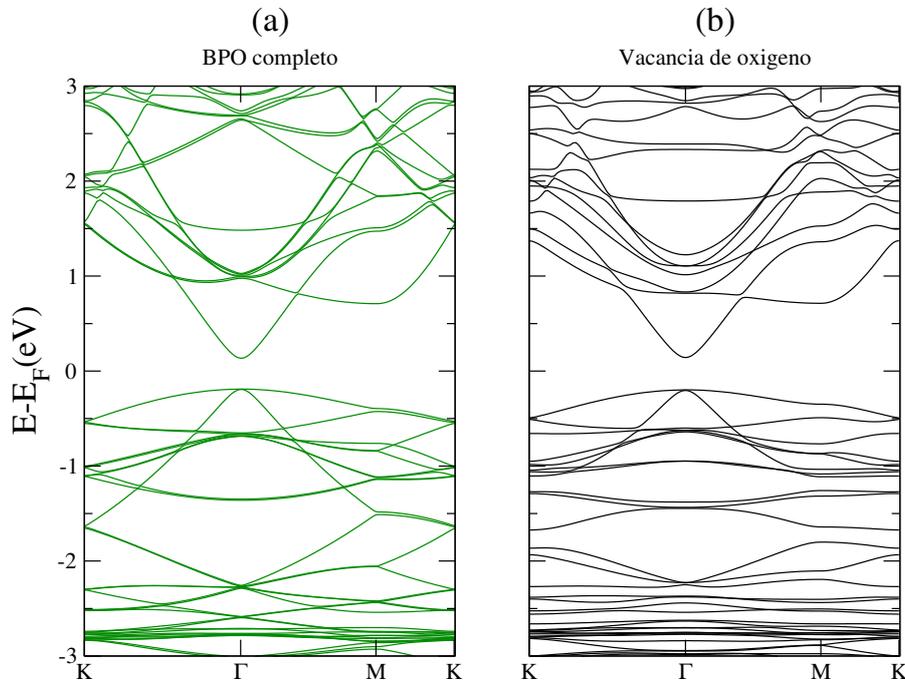


Figura 3.45: Estructura de bandas electrónicas del BPO con una vacancia de oxígeno.

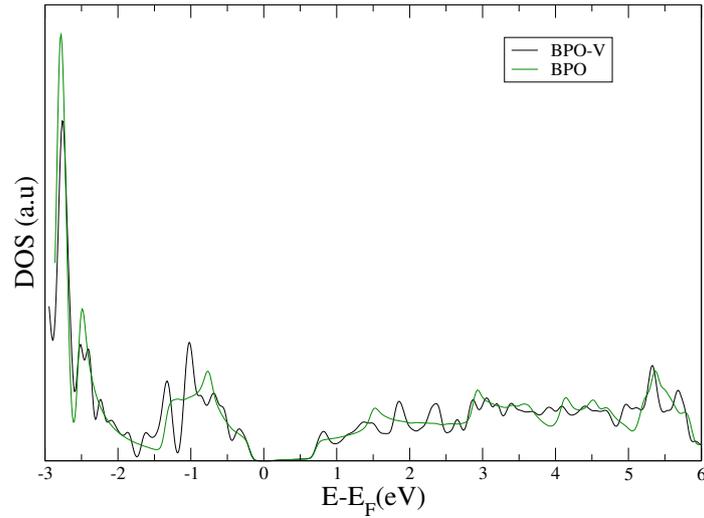


Figura 3.46: Densidad de estados del BPO con una vacancia de oxígeno (BPO-V).

La anterior información nos permite tener un mayor conocimiento de las características electrónicas que se presentan con la formación de la vacancia, ya que esta genera cambios en la estructura electrónica del BPO. Los defectos podrían ayudar a mejorar las interacciones entre el BPO y diferentes gases para su detección [100].

El análisis de la respuesta óptica para el BPO-V se puede observar en la Figura 3.47. En esta gráfica se encontró un cambio en los picos ubicados en la zona del espectro visible, el BPO-V presentó una respuesta diferente al BPO. El segundo pico presentó una división en dos picos pequeños para el BPO-V. Para el tercer pico en el visible, hubo un desplazamiento a la izquierda respecto al BPO. Por otro lado, donde se presentaron la menor cantidad de cambios fue para la luz incidente con polarización z .

Después de la caracterización electrónica del BPO-V se estudiaron las interacciones de las moléculas gaseosas sobre la vacancia de oxígeno, con el fin de conocer el efecto de la interacción entre la nanoestructura y los gases. Las posiciones finales de equilibrio para cada una de las moléculas sobre el BPO-V son presentadas en las Figuras 3.48 y 3.49. Los resultados corroboran la dependencia que tiene la composición inicial de la nanoestructura para la adsorción molecular. Las moléculas de gas muestran una interacción de

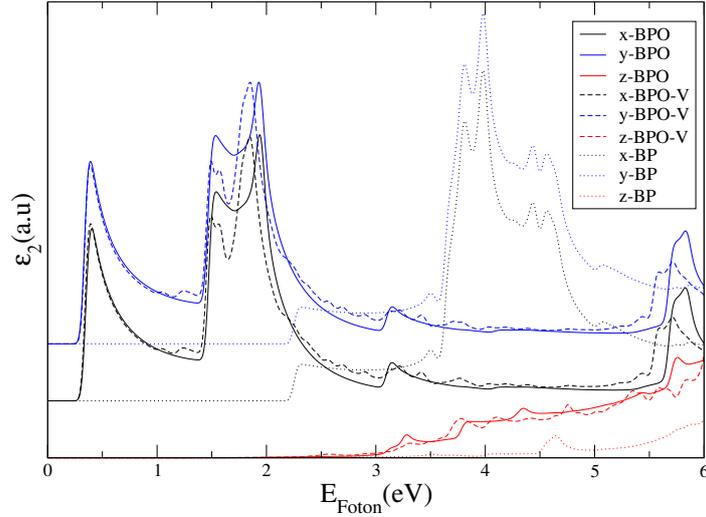


Figura 3.47: Parte imaginaria de la función dieléctrica del BPO (líneas continuas); BPO con una vacancia de oxígeno (BPO-V, líneas entrecortadas) y BP (líneas punteadas).

fisorción mucho más fuerte en el BPO-V que la interacción producida para el BPO. El BPO-V muestra la mayor energía de adsorción con las moléculas de CH_4 y SO_2 (Tabla 3.8). Para la molécula de SO_2 también se observó una gran energía de adsorción con el BPO; pero para la molécula de CH_4 la vacancia generó una atracción más fuerte que con el BPO. Estos resultados comprueban la capacidad de la vacancia de modificar las propiedades estructurales y electrónicas de la nanoestructura y corroboran el efecto positivo de este defecto para las adsorciones de gases, como se observó en estudios previos para otras nanoestructuras como grafeno y óxidos [101, 102, 103].

El O_2 fue la única molécula que presentó una posición final de equilibrio mayor sobre la vacancia, con una distancia de 2.567 Å, que es mayor a la inicial de 2 Å. Este resultado es opuesto al obtenido en óxidos metálicos [104], donde el oxígeno se adsorbe en la vacancia, este resultado podría explicarse desde el hecho que el oxígeno esta en un mínimo local y se debe realizar una simulación con una distancia más cerca a la vacancia con el fin de encontrar el mínimo global. Por el contrario, para las demás moléculas estudiadas, la vacancia produjo una atracción hacia la superficie, esto se corrobora con una mayor

3 Adsorción de moléculas sobre el óxido de fosforeno azul.

Vacancia de O con	Distancia (Å)	Energía de enlace (eV)	Gap (eV)
BPO-V	-	-	0.346
CH_4	1.955	-0.263	0.368
CO_2_{-Oy}	1.721	-0.128	0.365
CO_{-C-l}	1.670	-0.171	0.365
CO_{-C-l2}	1.722	-0.116	0.371
CO_{-O}	1.895	-0.098	0.362
N_2O_{-Ox}	1.721	-0.126	0.366
SO_2_{-Ox}	1.491	-0.297	0.385
O_2	2.567	-0.068	—

Tabla 3.8: Resultados de la interacción del BPO con una vacancia de oxígeno (BPO-V) con las diferentes moléculas las posiciones iniciales se realizaron sobre la vacancia y las moléculas se adsorben por el lado del oxígeno en la posición horizontal. Para el monóxido de carbono (CO) se realizó la adsorción por ambos átomos y cuando la adsorción se realizó por el átomo de carbono, se evaluaron dos orientaciones: vertical (CO_{-C-v}) y horizontal (CO_{-C-l}). En las columnas se presenta: la distancia de fisisorción final, energía de enlace y gap.

energía de adsorción para todos los casos sobre el BPO-V respecto al BPO.

Los cambios generados en el BPO-V para cada una de las moléculas en la estructura de bandas electrónicas son presentados en la Figura 3.50. En ellas se observó que la única molécula que modificó la naturaleza del BPO-V fue la molécula de oxígeno. Para las demás moléculas se conservó la naturaleza semiconductor y se encontró cambios para estas moléculas en la estructura de bandas electrónicas debido a la presencia de estos gases. Los principales cambios se ubicaron en la banda de valencia entre -1 y $-1,7$ eV. La molécula que presentó el segundo mayor cambio en el gap del BPO-V fue la molécula de SO_2 , aumentando el gap en $39 \mu\text{eV}$.

La densidad de estados para cada una de las moléculas sobre la vacante de oxígeno se observa en la Figura 3.51 en esta se puede apreciar con mayor claridad los cambios que se producen entre -1 y $-1,6$ eV para cada una de las moléculas en los estados de valencia. Mientras que en los estados de conducción se presentaron pequeños cambios en $0,9$, $1,9$ y $2,4$ eV para las moléculas que no modificaron la naturaleza del BPO-V y para

3 Adsorción de moléculas sobre el óxido de fosforeno azul.

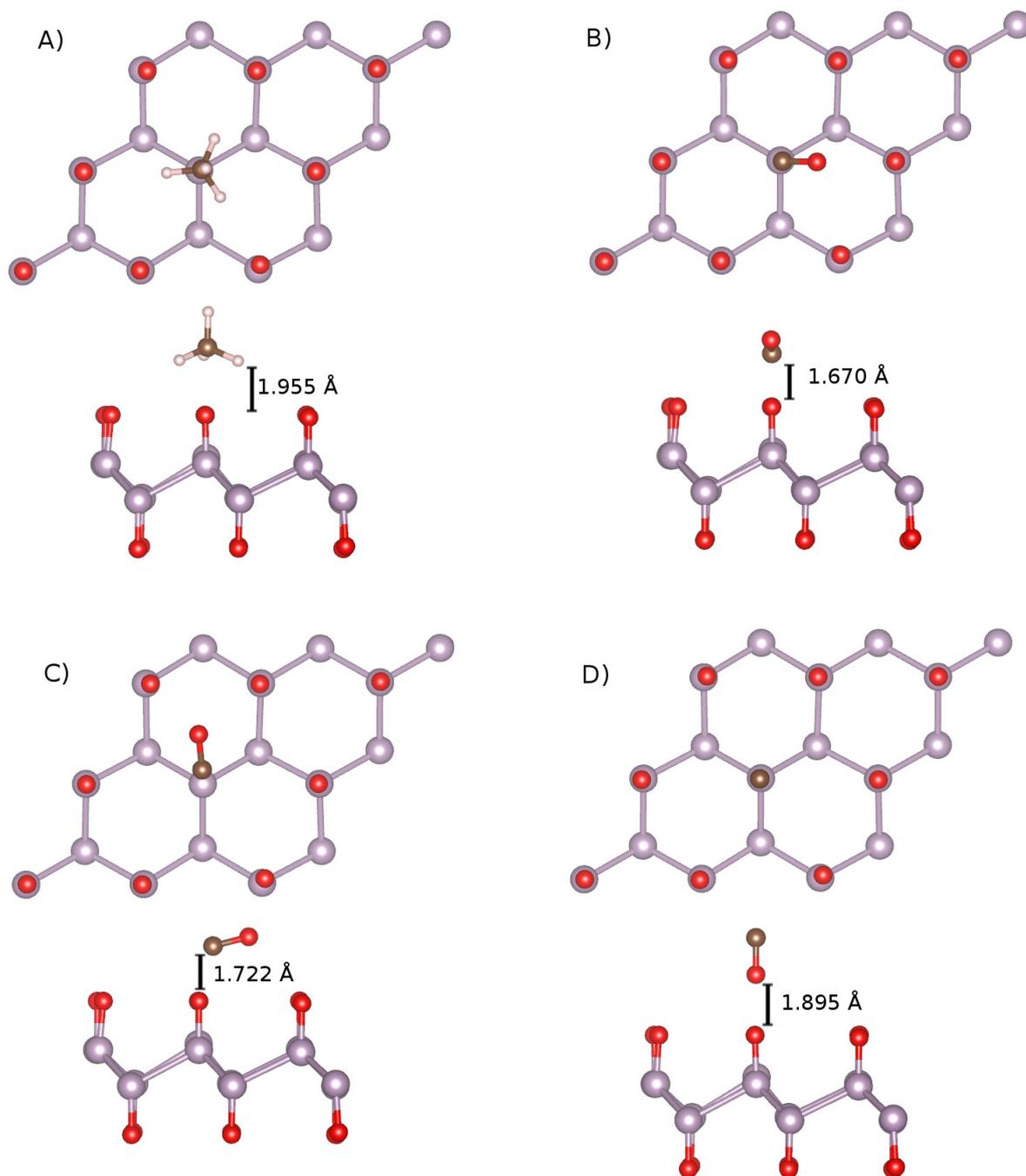


Figura 3.48: Posiciones finales de la moléculas con una vacancia de oxígeno para las moléculas de metano (A) y la molécula de monóxido de carbono con tres diferentes orientaciones. Fósforo violeta, oxígeno rojo, carbono café e hidrógeno blanco.

3 Adsorción de moléculas sobre el óxido de fosfeno azul.

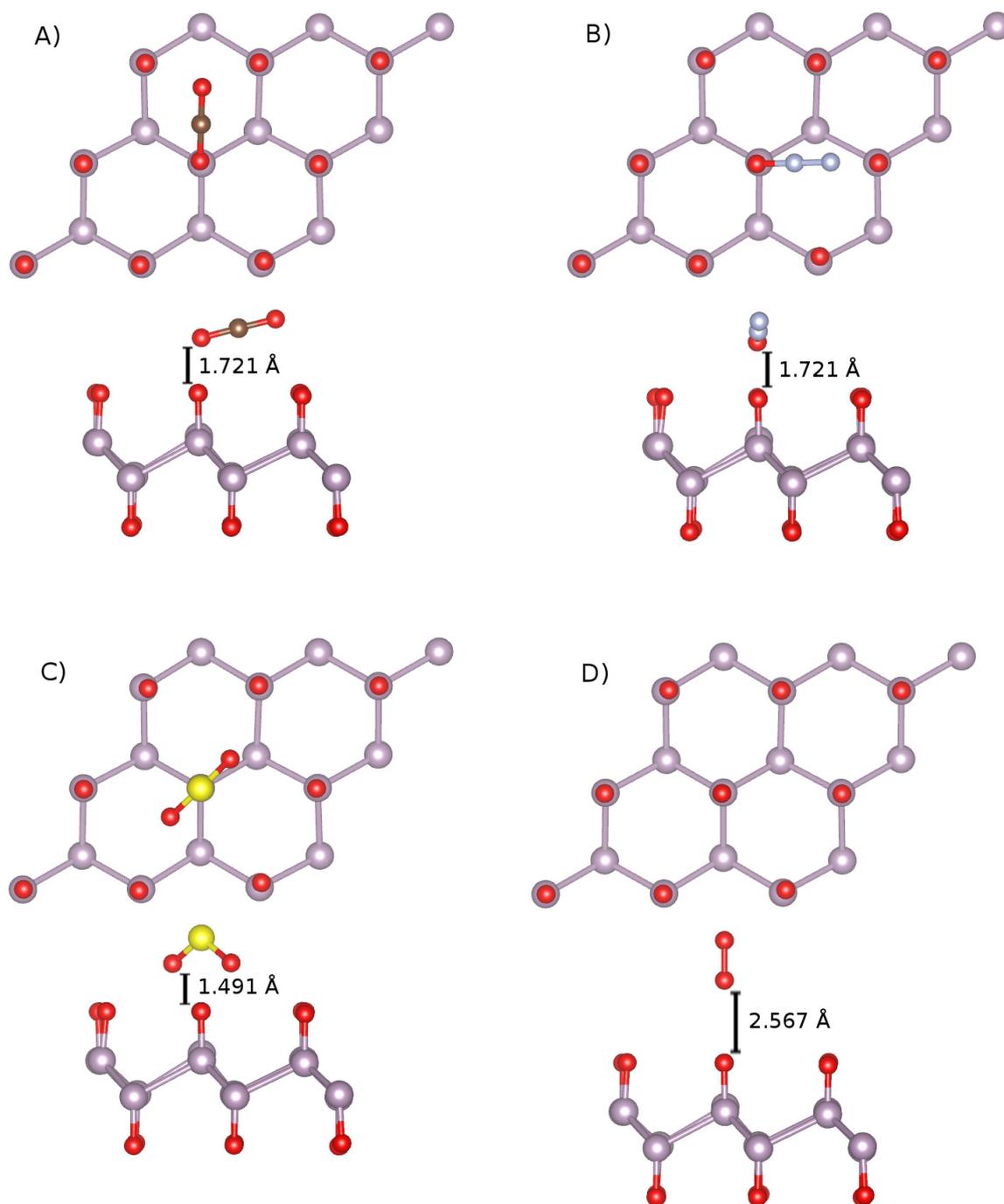


Figura 3.49: Posiciones finales de las moléculas con una vacancia de oxígeno. Dióxido de carbono (A), óxido nítrico (B), dióxido de azufre (C) y la molécula de oxígeno. Fósforo violeta, oxígeno rojo, azufre amarillo, carbono café y nitrógeno gris.

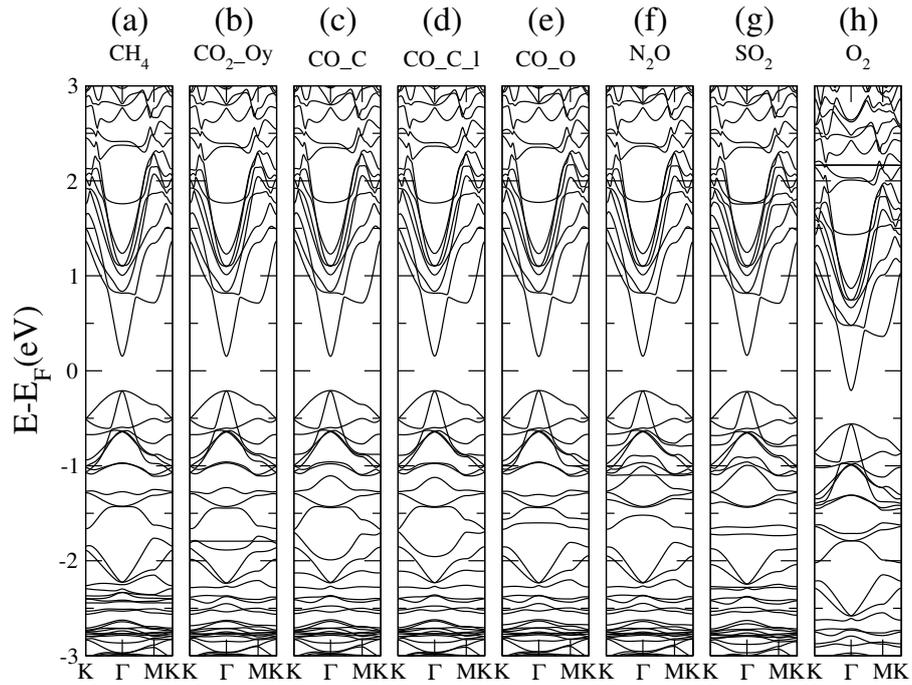


Figura 3.50: Estructura de bandas del BPO con una vacancia de oxígeno (BPO-V) con la adsorción de las moléculas sobre la vacancia. Para el monóxido de carbono (CO) se realizó la adsorción por ambos átomos y cuando la adsorción se realizó por el átomo de carbono, se evaluaron dos orientaciones: vertical (CO_C_v) y horizontal (CO_C_1).

3 Adsorción de moléculas sobre el óxido de fosforeno azul.

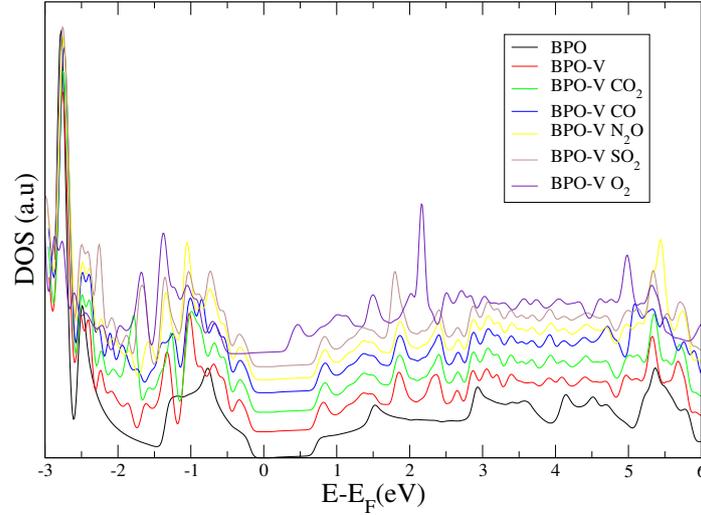


Figura 3.51: Densidad de estados del BPO con una vacancia de oxígeno (BPO-V) para cada una de las moléculas adsorbidas sobre la vacancia.

el oxígeno que modificó la naturaleza del BPO-V se observaron cambios en 0,5, 1,5 y 2,2 eV en los estados de conducción. Los cambios que generó el oxígeno en el BPO-V para los estados de valencia se registraron en $-1,6$ y $-1,3$ eV. Los cambios producidos con la interacción de los gases con el BPO-V, presentan repuestas diferentes para cada uno de los gases con BPO_V, en especial en los estados de conducción.

Las propiedades ópticas del BPO-V con la adsorción de las diferente moléculas presentaron polarizaciones semejantes al BPO, esto se puede ver en las Figuras 3.52, 3.53, 3.55, 3.56, 3.58 y 3.60, lo que indica que la simetría del BPO no se pierde por la creación de la vacancia de oxígeno, ni con la adsorción de moléculas. Las moléculas que presentaron un mayor cambio en la absorción óptica sobre el BPO-V fueron el dióxido de azufre (Figura 3.58) y el oxígeno molecular (Figura 3.60). La primera molécula presentó un pico en valores superiores al espectro visible y la segunda presentó un pico en valores cercanos a cero.

En la Figura 3.54 se muestra la diferencia de densidad de carga entre el CO_2 y el BPO-V, observando que la densidad de carga se acumula sobre el CO_2 y que la densidad

3 Adsorción de moléculas sobre el óxido de fosfeno azul.

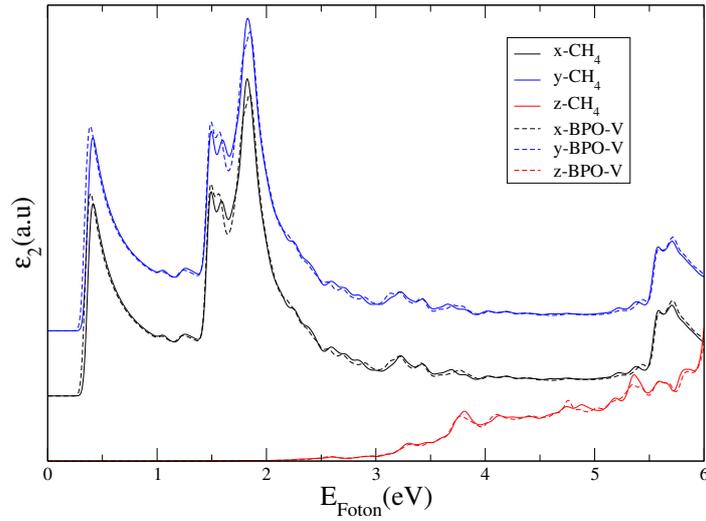


Figura 3.52: Parte imaginaria de la función dieléctrica del BPO con una vacancia de oxígeno (BPO-V, líneas entrecortadas) y con la fisiorción de metano (CH_4 , líneas continuas).

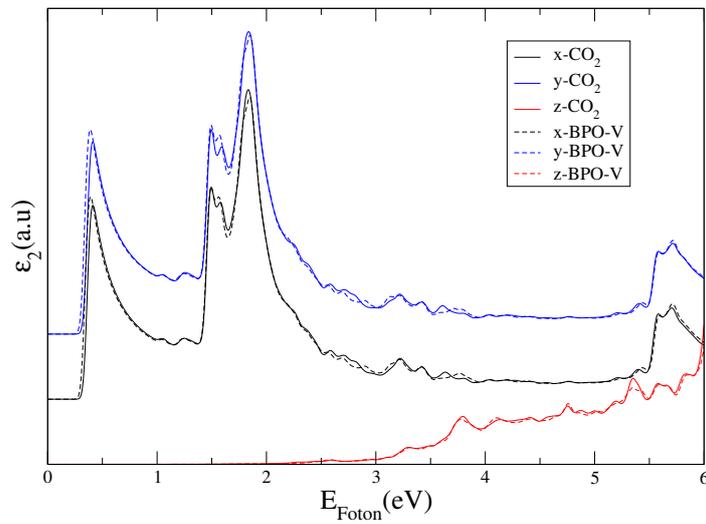


Figura 3.53: Parte imaginaria de la función dieléctrica del BPO con una vacancia de oxígeno (BPO-V, líneas entrecortadas) y con la fisiorción del dióxido de carbono (CO_2 , líneas continuas).

3 Adsorción de moléculas sobre el óxido de fosforeno azul.

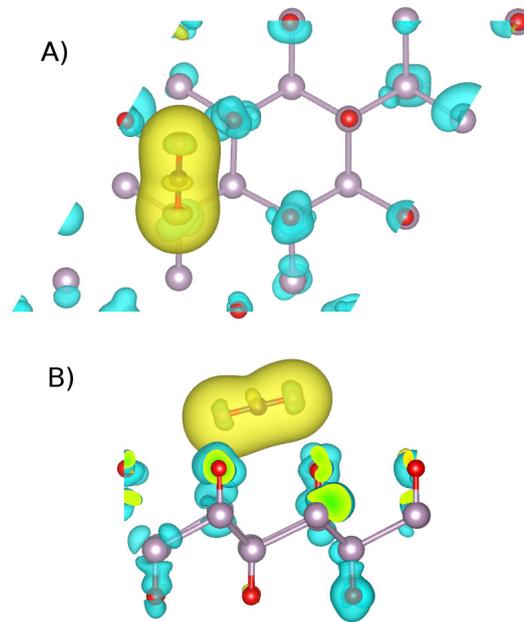


Figura 3.54: Diferencia de la densidad de carga para el BPO con una vacancia y la molécula de dióxido de carbono.

de carga positiva esta mayormente distribuida sobre la vacancia de oxígeno del BPO, lo que indica que el BPO-V cede carga a la molécula. Se observa una fuerte atracción por la inducción de un dipolo, altamente localizado en el defecto, lo que podría generar una mayor atracción entre la molécula y el BPO-V.

La diferencia de la densidad de carga entre el BPO-V (Figura 3.57) y el óxido nitroso se observa una acumulación de carga sobre la molécula y no se aprecia en la vacancia acumulación de carga y solo BPO-V presenta cargas en la parte inferior alejada de la vacancia, esto podría dar indicios de que la transferencia se da del BPO-V hacia la molécula.

La diferencia de la densidad de carga para el BPO-V con la molécula de dióxido de azufre se observa en la Figura 3.59. En esta se puede apreciar que la localización de carga se distribuye de forma semejante entre la molécula y el BPO-V, respecto al BPO, ya que la molécula presenta una carga positiva y la mayor acumulación de carga negativa

3 Adsorción de moléculas sobre el óxido de fosfeno azul.

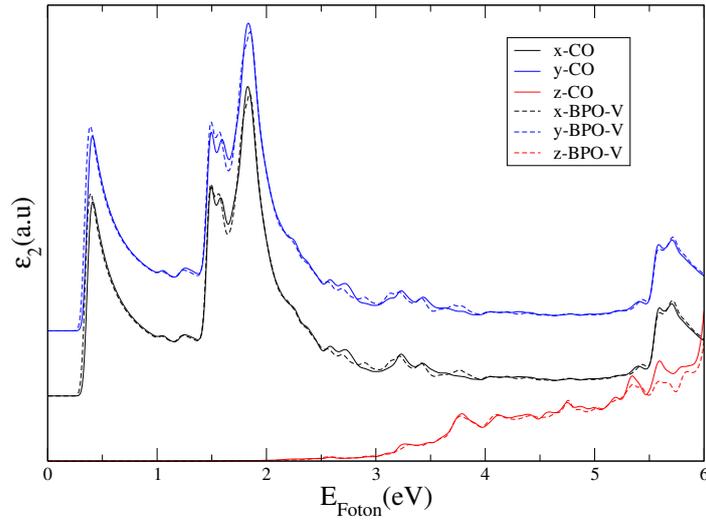


Figura 3.55: Parte imaginaria de la función dieléctrica del BPO con una vacancia de oxígeno (BPO-V, líneas entrecortadas) y con la fisisorción del monóxido de carbono (CO , líneas continuas).

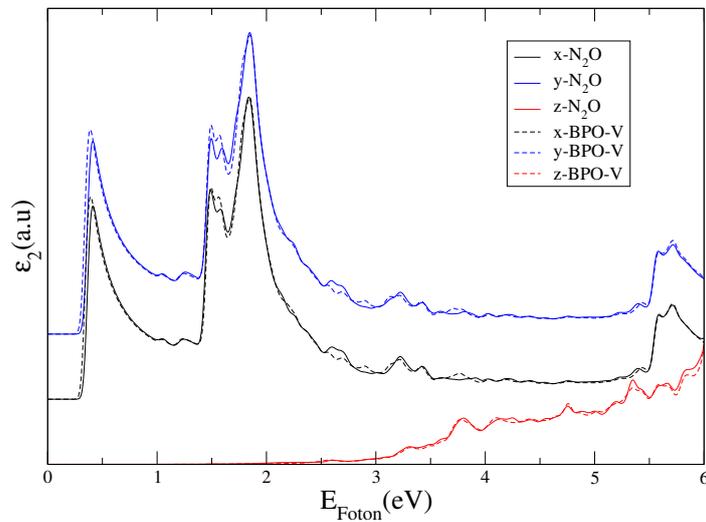


Figura 3.56: Parte imaginaria de la función dieléctrica del BPO con una vacancia de oxígeno (BPO-V, líneas entrecortadas) y con la fisisorción del óxido nitroso (N_2O , líneas continuas).

3 Adsorción de moléculas sobre el óxido de fosfeno azul.

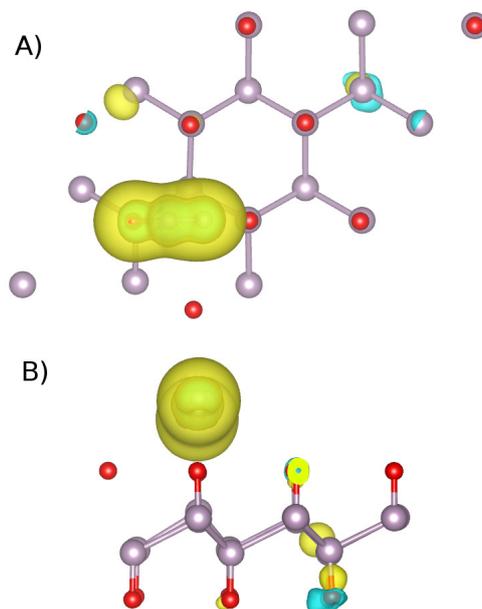


Figura 3.57: Diferencia de la densidad de carga para el BPO con una vacancia y la molécula de óxido nitroso.

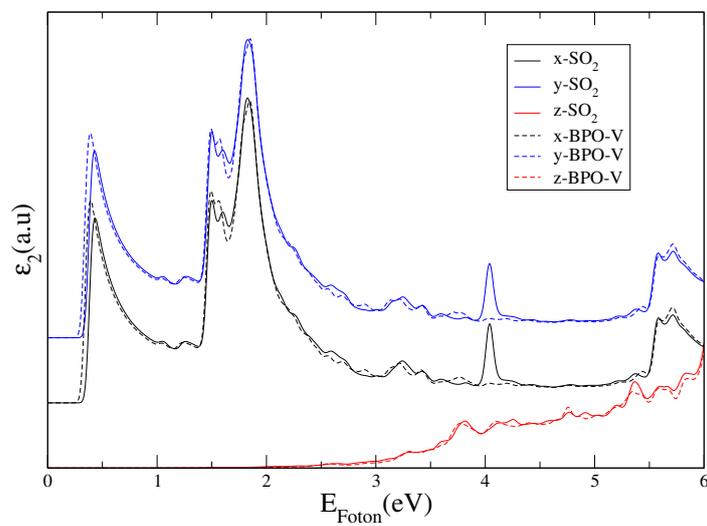


Figura 3.58: Parte imaginaria de la función dieléctrica del BPO con una vacancia de oxígeno (BPO-V, líneas entrecortadas) y con la fisisorción del dióxido de azufre (SO_2 , líneas continuas).

3 Adsorción de moléculas sobre el óxido de fosfeno azul.

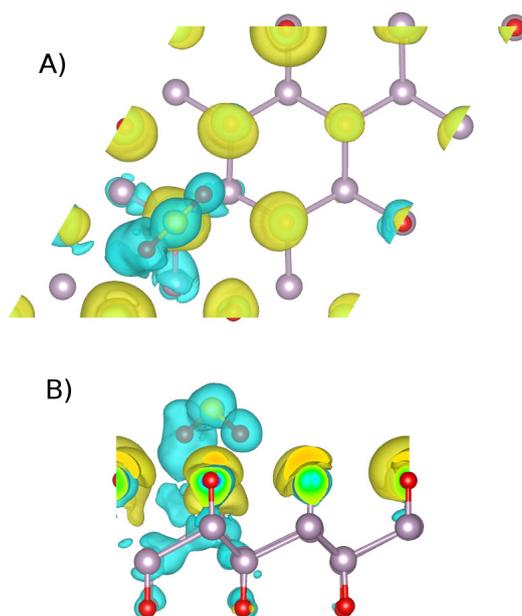


Figura 3.59: Diferencia de la densidad de carga para el BPO con una vacancia y la molécula de dióxido de azufre.

ocurre sobre la vacancia y los oxígenos, lo que induce la formación de dipolos altamente localizados con una fuerte interacción que podría generar transferencia de carga de la molécula hacia la vacancia y de los fósforos cercanos a la vacancia hacia ella.

La diferencia de la densidad de carga entre el oxígeno molecular y el BPO-V se observa en la Figura 3.61. En esta se puede apreciar que la localización de carga se distribuye en la molécula de oxígeno tanto negativamente como positivamente, mientras los oxígenos del BPO junto con la vacancia tiene una distribución negativa. Esto podría dar indicios que la transferencia de carga ocurre de la molécula al BPO-V, induciéndose la formación de un dipolo local entre el oxígeno y el BPO-V.

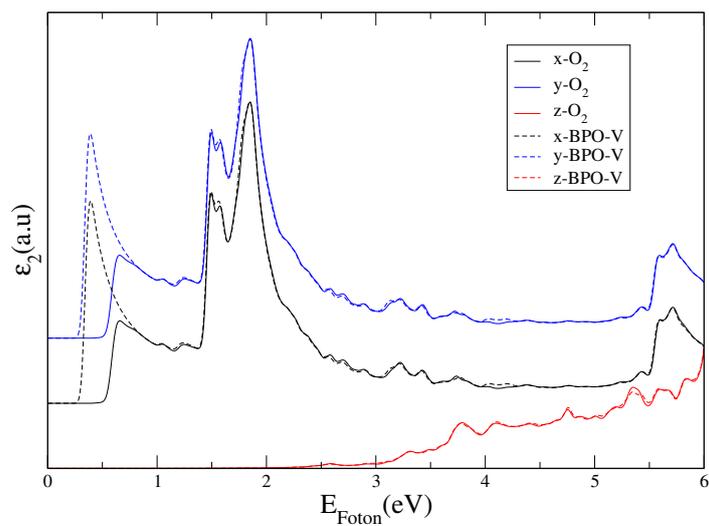


Figura 3.60: Parte imaginaria de la función dieléctrica del BPO con una vacancia de oxígeno (BPO-V, líneas entrecortadas) y con la fisiorción del oxígeno molecular (O_2 , líneas continuas).

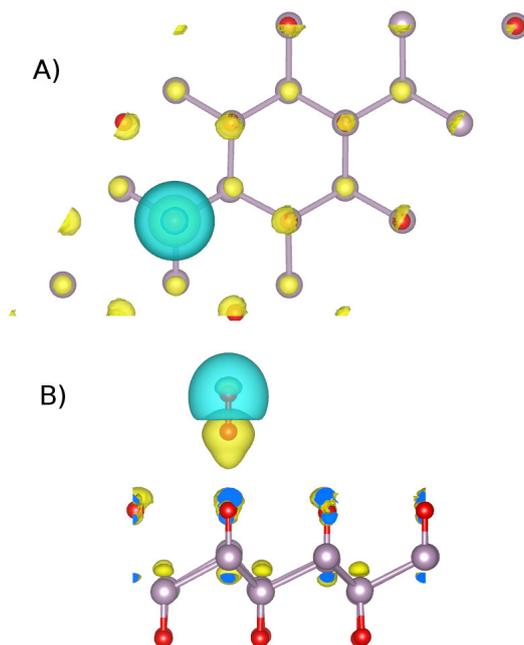


Figura 3.61: Diferencia de la densidad de carga para el BPO con una vacancia y el oxígeno molecular.

CAPÍTULO 4

Conclusiones.

La presente tesis tuvo como objetivo evaluar la capacidad del BPO para la adsorción e interacción de gases de bajo peso molecular (CH_4 , CO_2 , CO , N_2O , SO_2 y O_2) que tienen un interés científico e industrial, por sus implicaciones ambientales y los retos tecnológicos que conlleva su detección, caracterización y transformación. El enfoque utilizado en este trabajo fue el estudio teórico, con el cual se logró caracterizar a nivel electrónico las interacciones físico-químicas que se producen entre el BPO y las moléculas gaseosas escogidas. Esto quiere decir que se realizó una primera aproximación para determinar la capacidad de adsorción y detección de diferentes gases del BPO. De este modo, el estudio realizado muestra cómo la interacción de gases con el BPO induce cambios en sus propiedades electrónicas.

Para estudiar el cambio en la estructura electrónica, primero se realizó una caracterización de la estructura de bandas, densidad de estados y respuesta óptica del BPO sin gases, luego se realizó la adsorción de los gases en cuatro diferentes posiciones, variando la orientación de cada una de las moléculas gaseosas. Los resultados muestran que para

4 Conclusiones.

la mayoría de moléculas se produce una fisisorción, que genera cambios notorios en la estructura de bandas, densidad de estados, y respuesta óptica. Estos cambios mostraron dependencia con la posición, el tamaño y orientación de cada una de las moléculas estudiadas.

La posición de adsorción predominante para las moléculas se determinó con la energía de adsorción, la cual es afectada por el tamaño y el cambio en la orientación de las moléculas. En el caso de las moléculas con menor tamaño como el metano, monóxido de carbono, oxígeno y átomo de hidrógeno, la posición preferente fue el centro uno (c1) esta posición se ubica sobre un fósforo inferior rodeada de tres átomos de oxígenos. Para el caso de las moléculas con un mayor tamaño lineal, como es el caso del óxido nitroso y el dióxido de carbono, la posición preferente fue el centro dos (c2) la cual está ubicada en un centro hueco hexagonal. En el caso de la molécula de dióxido de azufre, la cual presenta una geometría angular entre los enlaces de oxígeno y azufre, la posición que presentó una menor energía de enlace fue la posición top, la cual está sobre un oxígeno del BPO.

Las orientaciones son importantes en cada una de las moléculas estudiadas. Dependiendo de su composición química, estas generan repulsión o atracciones. Para el caso de los átomos de oxígeno presentes en las moléculas, ocurre que al interactuar directamente con los oxígenos de la superficie del BPO, presentan energías de adsorción menores, lo cual puede ser causado por una repulsión entre ellos. Adicionalmente se observa que para estas moléculas la distancia de separación respecto al BPO es mayor, lo que indica que las moléculas tienden adsorberse por el lado de los átomos diferentes al oxígeno. Sin embargo, el dióxido de azufre presentó un comportamiento diferente, ya que la orientación con los oxígenos hacia abajo presentó una mayor energía de enlace y una distancia de separación menor respecto al BPO.

Otro cambio remarcable en la estructura electrónica del BPO es el cambio de semiconductor a conductor inducido por algunas orientaciones de las moléculas O_2 y SO_2 .

4 Conclusiones.

En cuanto a la adsorción del átomo de hidrógeno, este también produjo un cambio en la naturaleza del BPO, pero adicionalmente la interacción deformó la estructura del BPO y generó una quimisorción con un oxígeno.

Todos los cambios inducidos en la estructura de bandas del BPO con la adsorción de las moléculas también se manifiestan en la densidad de estados y en la absorción óptica del sistema. En la óptica se observó siempre un desplazamiento de los picos hacia valores de menor energía en comparación con el espectro del BPO. En la densidad de estados se observan también desplazamientos de las singularidades de Van Hove que dependen de la naturaleza atómica de las moléculas, donde los cambios de mayor relevancia ocurren en los estados de valencia, ya que los cambios en los estados de conducción son muy altos en energía para ser apreciables en los espectros ópticos o para influir en otras propiedades como la conductividad del BPO.

Los cambios electrónicos que presentan las moléculas y el BPO también se analizaron por la diferencia de la densidad de carga, donde gráficamente se observó la localización e inducción de dipolos entre el BPO y algunas moléculas, lo cual es una señal de la fisisorción de las moléculas sobre el BPO. Para estudiar con mayor profundidad si puede llegar a existir una activación de las moléculas para una posible aplicación catalítica, se debe estudiar las moléculas con sus respectivos estados de transición. La molécula de dióxido de azufre fue la que presentó una distribución de carga mayor y la molécula que presentó una menor distribución de carga fue el dióxido de carbono.

En el estudio de la vacancia de oxígeno en el BPO se calculó la energía formación y se obtuvieron valores cercanos a la energía de formación de una vacancia de oxígeno en óxidos metálicos. Adicionalmente, se encontró que el BPO con una vacancia posee una estabilidad energética favorable y la adsorción de las moléculas sobre la vacancia muestra energías de adsorción más favorables en comparación con el BPO sin vacancias.

Todo lo anterior muestra la favorabilidad energética de las estructuras del BPO para sensor gases por presentar diferentes respuestas electrónicas, en especial las moléculas de

4 Conclusiones.

oxígeno y dióxido de azufre. Adicionalmente el BPO no presentó la formación de enlaces covalentes entre las moléculas adsorbidas, lo cual puede favorecer el no envenenamiento de la superficie del BPO.

Recomendaciones

A partir del trabajo realizado queda mucho camino por recorrer con el BPO. Por ejemplo, es interesante estudiar el dopaje en la superficie con elementos que tengan una naturaleza semejante al fósforo, como el azufre y el silicio con el fin de determinar si estos elementos pueden mejorar la energía de adsorción de las moléculas gaseosas o activarlas. Por otro lado, se deben realizar estudios bajo condiciones de estrés y altas presiones, para observar si el BPO sería un posible catalizador bajo estas condiciones, que logren la activación de las moléculas gaseosas, que no se obtiene en condiciones normales con BPO. Del mismo modo, se debe evaluar la adsorción de la molécula de H_2O , para analizar la estabilidad estructural y la capacidad de adsorción, debido a la presencia de hidrógeno en esta molécula y recordando que el hidrógeno generó la deformación del BPO. Por último, sería interesante realizar cálculos donde se pueda incrementar el número de vacancias y moléculas adsorbidas para determinar los efectos de concentración.

Bibliografía

- [1] Xiao Liu, Sitian Cheng, Hong Liu, Sha Hu, Daqiang Zhang, and Huansheng Ning. A survey on gas sensing technology. *Sensors*, 12(7):9635–9665, 2012.
- [2] Veerabhadran Ramanathan and Yan Feng. Air pollution, greenhouse gases and climate change: Global and regional perspectives. *Atmospheric environment*, 43(1):37–50, 2009.
- [3] Xiao Tang, Aijun Du, and Liangzhi Kou. Gas sensing and capturing based on two-dimensional layered materials: Overview from theoretical perspective. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 8(4):e1361, 2018.
- [4] Chengxiang Wang, Longwei Yin, Luyuan Zhang, Dong Xiang, and Rui Gao. Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors. *Sensors*, 10(3):2088–2106, 2010.
- [5] Seba Varghese, Saino Varghese, Sundaram Swaminathan, Krishna Singh, and Vikas Mittal. Two-dimensional materials for sensing: Graphene and beyond. *Electronics*, 4(3):651–687, 2015.

Bibliografia

- [6] Jens Kehlet Nørskov, T Bligaard, Ashildur Logadottir, S Bahn, Lars Bruno Hansen, Mikkel Bollinger, H Benggaard, Bjørk Hammer, Z Sljivancanin, Manos Mavrikakis, et al. Universality in heterogeneous catalysis. *Journal of Catalysis*, 209(2):275–278, 2002.
- [7] Yongliang Yong, Xiangying Su, Hongling Cui, Qingxiao Zhou, Yanmin Kuang, and Xiaohong Li. Two-dimensional tetragonal gan as potential molecule sensors for no and no2 detection: a first-principle study. *ACS Omega*, 2(12):8888–8895, 2017.
- [8] Yongliang Yong, Xiangying Su, Qingxiao Zhou, Yanmin Kuang, and Xiaohong Li. The zn 12 o 12 cluster-assembled nanowires as a highly sensitive and selective gas sensor for no and no 2. *Scientific reports*, 7(1):17505, 2017.
- [9] Maurizio Donarelli and Luca Ottaviano. 2d materials for gas sensing applications: A review on graphene oxide, mos2, ws2 and phosphorene. *Sensors*, 18(11):3638, 2018.
- [10] George F Fine, Leon M Cavanagh, Ayo Afonja, and Russell Binions. Metal oxide semi-conductor gas sensors in environmental monitoring. *sensors*, 10(6):5469–5502, 2010.
- [11] R Binions and AJT Naik. Metal oxide semiconductor gas sensors in environmental monitoring. In *Semiconductor Gas Sensors*, pages 433–466. Elsevier, 2013.
- [12] Koichi Suematsu, Yuka Shin, Nan Ma, Tokiharu Oyama, Miyuki Sasaki, Masayoshi Yuasa, Tetsuya Kida, and Kengo Shimano. Pulse-driven micro gas sensor fitted with clustered pd/sno2 nanoparticles. *Analytical chemistry*, 87(16):8407–8415, 2015.
- [13] Chao Cao, Min Wu, Jianzhong Jiang, and Hai-Ping Cheng. Transition metal adatom and dimer adsorbed on graphene: Induced magnetization and electronic structures. *Physical Review B*, 81(20):205424, 2010.

Bibliografía

- [14] Andrew J Mannix, Brian Kiraly, Mark C Hersam, and Nathan P Guisinger. Synthesis and chemistry of elemental 2d materials. *Nature Reviews Chemistry*, 1(2):0014, 2017.
- [15] Kyle R Ratinac, Wenrong Yang, Simon P Ringer, and Filip Braet. Toward ubiquitous environmental gas sensors capitalizing on the promise of graphene. *Environmental science & technology*, 44(4):1167–1176, 2010.
- [16] Minglei Sun, Yitong Hao, Qingqiang Ren, Yiming Zhao, Yanhui Du, and Wencheng Tang. Tuning electronic and magnetic properties of blue phosphorene by doping al, si, as and sb atom: A dft calculation. *Solid State Communications*, 242:36–40, 2016.
- [17] Qing Hua Wang, Kourosh Kalantar-Zadeh, Andras Kis, Jonathan N Coleman, and Michael S Strano. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nature nanotechnology*, 7(11):699, 2012.
- [18] Si Zhou, Nanshu Liu, and Jijun Zhao. Phosphorus quantum dots as visible-light photocatalyst for water splitting. *Computational Materials Science*, 130:56–63, 2017.
- [19] Shengxue Yang, Chengbao Jiang, and Su-huai Wei. Gas sensing in 2d materials. *Applied Physics Reviews*, 4(2):021304, 2017.
- [20] Nanshu Liu and Si Zhou. Gas adsorption on monolayer blue phosphorus: implications for environmental stability and gas sensors. *Nanotechnology*, 28(17):175708, 2017.
- [21] C Ataca and S Ciraci. Functionalization of bn honeycomb structure by adsorption and substitution of foreign atoms. *Physical Review B*, 82(16):165402, 2010.
- [22] C Ataca and S Ciraci. Functionalization of single-layer mos2 honeycomb structures. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(27):13303–13311, 2011.

Bibliografía

- [23] Yi Ding and Yanli Wang. Structural, electronic, and magnetic properties of adatom adsorptions on black and blue phosphorene: a first-principles study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(19):10610–10622, 2015.
- [24] Kaci L Kuntz, Rebekah A Wells, Jun Hu, Teng Yang, Baojuan Dong, Huaihong Guo, Adam H Woomer, Daniel L Druffel, Anginelle Alabanza, David Tománek, et al. Control of surface and edge oxidation on phosphorene. *ACS applied materials & interfaces*, 9(10):9126–9135, 2017.
- [25] KS Novoselov, D Jiang, F Schedin, TJ Booth, VV Khotkevich, SV Morozov, and AK Geim. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 102(30):10451–10453, 2005.
- [26] G Ko, H-Y Kim, J Ahn, Y-M Park, K-Y Lee, and J Kim. Graphene-based nitrogen dioxide gas sensors. *Current Applied Physics*, 10(4):1002–1004, 2010.
- [27] Qiyuan He, Shixin Wu, Zongyou Yin, and Hua Zhang. Graphene-based electronic sensors. *Chemical Science*, 3(6):1764–1772, 2012.
- [28] F Schedin, AK Geim, SV Morozov, EW Hill, P Blake, MI Katsnelson, and KS Novoselov. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature materials*, 6(9):652, 2007.
- [29] Matthew J Allen, Vincent C Tung, and Richard B Kaner. Honeycomb carbon: a review of graphene. *Chemical reviews*, 110(1):132–145, 2009.
- [30] Reg Bauld, Dong-Yup William Choi, Paul Bazylewski, Ranjith Divigalpitiya, and Giovanni Fanchini. Thermo-optical characterization and thermal properties of graphene–polymer composites: a review. *Journal of Materials Chemistry C*, 6(12):2901–2914, 2018.
- [31] Pablo A Denis and Federico Iribarne. Comparative study of defect reactivity in graphene. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(37):19048–19055, 2013.

Bibliografia

- [32] Valentina Tozzini and Vittorio Pellegrini. Reversible hydrogen storage by controlled buckling of graphene layers. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(51):25523–25528, 2011.
- [33] Seon-Jin Choi and Il-Doo Kim. Recent developments in 2d nanomaterials for chemiresistive-type gas sensors. *Electronic Materials Letters*, 14(3):221–260, 2018.
- [34] Xianghong Liu, Tiantian Ma, Nicola Pinna, and Jun Zhang. Two-dimensional nanostructured materials for gas sensing. *Advanced Functional Materials*, 27(37):1702168, 2017.
- [35] Kaimin Fan, Jing Tang, Shiyun Wu, Chengfu Yang, and Jiabo Hao. Adsorption and diffusion of lithium in a graphene/blue-phosphorus heterostructure and the effect of an external electric field. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(1):267–275, 2017.
- [36] Jijun Zhao, Hongsheng Liu, Zhiming Yu, Ruge Quhe, Si Zhou, Yangyang Wang, Cheng Cheng Liu, Hongxia Zhong, Nannan Han, Jing Lu, et al. Rise of silicene: A competitive 2d material. *Progress in Materials Science*, 83:24–151, 2016.
- [37] Michel Houssa, Emilio Scalise, Kiroubanand Sankaran, Geoffrey Pourtois, VV Afanasâ Ev, and Andre Stesmans. Electronic properties of hydrogenated silicene and germanene. *Applied Physics Letters*, 98(22):223107, 2011.
- [38] Feng-feng Zhu, Wei-jiong Chen, Yong Xu, Chun-lei Gao, Dan-dan Guan, Can-hua Liu, Dong Qian, Shou-Cheng Zhang, and Jin-feng Jia. Epitaxial growth of two-dimensional stanene. *Nature materials*, 14(10):1020, 2015.
- [39] Xianqing Lin and Jun Ni. Much stronger binding of metal adatoms to silicene than to graphene: a first-principles study. *Physical Review B*, 86(7):075440, 2012.
- [40] Wei Hu, Nan Xia, Xiaojun Wu, Zhenyu Li, and Jinlong Yang. Silicene as a highly

Bibliografia

- sensitive molecule sensor for nh 3, no and no 2. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(15):6957–6962, 2014.
- [41] Sanjeev K Gupta, Deobrat Singh, Kaptansinh Rajput, and Yogesh Sonvane. Germanene: a new electronic gas sensing material. *RSC Advances*, 6(104):102264–102271, 2016.
- [42] Sivacarendran Balendhran, Sumeet Walia, Hussein Nili, Sharath Sriram, and Madhu Bhaskaran. Elemental analogues of graphene: silicene, germanene, stanene, and phosphorene. *small*, 11(6):640–652, 2015.
- [43] V Nagarajan and R Chandiramouli. Borophene nanosheet molecular device for detection of ethanol—a first-principles study. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1105:52–60, 2017.
- [44] Vivekanand Shukla, John Wałrnał, Naresh K Jena, Anton Grigoriev, and Rajeev Ahuja. Toward the realization of 2d borophene based gas sensor. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(48):26869–26876, 2017.
- [45] Nirav Joshi, Takeshi Hayasaka, Yumeng Liu, Huiliang Liu, Osvaldo N Oliveira, and Liwei Lin. A review on chemiresistive room temperature gas sensors based on metal oxide nanostructures, graphene and 2d transition metal dichalcogenides. *Microchimica Acta*, 185(4):213, 2018.
- [46] Shumao Cui, Haihui Pu, Spencer A Wells, Zhenhai Wen, Shun Mao, Jingbo Chang, Mark C Hersam, and Junhong Chen. Ultrahigh sensitivity and layer-dependent sensing performance of phosphorene-based gas sensors. *Nature communications*, 6:8632, 2015.
- [47] Rui-Shen Meng, Miao Cai, Jun-Ke Jiang, Qiu-Hua Liang, Xiang Sun, Qun Yang, Chun-Jian Tan, and Xian-Ping Chen. First principles investigation of small mo-

Bibliografía

- lecules adsorption on antimonene. *IEEE Electron Device Letters*, 38(1):134–137, 2017.
- [48] Shengli Zhang, Zhong Yan, Yafei Li, Zhongfang Chen, and Haibo Zeng. Atomically thin arsenene and antimonene: semimetal–semiconductor and indirect–direct band-gap transitions. *Angewandte Chemie*, 127(10):3155–3158, 2015.
- [49] Samira Bagheri, Negar Mansouri, and Ermia Aghaie. Phosphorene: A new competitor for graphene. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(7):4085–4095, 2016.
- [50] DA Ospina, CA Duque, JD Correa, and Eric Suárez Morell. Twisted bilayer blue phosphorene: A direct band gap semiconductor. *Superlattices and Microstructures*, 97:562–568, 2016.
- [51] Fengnian Xia, Han Wang, and Yichen Jia. Rediscovering black phosphorus as an anisotropic layered material for optoelectronics and electronics. *Nature communications*, 5:4458, 2014.
- [52] Liangzhi Kou, Thomas Frauenheim, and Changfeng Chen. Phosphorene as a superior gas sensor: Selective adsorption and distinct i–v response. *The journal of physical chemistry letters*, 5(15):2675–2681, 2014.
- [53] Ahmad N Abbas, Bilu Liu, Liang Chen, Yuqiang Ma, Sen Cong, Noppadol Aroonyadet, Marianne Kořpf, Tom Nilges, and Chongwu Zhou. Black phosphorus gas sensors. *ACS nano*, 9(5):5618–5624, 2015.
- [54] Zhijun Yi, Yuchen Ma, Yazhuo Zheng, Yifeng Duan, and Huichao Li. Fundamental insights into the performance deterioration of phosphorene due to oxidation: A gw method investigation. *Advanced Materials Interfaces*, page 1801175, 2018.
- [55] Gaoxue Wang, Ravindra Pandey, and Shashi P Karna. Phosphorene oxide: stability

Bibliografia

- and electronic properties of a novel two-dimensional material. *Nanoscale*, 7(2):524–531, 2015.
- [56] Le Huang and Jingbo Li. Tunable electronic structure of black phosphorus/blue phosphorus van der waals pn heterostructure. *Applied Physics Letters*, 108(8):083101, 2016.
- [57] Weiyang Yu, Zhili Zhu, Chun-Yao Niu, Chong Li, Jun-Hyung Cho, and Yu Jia. Dilute magnetic semiconductor and half-metal behaviors in 3 d transition-metal doped black and blue phosphorenes: A first-principles study. *Nanoscale research letters*, 11(1):77, 2016.
- [58] Xianjun Zhu, Taiming Zhang, Zijun Sun, Huanlin Chen, Jian Guan, Xiang Chen, Hengxing Ji, Pingwu Du, and Shangfeng Yang. Black phosphorus revisited: A missing metal-free elemental photocatalyst for visible light hydrogen evolution. *Advanced Materials*, 29(17):1605776, 2017.
- [59] Rabia Irshad, Kamran Tahir, Baoshan Li, Zunaira Sher, Jawad Ali, and Sadia Nazir. A revival of 2d materials, phosphorene: Its application as sensors. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018.
- [60] Zhen Zhu and David Tománek. Semiconducting layered blue phosphorus: a computational study. *Physical review letters*, 112(17):176802, 2014.
- [61] Jia Lin Zhang, Songtao Zhao, Cheng Han, Zhunzhun Wang, Shu Zhong, Shuo Sun, Rui Guo, Xiong Zhou, Cheng Ding Gu, Kai Di Yuan, et al. Epitaxial growth of single layer blue phosphorus: a new phase of two-dimensional phosphorus. *Nano letters*, 16(8):4903–4908, 2016.
- [62] Minglei Sun, Wencheng Tang, Qingqiang Ren, Sa-ke Wang, Jin Yu, and Yanhui Du. A first-principles study of light non-metallic atom substituted blue phosphorene. *Applied Surface Science*, 356:110–114, 2015.

Bibliografia

- [63] Pooja Srivastava, KPSS Hembram, Hiroshi Mizuseki, Kwang-Ryeol Lee, Sang Soo Han, and Seungchul Kim. Tuning the electronic and magnetic properties of phosphorene by vacancies and adatoms. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(12):6530–6538, 2015.
- [64] Shantanu Agnihotri, Priyank Rastogi, Yogesh Singh Chauhan, Amit Agarwal, and Somnath Bhowmick. Significant enhancement of the stark effect in rippled monolayer blue phosphorus. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(9):5171–5177, 2018.
- [65] Jiafeng Xie, MS Si, DZ Yang, ZY Zhang, and DS Xue. A theoretical study of blue phosphorene nanoribbons based on first-principles calculations. *Journal of Applied Physics*, 116(7):073704, 2014.
- [66] F Safari, M Moradinasab, M Fathipour, and H Kosina. Adsorption of the nh_3 , no , no_2 , co_2 , and co gas molecules on blue phosphorene: A first-principles study. *Applied Surface Science*, 2018.
- [67] Bao-Ji Wang, Xiao-Hua Li, Xiao-Lin Cai, Wei-Yang Yu, Li-Wei Zhang, Rui-Qi Zhao, and San-Huang Ke. Blue phosphorus/mg (oh) $_2$ van der waals heterostructures as promising visible-light photocatalysts for water splitting. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(13):7075–7080, 2018.
- [68] Gaoxue Wang, William J Slough, Ravindra Pandey, and Shashi P Karna. Degradation of phosphorene in air: understanding at atomic level. *2D Materials*, 3(2):025011, 2016.
- [69] Yuan Huang, Jingsi Qiao, Kai He, Stoyan Bliznakov, Eli Sutter, Xianjue Chen, Da Luo, Fanke Meng, Dong Su, Jeremy Decker, et al. Interaction of black phosphorus with oxygen and water. *Chemistry of Materials*, 28(22):8330–8339, 2016.

Bibliografia

- [70] Sathish Chander Dhanabalan, Joice Sophia Ponraj, Zhinan Guo, Shaojuan Li, Qiaoliang Bao, and Han Zhang. Emerging trends in phosphorene fabrication towards next generation devices. *Advanced Science*, 4(6):1600305, 2017.
- [71] Liyan Zhu, Shan-Shan Wang, Shan Guan, Ying Liu, Tingting Zhang, Guibin Chen, and Shengyuan A Yang. Blue phosphorene oxide: strain-tunable quantum phase transitions and novel 2d emergent fermions. *Nano letters*, 16(10):6548–6554, 2016.
- [72] Jialin Zhang, Songtao Zhao, Mykola Telychko, Shuo Sun, Xu Lian, Jie Su, Anton Tadich, Dongchen Qi, Jincheng Zhuang, Yue Zheng, et al. Reversible oxidation of blue phosphorus monolayer on au (111). *Nano letters*, 2019.
- [73] John P Perdew and Alex Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 23(10):5048, 1981.
- [74] David M Ceperley and BJ Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, 45(7):566, 1980.
- [75] Jiří Klimeš, David R Bowler, and Angelos Michaelides. Chemical accuracy for the van der waals density functional. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 22(2):022201, 2009.
- [76] Norman Troullier and José Luís Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical review B*, 43(3):1993, 1991.
- [77] Steven G Louie, Sverre Froyen, and Marvin L Cohen. Nonlinear ionic pseudopotentials in spin-density-functional calculations. *Physical Review B*, 26(4):1738, 1982.
- [78] Richard M Martin. *Electronic structure: basic theory and practical methods*. Cambridge university press, 2004.

Bibliografía

- [79] DR Hamann. Semiconductor charge densities with hard-core and soft-core pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 42(10):662, 1979.
- [80] David Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*, 41(11):7892, 1990.
- [81] Peter E Blöchl. Projector augmented-wave method. *Physical review B*, 50(24):17953, 1994.
- [82] José M Soler, Emilio Artacho, Julian D Gale, Alberto García, Javier Junquera, Pablo Ordejón, and Daniel Sánchez-Portal. The siesta method for ab initio order-n materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(11):2745, 2002.
- [83] M Dion. M. dion, h. rydberg, e. schröder, dc langreth, and bi lundqvist, phys. rev. lett. 92, 246401 (2004). *Phys. Rev. Lett.*, 92:246401, 2004.
- [84] DA Ospina, CA Duque, ME Mora-Ramos, and JD Correa. Effects of external electric field on the optical and electronic properties of blue phosphorene nanoribbons: A dft study. *Computational Materials Science*, 135:43–53, 2017.
- [85] G Kresse and J Furthmüller. Software vasp, vienna (1999). *Phys. Rev. B*, 54(11):169, 1996.
- [86] Yierpan Aierken, Deniz Çakır, Cem Sevik, and Francois M Peeters. Thermal properties of black and blue phosphorenes from a first-principles quasiharmonic approach. *Physical Review B*, 92(8):081408, 2015.
- [87] Patrick L Kinney. Interactions of climate change, air pollution, and human health. *Current environmental health reports*, 5(1):179–186, 2018.
- [88] Annika Dean and Donna Green. Climate change, air pollution and human health in sydney, australia: A review of the literature. *Environmental Research Letters*, 13(5):053003, 2018.

Bibliografía

- [89] AR Ravishankara, John S Daniel, and Robert W Portmann. Nitrous oxide (n₂o): the dominant ozone-depleting substance emitted in the 21st century. *science*, 326(5949):123–125, 2009.
- [90] Jens Kehlet Nørskov, Thomas Bligaard, Jan Rossmeisl, and Claus Hviid Christensen. Towards the computational design of solid catalysts. *Nature chemistry*, 1(1):37, 2009.
- [91] Hao Chang, Jian Wu, Bing-Lin Gu, Feng Liu, and Wenhui Duan. Physical origin of hydrogen-adsorption-induced metallization of the sic surface: n-type doping via formation of hydrogen bridge bond. *Physical review letters*, 95(19):196803, 2005.
- [92] Thomas Steiner. The hydrogen bond in the solid state. *Angewandte Chemie International Edition*, 41(1):48–76, 2002.
- [93] Emilio Artacho, Eduardo Anglada, Oswaldo Diéguez, Julian D Gale, Alberto García, Javier Junquera, Richard M Martin, Pablo Ordejón, José Miguel Pruneda, Daniel Sánchez-Portal, et al. The siesta method; developments and applicability. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(6):064208, 2008.
- [94] Aneri A Desai. A review on assessment of air pollution due to vehicular emission in traffic area. 2018.
- [95] Frank Rettig, Ralf Moos, and Carsten Plog. Poisoning of temperature independent resistive oxygen sensors by sulfur dioxide. *Journal of electroceramics*, 13(1-3):733–738, 2004.
- [96] Ann M Deml, Vladan Stevanović, Christopher L Muhich, Charles B Musgrave, and Ryan O’Hayre. Oxide enthalpy of formation and band gap energy as accurate descriptors of oxygen vacancy formation energetics. *Energy & Environmental Science*, 7(6):1996–2004, 2014.

Bibliografia

- [97] Yongqing Cai, Qingqing Ke, Gang Zhang, Boris I Yakobson, and Yong-Wei Zhang. Highly itinerant atomic vacancies in phosphorene. *Journal of the American Chemical Society*, 138(32):10199–10206, 2016.
- [98] Andrey A Kistanov, Yongqing Cai, Kun Zhou, Sergey V Dmitriev, and Yong-Wei Zhang. The role of h₂o and o₂ molecules and phosphorus vacancies in the structure instability of phosphorene. *2D Materials*, 4(1):015010, 2016.
- [99] M Veronica Ganduglia-Pirovano, Alexander Hofmann, and Joachim Sauer. Oxygen vacancies in transition metal and rare earth oxides: Current state of understanding and remaining challenges. *Surface Science Reports*, 62(6):219–270, 2007.
- [100] Manasi S Mahabal, Mrinalini D Deshpande, Tanveer Hussain, and Rajeev Ahuja. Sensing characteristics of phosphorene monolayers toward ph₃ and ash₃ gases upon the introduction of vacancy defects. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(36):20428–20436, 2016.
- [101] Yong-Hui Zhang, Ya-Bin Chen, Kai-Ge Zhou, Cai-Hong Liu, Jing Zeng, Hao-Li Zhang, and Yong Peng. Improving gas sensing properties of graphene by introducing dopants and defects: a first-principles study. *Nanotechnology*, 20(18):185504, 2009.
- [102] M Breedon, MJS Spencer, and I Yarovsky. Adsorption of no₂ on oxygen deficient zno (2110) for gas sensing applications: a dft study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(39):16603–16610, 2010.
- [103] J Carrasco, N Lopez, and F Illas. First principles analysis of the stability and diffusion of oxygen vacancies in metal oxides. *Physical review letters*, 93(22):225502, 2004.
- [104] Xueyuan Wu, Annabella Selloni, Michele Lazzeri, and Saroj K Nayak. Oxygen

Bibliografia

vacancy mediated adsorption and reactions of molecular oxygen on the TiO_2 (110) surface. *Physical Review B*, 68(24):241402, 2003.