

# Estudio de sólidos de Van der Waals mediante teoría del funcional de densidad electrónica

Gonzalo Molina



Trabajo Especial de la Licenciatura en Física  
Departamento de Física  
Facultad de Cs. Exactas Físico-Químicas y Naturales  
Universidad Nacional de Río Cuarto

**Directores:** Dr. Manuel Otero y Dr. Gustavo Morales.

**Comisión Evaluadora:** Dr. Rodrigo Ponzio y Dr. Maximiliano Zensich.

**Tribunal Evaluador:** Dra. Ana Lucía Reviglio, Dra. Paula Cappellari y Lic. Raúl Rubio.

10 de noviembre de 2023



# Agradecimientos

Este trabajo final no habría sido posible sin la contribución de las personas mencionadas a continuación. Por eso, es un placer aprovechar este espacio para expresar mis agradecimientos.

A Manuel Otero, mi director, por su paciencia infinita y dedicación incansable, por la oportunidad que me brindó al proponerme este trabajo y por las enriquecedoras discusiones que ayudaron al desarrollo de esta tesis.

A Gustavo Morales, mi director, por su calidez humana y profesionalismo, así como su orientación constante durante la investigación, aportando su valiosa experiencia.

A mi familia, quiero expresar mi profundo agradecimiento, ya que este trabajo refleja años de esfuerzo conjunto. A mis padres, Andrea y Juan, quienes me apoyaron en todo momento y me dieron la gran oportunidad de formarme en una carrera universitaria. A mi hermano, Facundo, por sus consejos y ayuda siempre que fue necesario. A mi novia, Noelia, por su apoyo y por inspirarme a seguir mis sueños.

A los docentes y compañeros de la carrera Lic. en Física, por el apoyo, orientación y por compartir sus conocimientos conmigo.

A todos ellos... ¡Muchas gracias!



# Resumen

Los materiales con espesores que van desde unos pocos nanómetros hasta una sola capa atómica presentan oportunidades sin precedentes para investigar propiedades de la materia restringida al plano bidimensional. Uno de los materiales bidimensionales más estudiados son los llamados dicalcogenuros de metales de transición (TMDCs) los cuales tienen un grosor de tres átomos. Entre estos materiales, se destaca el diseleniuro de titanio ( $TiSe_2$ ) y sus derivados, ya que exhiben una variedad de propiedades físicas interesantes que no pueden comprenderse en base al conocimiento teórico actual, lo que limita su aplicación. Jurelo et al. [1] estudiaron mediante cálculos de Teoría del Funcional de la Densidad electrónica (DFT) el efecto de la intercalación de cobre ( $Cu$ ) en las propiedades estructurales, vibratorias y electrónicas del  $TiSe_2$ , observando que el mismo tiene características equivalentes a la de un superconductor de alta temperatura. En general, la síntesis del  $TiSe_2$  bidimensional se realiza mediante deposición química en fase de vapor, exfoliación mecánica o exfoliación en fase líquida. Para sortear la complejidad de estos procesos Rosa et al. [2] desarrollaron un método innovador que consiste en aislar láminas 2D a partir de cristales 3D de  $Cu_xTiSe_2$ , mediante un proceso de exfoliación solvotérmico utilizando hidracina ( $N_2H_4$ ) como solvente. Se observó que la  $N_2H_4$  facilita la exfoliación conservando la estructura del  $Cu_xTiSe_2$ .

En busca de comprender cómo la  $N_2H_4$  influye en la exfoliación del  $TiSe_2$ , se realizaron simulaciones DFT sobre sistemas de  $TiSe_2$ ,  $Cu_xTiSe_2$  y su interacción con  $N_2H_4$ . Los cálculos fueron realizados con el paquete de programas Quantum Espresso utilizando los funcionales de Perdew–Burke–Ernzerho (PBE) dentro de la aproximación de gradiente conjugado (GGA) y con Pseudopotenciales PAW. Además de analizar las propiedades eléctricas y estructurales a nivel atómico, se realizaron cálculos de NEB (Nudged Elastic Band) para estudiar la energía de activación para la difusión del  $Cu$  adsorbido en  $TiSe_2$ . Los resultados son consistentes con los reportados previamente [1], pero además revelan que la intercalación de  $N_2H_4$  aumenta la separación entre las láminas de  $TiSe_2$  disminuyendo la interacción de Van der Waals entre ellas y facilita el proceso de exfoliación en el material 3D. Estos efectos se ven potenciados por la presencia de cobre en la estructura de  $Cu_xTiSe_2$ , dado que la  $N_2H_4$  también interactúa favorablemente con estos átomos. Los cálculos de NEB proporcionan información crucial sobre la dinámica de los átomos de  $Cu$  en el material, lo que contribuye a una comprensión más profunda de los mecanismos de transporte y difusión del dopado.



# Abstract

Materials with thicknesses ranging from a few nanometers to a single atomic layer present unprecedented opportunities to investigate properties of matter confined to the two-dimensional plane. One of the most studied two-dimensional materials is the class known as transition metal dichalcogenides (TMDCs), which have a thickness of three atoms. Among these materials, titanium diselenide ( $TiSe_2$ ) and its derivatives stand out because they exhibit a number of interesting physical properties that cannot be understood from current theoretical knowledge, limiting their application. Jurelo et al. [1] conducted Density Functional Theory (DFT) calculations to study the effect of copper ( $Cu$ ) intercalation on the structural, vibrational, and electronic properties of  $TiSe_2$ , observing that it exhibits properties equivalent to those of a high-temperature superconductor. Generally, the synthesis of two-dimensional  $TiSe_2$  is achieved through chemical vapor deposition, mechanical exfoliation, or liquid phase exfoliation. To overcome the complexity of these processes, Rosa et al. [2] developed an innovative method involving isolation of unique 2D sheets from 3D crystals of  $Cu_xTiSe_2$ , using a solvothermal exfoliation process with hydrazine ( $N_2H_4$ ) as a solvent. It was observed that  $N_2H_4$  facilitates exfoliation while preserving the structure of  $Cu_xTiSe_2$ .

In an effort to understand how  $N_2H_4$  influences the exfoliation of  $TiSe_2$ , DFT simulations were conducted on  $TiSe_2$ ,  $Cu_xTiSe_2$  systems, and their interaction with  $N_2H_4$ . The calculations were performed using the Quantum Espresso software package with Perdew–Burke–Ernzerho (PBE) functionals within the gradient conjugate approximation (GGA) and PAW Pseudopotentials. Besides analyzing electrical and structural properties at the atomic level, NEB (Nudged Elastic Band) calculations were carried out to investigate the activation energy for the diffusion of adsorbed  $Cu$  on  $TiSe_2$ . Our results, consistent with previous reports [1], reveal that  $N_2H_4$  intercalation increases the separation between  $TiSe_2$  layers, reducing Van der Waals interactions between them and facilitating the exfoliation process in the 3D material. These effects are amplified by the presence of copper in the structure of  $Cu_xTiSe_2$ , as  $N_2H_4$  also interacts favorably with these atoms. NEB calculations provide crucial information about the dynamics of copper atoms in the material, contributing to a deeper understanding of doping transport and diffusion mechanisms.





# Índice general

Índice de Figuras	6
Índice de Tablas	8
<b>1. Introducción y Marco Teórico</b>	<b>9</b>
1.1. Mecánica Cuántica . . . . .	9
1.1.1. Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo . . . . .	10
1.1.2. Aproximación de Born-Oppenheimer . . . . .	11
1.1.3. Método de Hartree-Fock . . . . .	12
1.2. Teoría del Funcional de la Densidad Electrónica . . . . .	14
1.2.1. Teoremas de Hohenberg y Kohn . . . . .	14
1.2.2. Ecuaciones de Kohn-Sham . . . . .	17
1.2.3. Funcionales de correlación e intercambio . . . . .	18
1.3. Sólidos de Van der Waals . . . . .	20
1.3.1. Materiales Bidimensionales . . . . .	21
1.3.2. Diseleniuro de Titanio . . . . .	23
<b>2. Motivaciones y objetivos del trabajo</b>	<b>25</b>
2.1. Objetivos específicos . . . . .	26
<b>3. Metodología</b>	<b>28</b>
3.1. Programa Quantum ESPRESSO . . . . .	28
3.1.1. Modelos Periódicos . . . . .	29
3.2. Recursos computacionales . . . . .	34
3.3. Característica de cálculos . . . . .	35
3.3.1. Tipos de cálculos . . . . .	36
3.3.2. Parámetros de cálculos . . . . .	41
<b>4. Resultados y discusiones</b>	<b>45</b>
4.1. Sistemas Analizados . . . . .	46
4.2. Parámetros estructurales . . . . .	47

---

4.2.1. Cristal 3D de $Cu_xTiSe_2$ . . . . .	49
4.3. Energía de Adsorción . . . . .	52
4.4. Energía de Exfoliación . . . . .	56
4.5. Energía de activación para la difusión de Cobre . . . . .	59
4.6. Transferencia de carga . . . . .	63
4.7. Análisis de CDD . . . . .	65
<b>5. Conclusiones</b>	<b>67</b>
<b>6. Impactos del trabajo</b>	<b>69</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>70</b>

# Índice de Figuras

1.1.	Diagrama de flujo para resolver la ecuación de Kohn-Sham. . . . .	19
1.2.	Cristales de $TiSe_2$ . Fotografía macroscópica, imagen SEM y estructura cristalina. En el esquema se representan los átomos de Selenio como esferas amarillas, y a los de Titanio con esferas grises. . . . .	23
2.1.	(A) Esquema del reactor utilizado por Rosa et al. [2] para la síntesis solvotérmica de láminas de $TiSe_2$ . (B) Interacción entre la hidracina y los átomos de selenio aumenta acelerando así el proceso de exfoliación. (C) Después de tres horas, las láminas de $TiSe_2$ están dispersas en la hidracina y se obtiene una solución rojiza casi uniforme. . . . .	26
3.1.	Estructura cristalina de $TiSe_2$ . Las esferas grises representan los átomos de titanio, mientras que las esferas amarillas corresponden a los átomos de selenio. Las líneas rojas en la figura denotan la celda unitaria hexagonal, donde se destacan los parámetros de celda “a” y “c”, los cuales son esenciales para definir completamente la configuración geométrica de la estructura. . . . .	30
3.2.	Representación de la sustitución de la función de onda y el potencial mediante una pseudofunción de onda y un pseudopotencial. . . . .	34
3.3.	Diagrama de flujo para la relajación de geometría, donde se utiliza la abreviatura $a.u \equiv Ry/Bohr$ . . . . .	37
3.4.	Ejemplos de cálculos de CDD para las moléculas $H_2O$ y $NaCl$ . . . . .	41
3.5.	Gráficos de convergencia para los parámetros de energías de corte en el sistema $TiSe_2$ . . . . .	43
3.6.	Convergencia de la densidad de puntos k para el sistema $TiSe_2$ . . . . .	43
4.1.	Código de colores donde Ti representa el titanio, Se selenio, Cu cobre, N nitrógeno y H hidrógeno. . . . .	45
4.2.	Estructura cristalina de una monocapa de $TiSe_2$ sin y con la presencia de cobre. . . . .	46
4.3.	Estructuras correspondientes a las Figura 4.2 con la presencia de hidracina. . . . .	46
4.4.	Cristal 3D de $Cu_{0,125}TiSe_2$ con un cobre entre laminas intermedias. . . . .	50
4.5.	Cristal 3D de $Cu_{0,25}TiSe_2$ con dos átomos de cobre entre laminas intermedias. . . . .	50

4.6. Cristal 3D de $Cu_{0,25}TiSe_2$ con dos átomos de cobre, uno en cada lámina intermedia. . . . .	51
4.7. Las dos primeras figuras representan un enlace $N - N$ “paralelo” al plano de la superficie mientras que en la ultima figura es “perpendicular”. . . . .	53
4.8. Tres posiciones posibles de la molécula en la orientación 1. . . . .	53
4.9. Tres posiciones posibles de la molécula en la orientación 2. . . . .	54
4.10. Tres posiciones posibles de la molécula en la orientación 3. . . . .	54
4.11. Adsorción de $N_2H_4$ sobre la superficie de $Cu_{0,25}TiSe_2$ . . . . .	55
4.12. Curvas de energía $E_{vs,2D}$ para los cuatro sistemas distintos. En cada curva se observa la energía necesaria para la exfoliación $E_{exf}$ y la separación de equilibrio $z_{eq}$ . . . . .	57
4.13. Posición inicial A y final B del estudio de difusión del Cu sobre $TiSe_2$ . . . .	60
4.14. Gráfico de la barrera de difusión y camino de mínima energía con 7 pasos de reacción. En la misma, se encontró que la energía de activación es de 1,08 eV. . . . .	60
4.15. Gráfico de la barrera de difusión y camino de mínima energía con 13 pasos de reacción. La misma revela una disminución significativa en la energía de activación, reduciéndose a 0,46 eV. . . . .	61
4.16. Gráfico de la barrera de difusión para laminas muy separadas, con 13 pasos de reacción, donde se resalta el paso de reacción intermedio. . . . .	62
4.17. Diferencia de la densidad de carga electrónica de los sistemas con y sin la presencia de $Cu$ . Para el caso de $N_2H_4-TiSe_2$ , se utilizó un isovalue de 0,001, mientras que para $N_2H_4-Cu_xTiSe_2$ , se utilizó un isovalue de 0,005. En estas representaciones, el color rojo indica acumulación de cargas, mientras que el color azul representa la depleción de cargas. . . . .	65

# Índice de Tablas

4.1. Comparación de longitudes de enlace y parámetros de celda de $TiSe_2$ . Entre paréntesis se resalta la diferencia entre cada teoría y el experimento. . . . .	48
4.2. Comparación de longitudes de enlace y parámetros de celda de $Cu_{0,11}TiSe_2$ . Entre paréntesis se resalta la diferencia entre cada teoría y el experimento. .	48
4.3. Comparación de la energía de exfoliación y separación laminar de las distintas estructuras. . . . .	58
4.4. Comparación de la energía de exfoliación y separación laminar de equilibrio entre estructuras de $TiSe_2$ idénticas, pero con distintas proporciones de $N_2H_4$ . .	59
4.5. Energías de activación y frecuencias de transición para los procesos de difusión en $TiSe_2$ . Los procesos incluyen la difusión entre sitios Top-Ti en el sistema tridimensional (3D) y bidimensional (2D), así como la difusión entre posiciones Hollow en el sistema 2D. . . . .	63

# Capítulo 1

## Introducción y Marco Teórico

### 1.1. Mecánica Cuántica

En la historia de la física, el conocimiento del estado de un sistema en la mecánica clásica se ha basado en la determinación precisa de la posición y el momento de todas sus partículas, junto con las fuerzas que actúan sobre ellas [3]. Según la segunda ley de Newton, este conocimiento completo en un instante determinado permitiría predecir con certeza el estado y el movimiento futuro del sistema. Esta teoría clásica ha sido exitosa al explicar diversos sistemas macroscópicos, lo que llevó a algunos pensadores a considerarla como argumento para el determinismo filosófico. Según esta visión, dado el estado del universo en un instante específico, el movimiento futuro de todas las partículas que lo componen estaría completamente determinado.

Sin embargo, a medida que los científicos exploraron el mundo microscópico, se enfrentaron a un desafío trascendental. El principio de incertidumbre de Heisenberg, formulado por Werner Heisenberg en 1927, establece una limitación fundamental en la precisión con la que se pueden conocer ciertas propiedades físicas de las partículas. Según este principio, no es posible determinar simultáneamente y de manera exacta tanto la posición como la velocidad de una partícula. Esta es una característica intrínseca de la materia que se observa en la escala atómica. Por lo tanto, no es posible obtener el conocimiento necesario, tal como lo requiere la mecánica clásica, para predecir con certeza el futuro de un sistema.

Esta revelación fue una de las bases del desarrollo de la mecánica cuántica, un marco teórico que describe el comportamiento de las partículas a nivel microscópico. En esta teoría, el estado de un sistema se representa mediante una función matemática llamada función de onda, denotada como  $\Psi$ , que contiene toda la información relevante sobre el sistema.

El problema central en la mecánica cuántica radica en resolver la ecuación de Schrödinger, propuesta por Erwin Schrödinger en 1926:

$$\hat{H}\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} \tag{1.1}$$

donde  $\hat{H}$  es el operador Hamiltoniano del sistema y  $\hbar = h/2\pi$ , siendo  $h = 6,6256 \times 10^{-34} Js$  la denominada constante de Planck. Esta ecuación describe cómo la función de onda de un sistema evoluciona en el tiempo bajo la influencia del operador  $\hat{H}$ , el cual es un operador cuántico que, como se verá más adelante, contiene todas las interacciones del sistema.

A través de la ecuación de Schrödinger, la mecánica cuántica nos brinda una comprensión más profunda de los fenómenos microscópicos y nos permite realizar predicciones probabilísticas sobre el comportamiento de las partículas. Este enfoque revolucionario en la física ha tenido un impacto significativo en el desarrollo de la ciencia y tecnología del siglo XX.

### 1.1.1. Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

En el amplio campo de la mecánica cuántica, existen numerosas aplicaciones en las cuales no es necesario recurrir a la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo. En su lugar, podemos utilizar la poderosa formulación de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, que adopta la forma de una ecuación de autovalores. Esta ecuación se expresa de la siguiente manera:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1.2)$$

donde  $\hat{H}$  representa el operador Hamiltoniano que describe el sistema y  $\Psi$  es la función de onda asociada al estado cuántico del sistema, ambos sin dependencia temporal. La energía total del sistema se denota como  $E$ , que actúa como autovalor de esta ecuación. Inicialmente, esta teoría fue formulada para estudiar la estructura interna del átomo, pero posteriormente se extendió su aplicación a moléculas y sólidos, permitiendo describir adecuadamente sistemas compuestos por  $N_e$  electrones y  $N_n$  núcleos. Para ello, utilizamos un operador Hamiltoniano, que se define de la siguiente manera [4]:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 - k \sum_{i,A=1}^{N_e, N_n} \frac{Z_A e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} + \frac{k}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i \neq j)}}^{N_e, N_e} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{A=1}^{N_n} \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 + \frac{k}{2} \sum_{\substack{A,B=1 \\ (A \neq B)}}^{N_n, N_n} \frac{Z_A Z_B e^2}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \quad (1.3)$$

donde  $k = 1/(4\pi\epsilon_0) = 8,99 \times 10^9 Nm^2/C^2$  es la constante de Coulomb,  $m_e$  es la masa del electrón y  $\mathbf{r}_i$  indica la posición del  $i$ -ésimo electrón en el sistema. Por otro lado,  $M_\alpha$ ,  $Z_\alpha$  y  $\mathbf{R}_\alpha$  son la masa, número atómico y posición del núcleo  $\alpha$ , donde  $\alpha$  toma los índices A o B. Los operadores Laplacianos  $\nabla_i^2$  y  $\nabla_A^2$  involucran la diferenciación con respecto a las coordenadas del electrón  $i$  y del núcleo  $A$ , respectivamente. Utilizando una notación simplificada,

la ecuación 1.3 se puede reescribir como:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} + \hat{T}_N + \hat{V}_{NN} \quad (1.4)$$

En las ecuaciones anteriores, el primer término corresponde al operador de la energía cinética de los electrones, mientras que el cuarto término es el operador de la energía cinética de los núcleos. El segundo término representa la atracción coulombiana entre los electrones y los núcleos, mientras que el tercer y último término representan la repulsión entre electrones y entre núcleos, respectivamente.

Mediante la utilización de esta formulación del operador Hamiltoniano, se puede abordar el estudio de sistemas atómicos desde una perspectiva cuántica, teniendo en cuenta las interacciones fundamentales que ocurren entre electrones y núcleos.

### 1.1.2. Aproximación de Born-Oppenheimer

Una aproximación central en el estudio de sistemas atómicos es la aproximación de Born-Oppenheimer. La idea básica detrás de esta aproximación radica en reconocer que, debido a que la masa de los núcleos atómicos es considerablemente mayor que la de los electrones, los núcleos se mueven más lentamente en comparación [5]. Por lo tanto, es una buena aproximación suponer que los electrones se mueven en un campo generado por los núcleos fijos.

Dentro de esta aproximación, el término correspondiente a la energía cinética de los núcleos en la ecuación (1.3) puede despreciarse, y el término debido a la repulsión entre núcleos puede considerarse como una constante. Los términos restantes de la ecuación (1.3) componen lo que se conoce como el operador Hamiltoniano electrónico, que describe el movimiento de  $N_e$  electrones en un campo generado por  $N_n$  cargas puntuales:

$$\hat{H}_{elec} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 - k \sum_{i,A=1}^{N_e, N_n} \frac{Z_A e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} + \frac{k}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i \neq j)}}^{N_e, N_e} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (1.5)$$

La solución a una ecuación de Schrödinger que involucra el Hamiltoniano electrónico,

$$\hat{H}_{elec} \Psi_{elec} = E_{elec} \Psi_{elec} \quad (1.6)$$



es la función de onda electrónica:

$$\Psi_{elec} = \Psi_{elec}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_A\}) \quad (1.7)$$

que describe el movimiento de los electrones y depende explícitamente de las coordenadas electrónicas ( $\mathbf{r}_i$ ) y de forma paramétrica de las coordenadas nucleares ( $\mathbf{R}_A$ ).

De esta manera, la energía total de un sistema con núcleos fijos está dada por:

$$E_{total} = E_{elec} + \frac{k}{2} \sum_{A \neq B}^{N_n} \frac{Z_A Z_B e^2}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \quad (1.8)$$

Las ecuaciones 1.5 y 1.8 constituyen el problema electrónico, que es el enfoque principal en el presente trabajo. Nos centraremos tanto en el estudio como en la resolución de estas ecuaciones, con el objetivo de comprender y predecir las propiedades, así como los comportamientos de los sistemas analizados.

### 1.1.3. Método de Hartree-Fock

El método Hartree-Fock [6] fue uno de los primeros métodos aproximados implementados para resolver el problema del hamiltoniano con varios electrones. La función de onda, en este método, se describe como un determinante de Slater de  $N_e$  orbitales:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \chi_{N_e}(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_{N_e}(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_{N_e}) & \chi_2(\mathbf{x}_{N_e}) & \dots & \chi_{N_e}(\mathbf{x}_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (1.9)$$

donde  $\mathbf{x}_i$ , con  $1 \leq i \leq N_e$ , representa las coordenadas espaciales  $\mathbf{r}$  y también su espín  $\sigma$  [6]. De esta forma se consigue que la función de onda sea antisimétrica respecto al intercambio de electrones para cumplir el principio de exclusión de Pauli. En el método Hartree-Fock, los orbitales describen el movimiento de cada electrón dentro del campo producido por los núcleos y los restantes  $N_e - 1$  electrones.

Por otro lado, es importante resaltar que mientras el potencial coulombiano clásico es la suma de las interacciones entre pares de electrones, el potencial de Hartree-Fock ( $V_{HF}$ ) considera las interacciones de cada electrón con la densidad electrónica total  $\rho(\mathbf{r})$ , sin considerar la auto-interacción. En esencia,  $V_{HF}$  modela las interacciones entre cada electrón y la

densidad electrónica total, lo que se expresa como:

$$V_{coulomb} = \frac{k}{2} \sum_{i \neq j}^{N_e} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \rightarrow V_{HF} = ke^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (1.10)$$

Al tener en cuenta estas consideraciones, el Hamiltoniano de Hartree-Fock ( $\hat{H}_{HF}$ ) se define de la siguiente manera:

$$\hat{H}_{HF} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 + k \sum_{i,A=1}^{N_e, N_n} \frac{Z_A e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} + ke^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (1.11)$$

Luego, las soluciones a este problema son los orbitales descriptos como combinación lineal de funciones de base  $\phi_j$  conocidas:

$$\Psi^i = \sum_{j=1}^k c_j^i \phi_j \quad (1.12)$$

De esta forma el problema se reduce a un problema de álgebra lineal donde los coeficientes  $c_j^i$  son obtenidos mediante métodos iterativos a partir de las ecuaciones de Hartree-Fock y teniendo en cuenta el principio variacional para el estado fundamental. Si bien esta técnica se emplea actualmente, se encuentra restringida por la utilización de un único determinante en la descripción de la función de onda, lo que conlleva una descripción inadecuada de la correlación electrónica. El solitario caso donde un único determinante es suficiente para describir de forma exacta la función de onda es para un sistema donde no existe interacción electrón-electrón. Existen dos estrategias diferentes para solucionar el problema de la correlación electrónica: utilizar la teoría de perturbaciones o añadir más determinantes de Slater a partir del método de interacción de configuraciones.

La limitación de estos métodos *ab initio* es su exigente demanda computacional, y su aplicación a sistemas complejos ha sido posible gracias al avance en la capacidad de cálculo. El costo computacional en estos métodos crece exponencialmente con el número de electrones ( $N_e$ ) en el sistema. Entre los distintos métodos aproximados puede observarse que a mayor exactitud, su costo crece más rápidamente con el número de electrones. El método Hartree-Fock (HF) tiene un costo que escala con  $N_e^4$ , y como se mencionó anteriormente, no logra describir adecuadamente la correlación electrónica. El problema puede ser resuelto introduciendo interacciones de configuraciones, este enfoque presenta una importante desventaja, ya que el costo de cálculo aumenta con  $N_e^7$  o  $N_e^8$  [6]. El desarrollo de la teoría del funcional de la densidad presentó una alternativa a estos enfoques, ya que los métodos basados en esta

teoría escalan con  $N_e^3$ .

## 1.2. Teoría del Funcional de la Densidad Electrónica

En el cálculo de sistemas con muchos electrones interactuantes, el cálculo exacto de la función de onda se vuelve impracticable debido a la complejidad del problema. Una aproximación prometedora es abordar los observables como un funcional de la densidad electrónica del sistema. Esto implica encontrar la densidad electrónica ( $\rho$ ) como una función que depende únicamente de las coordenadas espaciales.

Una aproximación inicial en esta dirección fue el modelo de Thomas-Fermi. Sin embargo, en la actualidad y en este trabajo, se basa en los teoremas matemáticos desarrollados por Kohn y Hohenberg [7], así como en las ecuaciones de Kohn y Sham [8]. La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) es una metodología variacional que permite obtener propiedades del sistema a partir de la densidad electrónica  $\rho$ , lo cual resulta altamente ventajoso computacionalmente, especialmente para sistemas complejos con un gran número de átomos o variables.

En la DFT, se busca minimizar el funcional de energía electrónica en relación con la densidad electrónica. La densidad electrónica describe la distribución espacial de un sistema de electrones interactuantes y contiene toda la información necesaria para determinar las propiedades físicas y químicas del sistema. Este enfoque presenta una notable ventaja en términos de eficiencia computacional, ya que la variable fundamental del sistema se reduce a tres coordenadas espaciales ( $x, y, z$ ) en lugar de los  $3N_e$  grados de libertad asociados con los  $N_e$  electrones [9].

La aplicación práctica de la DFT se basa en aproximaciones para el potencial de correlación e intercambio, el cual describe los efectos del principio de exclusión de Pauli y del potencial de Coulomb más allá de una interacción puramente electrostática entre los electrones. Dado que obtener el potencial exacto de correlación e intercambio implica resolver el problema de muchos cuerpos con precisión, lo cual es computacionalmente inviable en sistemas sólidos, se emplean aproximaciones para facilitar los cálculos [9].

### 1.2.1. Teoremas de Hohenberg y Kohn

En 1964, Hohenberg y Kohn establecieron las bases de la DFT al formular dos teoremas esenciales que le dieron un marco teórico a la idea de que la energía electrónica del estado fundamental de un sistema de  $N_e$  electrones está completamente determinada por su densi-

dad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$ . En otras palabras, la energía electrónica del estado fundamental ( $E_0$ ) es un funcional de la densidad y se puede expresar como  $E_0 = E_0[\rho]$ . Al ser un teorema valido en el estado fundamental los resultados son exactos para una temperatura de  $0K$ . Sin embargo, la distribución de Fermi-Dirac que describe el comportamiento de los electrones permite ver que los mismos no son notablemente afectados por temperaturas de hasta  $500K$ . Esto permite extrapolar las propiedades electrónicas obtenidas por DFT a situaciones a temperatura ambiente ( $300K$ ).

El primer teorema establece que [4];

**Teorema 1** *Para cualquier sistema de partículas que interactúan en un potencial externo  $V_{ext}(\mathbf{r})$ , el potencial  $V_{ext}(\mathbf{r})$  está determinado únicamente, excepto por una constante, por la densidad de partículas del estado fundamental  $\rho_0(\mathbf{r})$ .*

Debido a que esto implica que el hamiltoniano está completamente determinado, excepto por un cambio constante de energía, por la densidad del estado fundamental  $\rho_0(\mathbf{r})$ , entonces todas las funciones de onda de muchos cuerpos (para todos los estados fundamental y excitados) están determinadas por  $\rho_0(\mathbf{r})$ . En consecuencia, todas las propiedades del sistema están completamente determinadas solo por esta densidad.

El segundo teorema establece que [4];

**Teorema 2** *Se puede definir un funcional universal para la energía  $E[\rho]$  en función de la densidad  $\rho(\mathbf{r})$ , válido para cualquier potencial externo  $V_{ext}(\mathbf{r})$ . Para cualquier  $V_{ext}(\mathbf{r})$  particular, la energía exacta del estado fundamental del sistema es el valor mínimo global de este funcional, y la densidad  $\rho(\mathbf{r})$  que minimiza el funcional es la densidad exacta del estado fundamental  $\rho_0(\mathbf{r})$ .*

Es importante destacar que, si bien la forma “verdadera” del funcional  $E[\rho]$  es desconocida, se pueden emplear aproximaciones funcionales para calcular la energía y la densidad. Se utiliza un enfoque variacional, donde se varía la densidad de electrones hasta encontrar el mínimo de la energía funcional. Esta variación se realiza utilizando formas aproximadas del funcional en la práctica.

En conclusión, la DFT permite resolver la ecuación de Schrödinger electrónica en el estado fundamental utilizando el enfoque variacional y calcular la energía y la densidad del sistema a partir de la densidad electrónica, aplicando los teoremas de Hohenberg y Kohn. La DFT es un método potencialmente exacto, ya que la única aproximación se encuentra en el potencial de correlación e intercambio. Si se conociera perfectamente la densidad  $\rho(\mathbf{r})$ , podríamos obtener la energía o cualquier propiedad del sistema con un esfuerzo computacional significativamente

menor en comparación con los métodos basados en la función de onda. Sin embargo, el teorema de Hohenberg y Kohn no proporciona una forma precisa de calcular  $E_0$  a partir de  $\rho_0(\mathbf{r})$ , ya que el funcional  $E[\rho]$  exacto es desconocido y se requieren aproximaciones para su determinación.

En el contexto de un sistema de  $N_e$  electrones interactuantes descrito por el Hamiltoniano electrónico

$$\hat{H}_{elec} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} \quad (1.13)$$

es importante destacar que todas las propiedades del sistema, como la energía cinética, pueden ser determinadas de manera única si se especifica la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$ . En este sentido, cada una de estas propiedades puede ser vista como un funcional de  $\rho(\mathbf{r})$ , incluyendo el funcional de energía total

$$E[\rho] = T_e[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (1.14)$$

Sin embargo, dado que el potencial externo  $V_{ext}$  (dado por los núcleos fijos) es ajeno al sistema electrónico en sí mismo, la expresión de la energía total se puede simplificar como:

$$E[\rho] = T_e[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \quad (1.15)$$

Aquí,  $T_e[\rho]$  y  $V_{ee}[\rho]$  son considerados como funcionales universales, ya que no dependen del potencial externo. Estos funcionales se agrupan comúnmente en el funcional de Hohenberg y Kohn ( $F_{HK}$ ), el cual también es conocido como el funcional universal:

$$F_{HK}[\rho] = T_e[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (1.16)$$

De esta manera, la energía total del sistema puede ser expresada como:

$$E[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} + F_{HK}[\rho] \quad (1.17)$$

Es importante destacar que la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$  asociada al estado fundamental del sistema no puede ser sostenida por dos potenciales diferentes. Debido a que la densidad electrónica determina unívocamente el potencial, también delimita el estado fundamental. Así, el segundo teorema de Hohenberg y Kohn, que establece un principio variacional, nos

asegura que la energía del estado fundamental

$$E[\rho_0] \leq E[\rho_{aprox}] \quad (1.18)$$

donde  $E[\rho_{aprox}]$  es la energía de cualquier densidad electrónica aproximada  $\rho_{aprox}$  que cumpla con las condiciones  $\rho_{aprox}(\mathbf{r}) \geq 0$  y  $\int \rho_{aprox}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = N_e$ , aunque no necesariamente corresponda a la densidad electrónica exacta del estado fundamental  $\rho_0$ .

### 1.2.2. Ecuaciones de Kohn-Sham

Kohn y Sham (1965) presentaron una forma aproximada para resolver el sistema multi-electrónico de DFT mediante la introducción de un sistema ficticio de electrones no interactuantes. Este sistema se representa mediante un determinante de Slater compuesto por funciones que describen a cada uno de los electrones del sistema (orbitales).

El funcional desconocido  $F_{HK}[\rho]$ , definido anteriormente en 1.16, puede descomponerse en diferentes contribuciones [8]:

$$F_{HK}[\rho] = T_u[\rho] + V_{Hartree}[\rho] + V_{xc}[\rho] \quad (1.19)$$

donde,  $T_u[\rho]$  representa la energía cinética de un gas de electrones no interactuantes;  $V_{Hartree}[\rho]$  es la interacción coulombiana entre los electrones conocida como término de Hartree, y el último término,  $V_{xc}[\rho]$ , contiene la energía de correlación e intercambio mecánico-cuántico, autointeracción y la diferencia entre la verdadera energía cinética de los electrones interactuantes y  $T_u[\rho]$ .

El término de Hartree,  $V_{Hartree}[\rho]$ , se calcula mediante una integral de la densidad electrónica:

$$V_{Hartree}[\rho] = \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (1.20)$$

Luego, la energía total se puede escribir

$$E[\rho] = V_{ext}[\rho] + F_{HK}[\rho] = V_{ext}[\rho] + T_u[\rho] + V_{Hartree}[\rho] + V_{xc}[\rho] \quad (1.21)$$

por lo tanto podemos escribir

$$E[\rho] = T_u[\rho] + V_{ef}[\rho] \quad (1.22)$$

donde

$$V_{ef}[\rho] = V_{ext}[\rho] + V_{Hartree}[\rho] + V_{xc}[\rho] \quad (1.23)$$

representa el potencial efectivo que experimentan los electrones en el sistema ficticio de electrones no interactuantes que lleva a la misma densidad electrónica del problema original de electrones interactuantes.

En el marco de la DFT, el problema consiste en encontrar expresiones adecuadas para el término de energía de correlación e intercambio,  $V_{xc}[\rho]$ . Si se conoce este funcional, el problema se asemeja al de Hartree-Fock, donde se deben determinar los orbitales de Kohn-Sham  $\Psi'_i(\mathbf{r})$  que minimicen la energía bajo la restricción de que sean ortogonales.

Las ecuaciones de Kohn-Sham que resultan de este sistema se definen como:

$$\epsilon_i \Psi'_i(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi'_i(\mathbf{r}) + V_{ef}[\rho] \Psi'_i(\mathbf{r}) \quad (1.24)$$

con  $i = 1, \dots, N_e$ . La densidad electrónica se puede calcular mediante la suma de los cuadrados de los orbitales de Kohn-Sham (OKS):

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_{i=1}^{N_e} |\Psi'_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1.25)$$

donde factor 2 se debe al espín de los electrones y al principio de exclusión de Pauli.

La resolución de las ecuaciones de Kohn-Sham es un proceso iterativo. Comenzando con una densidad electrónica inicial <sup>1</sup>, se calcula el potencial efectivo a partir de la ecuación 1.23. Luego, se resuelven las ecuaciones de Kohn-Sham 1.24 para obtener los nuevos orbitales de Kohn-Sham  $\Psi'_i(\mathbf{r})$ . A partir de estos orbitales, se calcula la densidad electrónica según la ecuación 1.25. El procedimiento se repite hasta alcanzar la convergencia, es decir, hasta que los resultados no varíen significativamente al repetir la iteración. En la Figura 1.1 se presenta un diagrama de flujo que ilustra de manera visual este proceso iterativo.

De esta manera, la DFT proporciona un marco teórico y computacionalmente eficiente para resolver el problema de sistemas de muchos electrones interactuantes, al aproximar el funcional universal y utilizar el sistema ficticio de electrones no interactuantes.

### 1.2.3. Funcionales de correlación e intercambio

A partir de los resultados obtenidos por Kohn, Hohenberg y Sham, se comprendió que el estado fundamental se puede identificar mediante la minimización de una energía funcional. Este objetivo se alcanza al encontrar una solución autoconsistente para un conjunto de

---

<sup>1</sup>Se puede utilizar como aproximación inicial, de la densidad electrónica, la superposición de densidades resultantes de los orbitales atómicos.

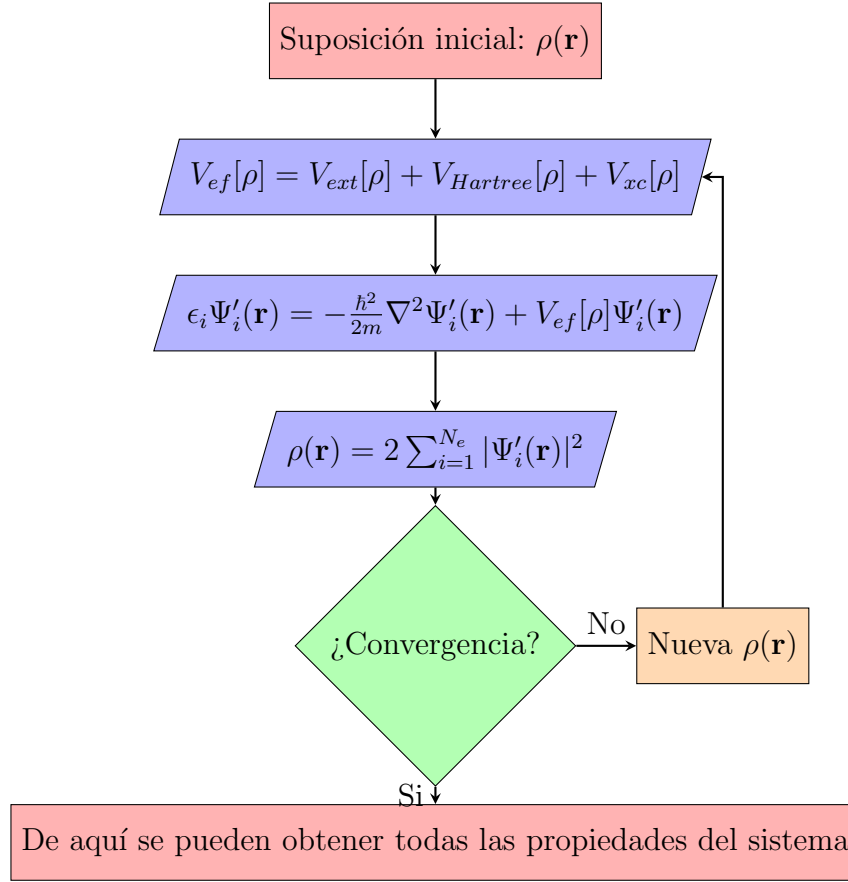


Figura 1.1: Diagrama de flujo para resolver la ecuación de Kohn-Sham.

ecuaciones de una sola partícula [10]. Sin embargo, surge un nuevo desafío al resolver las ecuaciones de Kohn-Sham: la necesidad de especificar el funcional de correlación e intercambio.

El funcional de correlación e intercambio desempeña un papel crucial en el marco de la DFT. Este componente del funcional universal es responsable de capturar los efectos de correlación e intercambio electrónicos, que van más allá de la interacción electrostática pura entre electrones. A lo largo de los años, se ha realizado una intensa investigación y perfeccionamiento de los funcionales de correlación e intercambio, con el objetivo de desarrollar aproximaciones cada vez más exactas.

Existen diferentes tipos de funcionales utilizados en DFT, como el funcional de correlación e intercambio de la aproximación de densidad local (LDA) y la aproximación de gradiente generalizado (GGA), entre otros. Estos funcionales ofrecen diferentes niveles de aproximación y precisión en la descripción de las propiedades de los sistemas electrónicos.

La aproximación de LDA se basa en la suposición de que la energía de correlación e



intercambio de un sistema electrónico inhomogéneo puede aproximarse localmente por la de un sistema electrónico homogéneo con la misma densidad electrónica en ese punto [8]. Por otro lado, GGA sigue el mismo principio de la densidad local que la LDA, pero tiene en cuenta tanto la densidad electrónica como su variación en cada punto. Esta corrección semilocal permite una descripción más precisa de los efectos de correlación e intercambio en sistemas electrónicos[8].

En este trabajo, se utilizó el funcional de correlación e intercambio GGA. Esta elección se basó en la capacidad del GGA para capturar los efectos de correlación e intercambio de manera más precisa que la LDA, lo que permite una mejor descripción de los sistemas electrónicos estudiados. Además, esta corrección mejora la descripción de la energía de correlación al considerar el gradiente de la densidad, lo que resulta en una mejoría en las geometrías calculadas, las energías de enlace, las frecuencias y las densidades de carga en comparación con el método LDA.

En este Trabajo Especial se empleó el funcional desarrollado por Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) del año 1996 [11], siendo este el más utilizado en bibliografía para el estudio físico de sólidos. Este funcional ha demostrado producir resultados similares a otros funcionales, pero con menos parámetros, lo que reduce los costos computacionales de los cálculos.

La investigación y desarrollo de funcionales de correlación e intercambio es un área activa y de suma importancia dentro de la química cuántica. La búsqueda de aproximaciones más precisas y eficientes es fundamental para mejorar la capacidad de la DFT en la descripción de una amplia gama de sistemas y fenómenos químicos.

### 1.3. Sólidos de Van der Walls

La DFT ha demostrado ser una herramienta poderosa en el estudio de diversos tipos de sólidos, permitiendo analizar sus propiedades físicas y químicas, como conductividad eléctrica, dureza, estructura cristalina, entre otras. Los sólidos, en general, pueden clasificarse en diferentes categorías según la naturaleza de los enlaces presentes entre sus átomos o moléculas. Entre ellos, se encuentran los sólidos covalentes, donde los átomos comparten electrones formando enlaces fuertes, y los sólidos iónicos, caracterizados por la formación de enlaces electrostáticos entre iones con carga opuesta.

Sin embargo, en esta investigación nos enfocamos particularmente en los sólidos de Van der Waals (VdW) laminares. Estos sólidos se distinguen de los anteriores debido a su estructura en capas o láminas. Dentro de cada capa, las moléculas o átomos están unidos por

enlaces fuertes, lo que les confiere estabilidad y rigidez. Sin embargo, las interacciones entre las capas son de naturaleza débil y se deben a las fuerzas de dispersión conocidas como fuerzas de Van der Waals. Estas fuerzas, resultantes de las fluctuaciones temporales en las distribuciones electrónicas, son esenciales para mantener unidas las capas del sólido, pero son más débiles en comparación con los enlaces covalentes o iónicos. En otras palabras, los sólidos de VdW son cristales 3D formados por sucesivas láminas 2D, con enlaces internos fuertes, unidas entre sí por fuerzas de Van der Waals débiles [12].

La organización laminar de los sólidos de VdW les confiere propiedades únicas. La alta anisotropía es una de ellas, lo que significa que las propiedades físicas varían significativamente en diferentes direcciones dentro del sólido. Esta anisotropía puede manifestarse en la conductividad eléctrica, la conductividad térmica y otras propiedades mecánicas. Además, sobresale su capacidad para desprenderse en capas individuales mediante el proceso de exfoliación. Este proceso permite obtener láminas de material sólido con un espesor atómico. Un ejemplo destacado es el grafito, el cual es un sólido de VdW formado por átomos de carbono dispuestos en una estructura tridimensional. Sin embargo, dentro de la estructura del grafito, se encuentran las láminas de grafeno, que son las constituyentes fundamentales y se organizan en una estructura bidimensional.

Por otro lado, es importante destacar que los sólidos de VdW no se limitan únicamente a esta estructura laminar. En cambio, abarcan una amplia variedad de materiales con distintas configuraciones y enlaces, lo que los convierte en un campo de estudio fascinante y con potencial en diversas áreas de la ciencia y la tecnología.

En esta tesis, nos sumergimos en el análisis y caracterización de los sólidos de VdW laminares, explorando sus propiedades físicas y químicas a través de la teoría del funcional de densidad electrónica y su aplicación en el marco de la física de materiales. Nuestro objetivo es contribuir al conocimiento y comprensión de estos materiales, y al mismo tiempo, abrir nuevas posibilidades para su implementación en aplicaciones tecnológicas innovadoras.

### 1.3.1. Materiales Bidimensionales

La exfoliación de sólidos de VdW laminares ha abierto la puerta a una nueva clase de materiales bidimensionales con propiedades fascinantes. Este proceso consiste en separar capas individuales de un sólido tridimensional mediante técnicas especializadas. Lograr este resultado requiere la aplicación de fuerzas externas o el uso de solventes adecuados para debilitar las interacciones entre las capas, lo que permite obtener láminas delgadas con propiedades únicas en el plano bidimensional.

Los materiales bidimensionales exfoliados de sólidos de VdW han atraído mucha atención debido a su rica variedad de propiedades y su potencial en aplicaciones en dispositivos electrónicos y optoelectrónicos. Un ejemplo destacado es el grafeno, un material compuesto por una sola capa de átomos de carbono dispuestos en una estructura hexagonal. Descubierta en 2004 por Andre Geim y Konstantin Novoselov, el grafeno ha revolucionado la ciencia de materiales debido a su asombrosa conductividad eléctrica y térmica, así como su resistencia y flexibilidad. La obtención de estos resultados le valió a Geim y Novoselov el premio Nobel de Física en el año 2010 [13].

Desde el logro pionero de aislar el grafeno a partir de la exfoliación del grafito, han aparecido en la literatura una gran cantidad de métodos de síntesis y caracterización de nuevos materiales bidimensionales de sólidos de VdW [14]. Un hito importante se alcanzó en 2009 con el aislamiento del nitruro de boro hexagonal (h-BN) [15], un aislante con band gap de alrededor de  $6\text{eV}$ . Posteriormente, en los años subsiguientes, se logró la síntesis de los primeros dicalcogenuros de metales de transición (TMDCs) [16], que son compuestos con la estructura  $MX_2$ , donde  $M$  representa un metal de transición y  $X$  es un átomo de calcógeno (sulfuro, selenio o telurio). Entre los ejemplos de TMDCs se destacan  $MoS_2$ ,  $WS_2$ ,  $MoSe_2$ ,  $WSe_2$ ,  $TiSe_2$ , entre otros. En términos generales, la obtención de estos TMDCs bidimensionales se logra mediante técnicas como la deposición química en fase de vapor (CVD), la exfoliación mecánica y la exfoliación en fase líquida.

Adicionalmente, desde el hallazgo del grafeno, los materiales en láminas con estructura bidimensional han experimentado un desarrollo de investigación significativo [17] [18] [19]. La emergencia de nuevos materiales bidimensionales, distintos al grafeno, ha resaltado sus notables aplicaciones potenciales en diversas tecnologías. Estos avances no solo se limitan a descubrimientos en la ciencia fundamental, sino que también se extienden a campos como sensores, LED, FET, física básica y aplicada, catálisis, biomedicina y ciencias ambientales [20] [21] [22]. La necesidad de lograr un rendimiento superior y un menor consumo de energía en los sistemas electrónicos es el principal impulsor de la industria electrónica en su búsqueda de arquitecturas de dispositivos basadas en estos materiales bidimensionales innovadores.

La continua exploración de materiales bidimensionales y su investigación en el ámbito de la física de materiales promete brindar nuevas perspectivas y oportunidades para desarrollar dispositivos innovadores y avanzados en el futuro. La comprensión de las propiedades y comportamientos de estos materiales es esencial para aprovechar al máximo su potencial y continuar revolucionando la tecnología y la ciencia de materiales.

### 1.3.2. Diseleniuro de Titanio

El diseleniuro de titanio ( $TiSe_2$ ) es un ejemplo interesante de los materiales bidimensionales conocidos como TMDCs. Como se explicó anteriormente, estos materiales son compuestos binarios que constan de un metal de transición y un elemento del grupo VI de la tabla periódica (selenio en el caso del diseleniuro de titanio).

El  $TiSe_2$  se caracteriza por su estructura cristalina en capas, donde las capas repetitivas de átomos perpendiculares a la capa compacta forman la secuencia  $Se - Ti - Se...Se - Ti - Se...Se - Ti - Se$ , con interacciones débiles de Van der Waals entre los átomos de selenio en capas adyacentes. En la Figura 1.2, se presentan imágenes que ilustran este material, incluyendo una fotografía macroscópica, una imagen obtenida mediante microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), y una simulación que representa la estructura cristalina del  $TiSe_2$ .

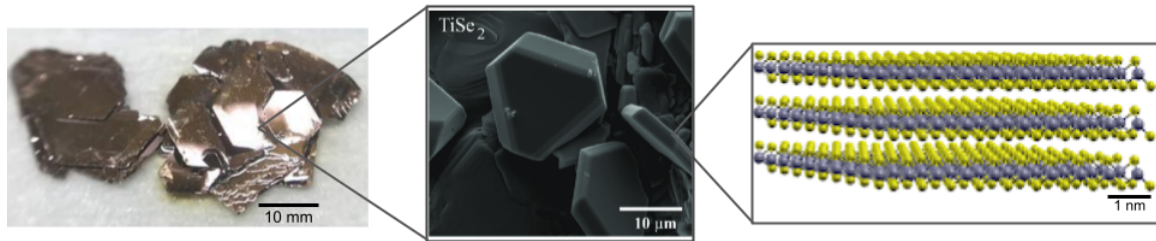


Figura 1.2: Cristales de  $TiSe_2$ . Fotografía macroscópica, imagen SEM y estructura cristalina. En el esquema se representan los átomos de Selenio como esferas amarillas, y a los de Titanio con esferas grises.

Las láminas bidimensionales de este material se obtuvieron inicialmente a partir de cristales de  $Cu_xTiSe_2$  mediante el método convencional de transporte de vapor de yodo [23]. En el caso de que  $x \neq 0$ , el cristal está dopado con átomos de cobre ( $Cu$ ) que se encuentran intercalados entre las láminas de  $TiSe_2$ .

Este material ha captado una atención considerable debido a sus notables propiedades, lo que lo posiciona en la mira de campos como la electrónica y la nanotecnología. Se ha examinado exhaustivamente por su relevancia como semiconductor bidimensional e incluso presenta propiedades superconductoras a bajas temperaturas. Investigaciones experimentales han confirmado que la propiedad superconductora mejora cuando el material es dopado con  $Cu$  [24]. Sin embargo, la exfoliación de este material resulta un desafío, siendo el crecimiento epitaxial el método de síntesis preferido [25].

Por otra parte, diversos estudios teóricos se han enfocado en explorar las propiedades notables de los TMDCs puros y de aquellos intercalados con metales, incluido el  $TiSe_2$ .

---

Entre ellos, los trabajos de Ghafari et al. [26], Tong et al. [27], Shkvarin et al. [28] y Kasai et al. [29] se destacan por sus resultados significativos.

## Capítulo 2

# Motivaciones y objetivos del trabajo

El campo de los materiales bidimensionales ha experimentado un impacto significativo en el ámbito científico, estableciéndose como una nueva área de investigación dentro de la ciencia de materiales. Este interés se debe a las propiedades físicas excepcionales que se han predicho teóricamente y validado experimentalmente en el grafeno y otros cristales bidimensionales como el diseleniuro de titanio. A lo largo de la última década, se han llevado a cabo una cantidad considerable de estudios en este campo, los cuales han conducido a importantes avances tecnológicos en diversas áreas de la ciencia y la tecnología. Sin embargo, la obtención de láminas únicas de cristales bidimensionales sigue siendo un desafío importante en la mayoría de los casos.

Recientemente, Rosa et al. [2] llevó a cabo una exfoliación exitosa de  $TiSe_2$  utilizando hidracina ( $N_2H_4$ ) como solvente (Fig. 2.1). Este importante logro experimental motiva aún más el estudio de este material y resalta la necesidad de realizar una descripción teórica y computacional más detallada del proceso. En particular, el uso de cálculos de DFT se presenta como una herramienta adecuada para comprender y caracterizar las propiedades estructurales y electrónicas del  $TiSe_2$  exfoliado.

El objetivo principal de este trabajo final fue desarrollar una descripción teórica y computacional exhaustiva sobre la exfoliación de  $TiSe_2$  utilizando cálculos de DFT. Mediante estas simulaciones, se buscó obtener información precisa sobre las interacciones entre las moléculas de  $N_2H_4$  y las capas de  $TiSe_2$  con y sin la presencia de cobre, así como comprender los mecanismos subyacentes y las fuerzas impulsoras que permiten la exfoliación.

Por lo tanto, se planificó el estudio teórico-computacional de materiales descritos en literatura como sólidos de VdW. Se buscó a partir de primeros principios analizar las propiedades eléctricas y estructurales de dicho materiales, para correlacionar sus características a nivel atómico con las presentadas a nivel macroscópico.

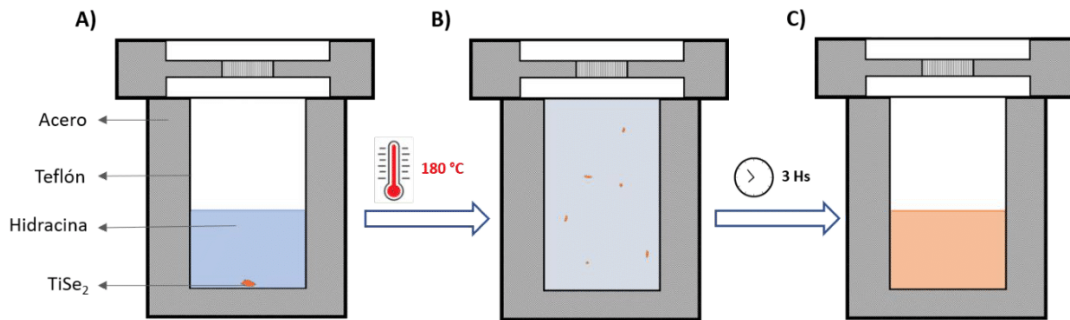


Figura 2.1: (A) Esquema del reactor utilizado por Rosa et al. [2] para la síntesis solvotérmica de láminas de  $TiSe_2$ . (B) Interacción entre la hidracina y los átomos de selenio aumenta acelerando así el proceso de exfoliación. (C) Después de tres horas, las láminas de  $TiSe_2$  están dispersas en la hidracina y se obtiene una solución rojiza casi uniforme.

## 2.1. Objetivos específicos

Durante el desarrollo de esta investigación, se llevaron a cabo los siguientes objetivos específicos:

- Simulación de cristales de  $TiSe_2$  y  $Cu_xTiSe_2$  utilizando cálculos de DFT para la investigación y posterior análisis de sus propiedades estructurales y electrónicas. Se contrastaron estos resultados con valores ya reportados en bibliografía [1]. Se realizaron además simulaciones con diferentes concentraciones de  $Cu$  en los cristales  $Cu_xTiSe_2$  para comprender cómo esta variación afecta dichas propiedades.
- Estudio de la influencia de la concentración de cobre en la energía de adhesión interlaminar del  $Cu_xTiSe_2$ . Este análisis se llevó a cabo con el objetivo de proporcionar una interpretación más clara de los resultados experimentales obtenidos previamente. Se buscó comprender cómo la presencia de cobre afecta la adhesión entre las capas del material y cómo esto se refleja en la estabilidad y propiedades estructurales del  $Cu_xTiSe_2$ .
- Análisis del efecto de la adición de moléculas de hidracina ( $N_2H_4$ ) en estos cristales. Se analizó cómo la presencia de  $N_2H_4$  afecta la separación de las láminas en los cristales de  $TiSe_2$  y  $Cu_xTiSe_2$ . Este estudio permitió comprender los mecanismos subyacentes y evaluar la viabilidad de utilizar  $N_2H_4$  como agente exfoliante para obtener láminas más delgadas de estos materiales.
- Evaluación de la energía de activación para la difusión de un átomo de  $Cu$  sobre la

superficie de  $TiSe_2$ . Este análisis permite estudiar la posibilidad de nucleación del dopante adsorbido.

- Análisis detallado de la diferencia de densidad de carga en los sistemas estudiados. Se investigó cómo la incorporación de cobre y la presencia de  $N_2H_4$  afectan la distribución de carga en los cristales de  $TiSe_2$  y  $Cu_xTiSe_2$ . Este análisis proporcionó información valiosa sobre las propiedades electrónicas y las interacciones en estos sistemas.

Con estos objetivos específicos, se logró avanzar en el conocimiento y la comprensión de la exfoliación de los materiales de interés y sus propiedades estructurales y electrónicas. Estas investigaciones sentaron las bases para futuros desarrollo en el campo de los materiales bidimensionales y su aplicación en diversas áreas científicas y tecnológicas.



# Capítulo 3

## Metodología

### 3.1. Programa Quantum ESPRESSO

En los últimos años, el desarrollo de códigos teóricos eficaces y el aumento en la potencia computacional han hecho que la aplicación del DFT sea una área de creciente importancia en la ciencia de los materiales. Estos métodos teóricos han demostrado su capacidad para predecir propiedades de materiales con gran exactitud, permitiendo explicar la naturaleza del enlace entre átomos y obtener propiedades importantes, como posiciones atómicas, superficies de energía potencial, frecuencias de vibración y barreras energéticas, entre otras.

Para llevar a cabo simulaciones y obtener resultados precisos, los métodos teóricos deben ser implementados en programas de computadora. Existen varias herramientas computacionales basadas en DFT que se utilizan para la simulación de propiedades químicas y físicas de diferentes materiales.

En este trabajo, hemos empleado el paquete de programas Quantum ESPRESSO (QE), el cual es un software de código abierto ampliamente utilizado para realizar cálculos de estructura electrónica y modelado de materiales a nanoescala. QE se basa en la teoría del funcional de la densidad electrónica, empleando ondas planas y pseudopotenciales para realizar los cálculos.

Es importante destacar que el software QE está diseñado especialmente para trabajar con sistemas periódicos, como sólidos cristalinos, utilizando el esquema de celda repetida y ondas planas. Si bien QE es versátil y también se puede aplicar a superficies o moléculas, su optimización se centra en materiales periódicos.

El software QE se ha desarrollado en los lenguajes de programación Fortran y C++. A través de scripts desarrollados en bash, ofrece la capacidad de modelar una amplia gama de propiedades de materiales a partir de sus componentes atómicos. Uno de los aspectos destacados de QE es que su código fuente está libremente disponible, lo que facilita su uso y adaptación para diferentes propósitos [30].

Para utilizar correctamente Quantum ESPRESSO, es necesario definir varios aspectos fundamentales del sistema en estudio:

- La estructura cristalina del sólido o molécula, que incluye los parámetros de red y las posiciones atómicas dentro de la celda unitaria <sup>1</sup>.
- Es importante seleccionar pseudopotenciales adecuados para los elementos presentes en el sistema. Estos son una aproximación que reduce la cantidad de electrones a considerar, lo que resulta en cálculos más eficientes.
- Se debe elegir el funcional de correlación e intercambio que se utilizará en el cálculo de la energía. Esto determinará cómo se describen las interacciones electrón-electrón en el sistema.
- El mallado del espacio recíproco, representado por *KPOINTS*, que indica la cantidad de puntos de la zona de Brillouin en cada dirección recíproca.
- Las energías de corte ( $E_{cut}$ ) para la expansión de los estados de Kohn-Sham y la densidad electrónica ( $E_\rho$ ). Estos valores afectan la precisión de los resultados y la eficiencia computacional.
- El método de integración de la densidad electrónica (smearing) y el ensanchamiento energético de los estados (degauss).
- La cantidad de Orbitales de Kohn-Sham (nbnd) calculados en cada punto k de la zona de Brillouin.

La obtención de cálculos precisos y resultados fiables en nuestras simulaciones requiere un ajuste meticuloso tanto de los parámetros como de las configuraciones empleadas. En las secciones subsiguientes, se detallarán algunos de estos aspectos clave. Es fundamental lograr un balance adecuado entre precisión y tiempo de cálculo, permitiendo obtener información valiosa sin comprometer la eficiencia computacional del proceso.

### 3.1.1. Modelos Periódicos

Una de las características más importantes de los sólidos cristalinos es su estructura periódica, que se basa en la repetición ordenada de átomos o moléculas en las tres dimensiones. La estructura periódica confiere al sólido propiedades particulares que lo distinguen de otros tipos de materiales.

---

<sup>1</sup>La celda unitaria es la unidad de repetición más simple de un sólido cristalino

En el estudio de los sólidos cristalinos, resulta conveniente utilizar modelos que empleen condiciones periódicas de contorno. Esto se debe a que las ecuaciones de Hartree-Fock y Kohn-Sham, que se utilizan para resolver los problemas de los electrones en los sólidos, sólo necesitan ser resueltas para los átomos de la celda unidad. Es decir, una porción mínima del sólido que, al repetirse en el espacio, genera todo el cristal. Al utilizar condiciones periódicas de contorno, la función de onda que describe una celda ubicada en un punto determinado no se modifica al trasladarla a un punto equivalente.

El material estudiado en el presente trabajo puede representarse mediante modelos periódicos ya que el  $TiSe_2$  es un cristal 2D con una celda unidad con estructura hexagonal.

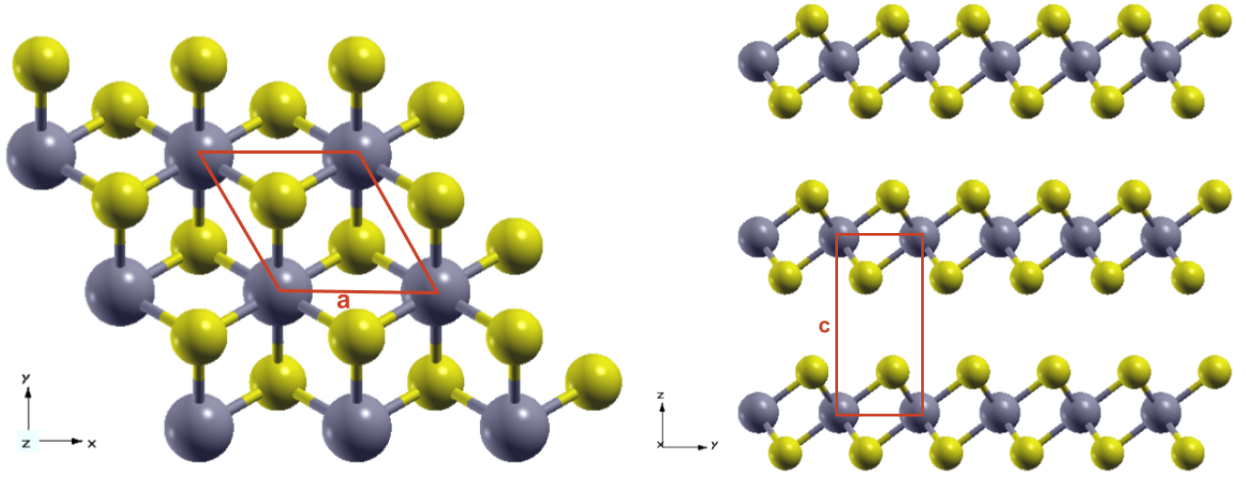


Figura 3.1: Estructura cristalina de  $TiSe_2$ . Las esferas grises representan los átomos de titanio, mientras que las esferas amarillas corresponden a los átomos de selenio. Las líneas rojas en la figura denotan la celda unitaria hexagonal, donde se destacan los parámetros de celda “a” y “c”, los cuales son esenciales para definir completamente la configuración geométrica de la estructura.

Un sólido perfecto, que no tiene vacancias, impurezas o deformaciones locales, está compuesto por un arreglo completamente periódico de átomos. Sin embargo, en la realidad, muchos sólidos presentan defectos, tales como vacancias (áreas donde falta un átomo), impurezas (átomos adicionales de otros elementos incorporados) o deformaciones locales.

Para estudiar estos sistemas con defectos, se utilizan celdas unidad más grandes que contienen los defectos de interés. La inclusión de defectos en una celda unidad más grande permite estudiar su influencia en las propiedades del material, como su estabilidad, conductividad y reactividad. Además, el empleo de celdas más grandes ayuda a evitar problemas de autointeracción entre los defectos, permitiendo emular sus efectos aislados en el sólido. Estos

enfoques computacionales permiten simular sólidos reales con gran precisión y estudiar cómo los defectos afectan sus propiedades macroscópicas.

La presencia de superficies también es un aspecto relevante en la caracterización de sólidos, ya que las propiedades electrónicas y estructurales pueden diferir significativamente en comparación con el interior del material.

Al estudiar superficies sólidas, se utilizan celdas unidad que dejan vacío en una o más direcciones, permitiendo modelar solo una parte de la estructura en estudio. Esta técnica permite estudiar las propiedades superficiales y la interacción con el ambiente circundante. Además, en el caso de interfaces entre distintos materiales, se emplean celdas unidad más grandes que contienen ambos materiales en contacto, permitiendo investigar las interacciones entre ellos y las posibles propiedades emergentes en la interfaz. La consideración cuidadosa de defectos, superficies e interfaces es esencial para comprender y diseñar materiales con propiedades específicas y funcionalidades adaptadas a aplicaciones prácticas.

Cabe recordar que el aumento en el tamaño de la celda unidad en una o más de sus direcciones aumenta directamente el costo computacional del cálculo. Llegando incluso a ser prohibitivo en algunos casos. Por lo tanto la definición de estas nuevas celdas requiere constantemente una situación de compromiso entre representatividad del sistema real y tiempo/recursos empleado en el estudio.

En cualquiera de los casos, el arreglo periódico se reproduce con la base del sólido, encerrada en la celda unidad, y los vectores de red  $\mathbf{a}_j$ , mediante la repetición de la base del sólido en cada posición  $\mathbf{R}_j = \sum_j n_j \mathbf{a}_j$  con  $n_j \in \mathbb{Z}$ . En este contexto, el hamiltoniano  $\hat{H}$  y el operador de traslación  $\hat{T}_{\mathbf{R}_j}$  conmutan entre sí debido a la periodicidad del sistema. Como resultado, los estados están caracterizados por números cuánticos asociados a la periodicidad del sistema, siendo uno de estos el número de onda  $k$ . Dentro del método de Kohn-Sham, los estados del sólido son funciones de Bloch<sup>2</sup> caracterizadas por su número de onda  $k$  y su índice de banda  $\zeta$ . De este modo, los orbitales de Kohn-Sham son estados de Bloch y pueden expresarse de la siguiente manera [4]:

$$\Psi_{\zeta, \mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} U_{\zeta}(\mathbf{r}), \quad U_{\zeta}(\mathbf{r}) = U_{\zeta}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_j) \quad (3.1)$$

Donde  $\mathbf{k}$  es el número de onda perteneciente a la primera Zona de Brillouin<sup>3</sup>, y  $U_{\zeta}(\mathbf{r})$

<sup>2</sup>El teorema de Bloch, que es un tema central en la física del estado sólido, describe el movimiento de los electrones en un sólido. Para obtener más información sobre este tema, se puede consultar la referencia [31].

<sup>3</sup>El espacio recíproco es un espacio alternativo al espacio real de la red de Bravais, muy práctico para el estudio de sólidos en sistemas periódicos ya que se simplifica la evaluación de diversas expresiones. Para lograr pasar del espacio real al espacio recíproco se aplica la transformación de Fourier lográndose definir

es la componente periódica de los orbitales de Kohn-Sham (OKS). Generalmente, es conveniente expandir los OKS en la base de ondas planas para facilitar los cálculos numéricos de estructura electrónica. La precisión de estos cálculos está relacionada con el aumento de la base de ondas planas.

## Ondas Planas

Las ondas planas son aquellas que se propagan en una sola dirección a lo largo del espacio. Si la onda se propaga en una dirección única, sus frentes de onda son planos y paralelos.

En el contexto de sólidos cristalinos, podemos expresar los potenciales de interacción en términos de ondas planas. Esta deducción se basa en el teorema de Bloch, que nos dice que la función de onda electrónica de un sistema periódico se puede descomponer en una suma de ondas planas [31]. En esta suma, cada vector de onda, denotado como “ $k$ ”, corresponde a un punto específico dentro de la primera zona de Brillouin del espacio recíproco. Este enfoque nos permite obtener una base finita y manejable computacionalmente.

Al expandir los OKS utilizando ondas planas en la ecuación 3.1, se obtiene:

$$U_{\zeta}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\zeta, \mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \rightarrow \Psi_{\zeta, \mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\zeta, \mathbf{k} + \mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} \quad (3.2)$$

donde  $\mathbf{G}$  es un vector de la red recíproca del sólido. Como se ha mostrado previamente, la suma de los módulos de los OKS brinda la densidad electrónica, la cual es esencial para obtener la energía total del sistema.

La precisión de la densidad electrónica y, por lo tanto, la energía total del sistema, está relacionada con la cantidad de ondas planas utilizadas en la expansión 3.2. Este compromiso entre el costo computacional y la precisión de la densidad y la energía se cuantifica mediante el parámetro de calibración conocido como energía de corte ( $E_{cut}$ ).

La energía de corte ( $E_{cut}$ ) define el límite de la expansión de las ondas planas y se expresa como[32]:

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} |\mathbf{G}|^2 \leq E_{cut} \quad (3.3)$$

donde  $E_{cut}$  es uno de los parámetros de calibración más importante del cálculo DFT.

---

una celda primitiva en el espacio recíproco. Debido a que esta celda tiene muchas propiedades especiales, se la nombra **zona de Brillouin** y es la celda de Wigner-Seitz de la red recíproca.

## Pseudopotenciales

La implementación de una base de ondas planas conlleva una desventaja cuando se desea representar las funciones de onda de electrones próximos al núcleo atómico. Esto se debe a que se necesitarían un número considerablemente alto de ondas planas para capturar las rápidas oscilaciones en esta zona. Para solucionar este problema se recurre a la aproximación de pseudopotenciales, lo que permite reducir el tiempo de cálculo simplificando el sistema de estudio sin afectar las propiedades físicas y químicas observadas.

La base de esta aproximación radica en el hecho de que las propiedades de los materiales está principalmente definida por la interacción de los electrones de valencia. Los electrones de valencia son los electrones más externos del átomo y son los que interactúan con los átomos vecinos, mientras que los electrones de la capa interna o de coraza son los más cercanos al núcleo y no desempeñan un papel significativo en las propiedades de enlace y conducción eléctrica. El objetivo principal es crear pseudofunciones que sean precisas y al mismo tiempo “suaves” [4]. La aproximación de pseudopotenciales se basa en dos ideas principales:

1. Reemplazar el efecto del núcleo más los electrones de coraza por un potencial promedio que considere a ambos.
2. Dada la ausencia de los electrones internos la función de onda de los electrones de valencia se vuelve más simple en las zonas cercanas al núcleo.

El primer punto reduce la cantidad de electrones a calcular, mientras que el segundo simplifica el cálculo de los mismos. La calidad de esta aproximación va a depender principalmente de qué tan similares son los electrones de valencia en estos pseudoátomos en comparación con el caso de los átomos donde se consideren todos los electrones. Esta comparación se realiza con un radio de corte ( $r_c$ ) a partir del cual se exige que ambas funciones de onda sean completamente equivalentes para el caso del átomo en el vacío (Figura 3.2). Pseudopotenciales con un menor radio de corte serán más precisos pero más costosos computacionalmente y viceversa.

La concepción inicial de los pseudopotenciales fue introducida por Phillips y Kleinman [33], y desde entonces ha habido un continuo desarrollo de diferentes variantes para mejorar su eficacia y adecuación a diversos métodos teóricos. Entre los tipos más conocidos se encuentran los Non-Conserving Pseudopotentials [34, 35, 36], Ultra-soft Pseudopotentials (USPP) [37, 38] y Projector Augmented Wave (PAW) [39, 40]. La generación de pseudopotenciales implica la resolución *ab initio* de la ecuación de Schrödinger para átomos o iones en el contexto en que serán utilizados. En un radio de corte específico que define la región de coraza, los orbitales

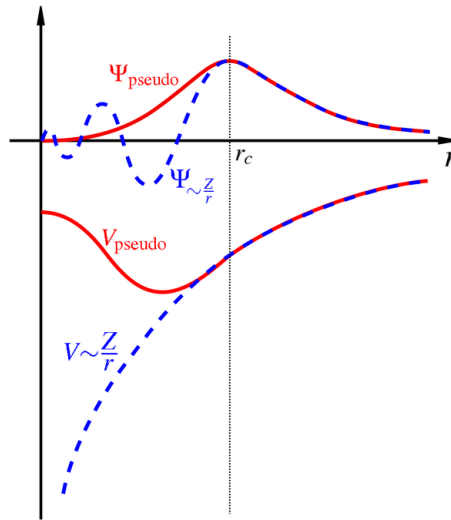


Figura 3.2: Representación de la sustitución de la función de onda y el potencial mediante una pseudofunción de onda y un pseudopotencial.

de valencia son sustituidos por pseudo-orbitales o pseudofunciones de onda sin-nodos. Fuera de este radio, estas funciones se comportan como las obtenidas si se considerara el sistema sin aproximar. La obtención de pseudopotenciales implica la inversión de la ecuación esférica de Schrödinger para las pseudo-funciones de onda, generando un pseudopotencial para cada número cuántico esférico, que posteriormente puede ser combinado en un único potencial utilizando operadores de proyección.

Los métodos USPP y PAW permiten una significativa reducción en la cantidad de ondas planas necesarias por átomo, especialmente en metales de transición.

## 3.2. Recursos computacionales

Los cálculos realizados en este trabajo se llevaron a cabo utilizando los recursos del “Centro de Cómputo de Alto Rendimiento (CCAD)” de la Universidad Nacional de Córdoba. El CCAD cuenta con una infraestructura tecnológica que proporciona capacidades de cómputo avanzadas. En particular, cuenta con los siguientes clústeres y recursos:

- Cluster Serafín: Este clúster consta de 60 nodos de cómputo equipados con procesadores AMD EPYC 7532. Estos nodos ofrecen una combinación de alto rendimiento y eficiencia energética, lo que los hace ideales para realizar cálculos intensivos en grandes volúmenes de datos.

- Cluster Eulogia: Este clúster consta de 32 nodos de cómputo equipados con procesadores Xeon Phi 7210 de 64 núcleos cada uno. La potencia de cómputo de estos nodos permite realizar cálculos intensivos en paralelo de manera eficiente.
- Cluster Mulatona: Este clúster se compone de 7 nodos, cada uno equipado con 2 procesadores Intel Xeon E5-2683v4 de 32 núcleos cada uno. Estos nodos ofrecen una capacidad de cómputo robusta y versátil para realizar una amplia gama de cálculos científicos.

Cada uno de los clústeres mencionados cuenta con una interconexión de baja latencia basada en la tecnología InfiniBand. Esto permite una comunicación rápida y eficiente entre los nodos, lo que es fundamental para realizar cálculos en paralelo y distribuidos.

Además de los recursos de cómputo, el CCAD dispone de servidores de almacenamiento de datos que permiten gestionar y acceder a grandes volúmenes de información de manera eficiente. Asimismo, el personal técnico del CCAD proporciona asistencia y soporte especializado para garantizar el correcto funcionamiento de los recursos y el desarrollo de los cálculos.

En este trabajo, se hizo uso principalmente de los clústeres Eulogia y Serafín debido a sus capacidades de cómputo adecuadas para las tareas requeridas.

Adicionalmente, se utilizó un ordenador personal con 2 nodos y un procesador Intel® Core™ i3-4005U para realizar el análisis de datos utilizando programas específicos, como:

- XCrySDen: Se utilizó este programa para la visualización de estructuras cristalinas y moleculares. XCrySDen permite la visualización interactiva de isosuperficies y contornos, superponiéndolos a las estructuras cristalinas, así como la rotación y manipulación de las mismas.
- QtiPlot: Se empleó esta aplicación científica multiplataforma para el análisis y la visualización de datos. QtiPlot ofrece una amplia gama de herramientas y funciones para el procesamiento y la representación gráfica de datos científicos.

El uso de estos programas permitió analizar y visualizar los resultados obtenidos de manera eficiente y efectiva en el ordenador personal mencionado.

### 3.3. Característica de cálculos

En esta sección, se describen los diferentes tipos de cálculos realizados y los parámetros utilizados en los mismos. Los cálculos se llevaron a cabo utilizando el paquete de software



Quantum ESPRESSO y se utilizaron los recursos computacionales mencionados anteriormente.

### 3.3.1. Tipos de cálculos

Se llevaron a cabo diversos tipos de cálculos con el objetivo de investigar las propiedades y el comportamiento de los sólidos de Van der Waals estudiados. A continuación, se describen en detalle los tipos de cálculos realizados:

#### **Cálculos de campo autoconsistente (SCF del inglés Self Consistent Field)**

El cálculo SCF es la operación básica en cualquier código de la DFT. Consiste en minimizar la energía del sistema con respecto a los orbitales de Kohn-Sham para una geometría fija. Tal como se describe en el diagrama de la Figura 1.1, presentado en la Sección 1.2.2, estos cálculos conducen a la obtención de la densidad electrónica.

Los mismos, permitieron obtener información detallada sobre las bandas de energía y la estructura electrónica del material estudiado. Asimismo, el posterior procesamiento de estos resultados posibilita la obtención de otras propiedades detalladas en secciones posteriores, como las cargas de Bader, la diferencia de densidad de carga, entre otras.

#### **Cálculos de relajación estructural de posiciones atómicas (relax) y parámetros de celda (vc-relax)**

Este cálculo consiste en una relajación de geometría que se compone simplemente de una serie de cálculos de SCF, donde las fuerzas y tensiones se calculan (después del SCF) en cada iteración de relajación de geometría, para que las coordenadas iónicas (en relax y vc-relax) y los parámetros de celda (solamente en vc-relax) se muevan para minimizar la energía con respecto a la geometría, el diagrama de flujo correspondiente a este proceso se puede ver en la Figura 3.3. Es decir, estos cálculos se utilizaron para optimizar las posiciones atómicas y los parámetros de celda con el fin de obtener la configuración más estable y de menor energía del material, siempre bajo la suposición de temperatura nula ( $T = 0K$ ), lo que conduce a un sistema bajo presión nula ( $P=0$ ). Mediante la relajación de las posiciones atómicas, se logró una distribución equilibrada de los átomos en el sistema, mientras que la relajación de los parámetros de celda permitió ajustar las dimensiones y la forma de la celda unitaria.

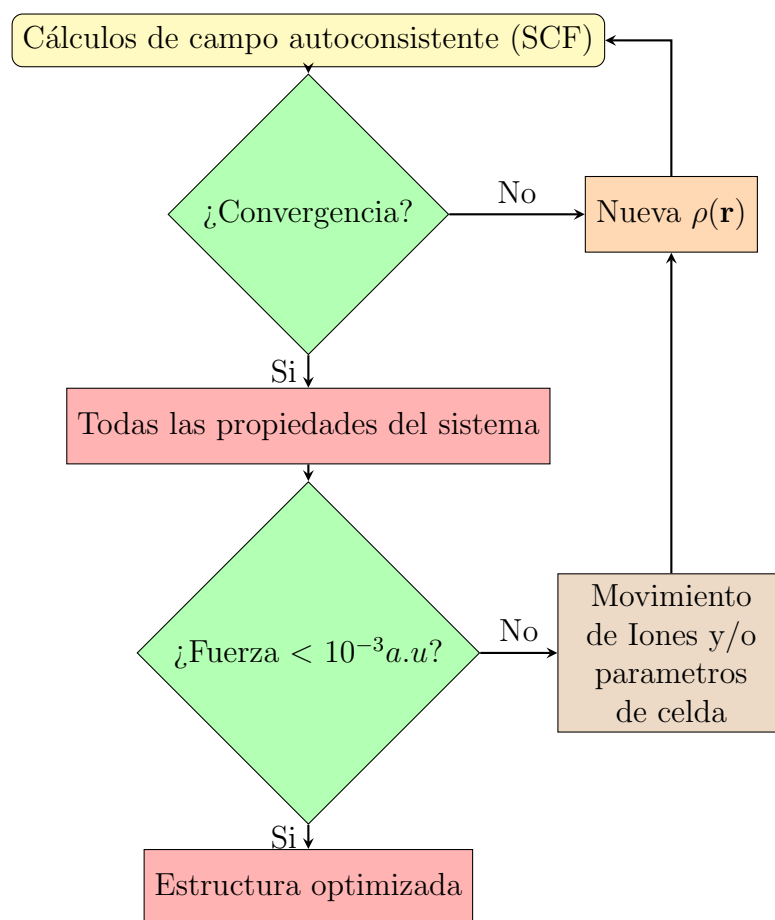


Figura 3.3: Diagrama de flujo para la relajación de geometría, donde se utiliza la abreviatura  $a.u \equiv Ry/Bohr$

### Cálculos de barreras de energía potencial usando el Método de la Banda Elástica (NEB por su sigla en inglés)

El método de la banda elástica (NEB) es una poderosa herramienta de simulación utilizada para encontrar el camino de mínima energía (Minimum Energy Path, MEP) en reacciones y procesos de difusión en materiales. Es especialmente útil para investigar transiciones entre estados de equilibrio, permitiendo determinar las rutas preferenciales de reacción y difusión en el sistema estudiado.

El cálculo de NEB consta de varias etapas fundamentales. En primer lugar, se lleva a cabo la optimización de la geometría tanto para los estados iniciales (reactivos) como para los estados finales (productos), con el objetivo de minimizar su energía y obtener una base estable para los cálculos subsiguientes.

A continuación, se crea una aproximación del camino de reacción mediante la construc-

ción de un conjunto de imágenes intermedias entre los estados iniciales y finales. Esta aproximación se logra mediante una interpolación lineal entre las geometrías de los reactivos y productos, lo que nos proporciona un conjunto de puntos en el espacio de configuración que representan el camino de mínima energía a explorar.

En el caso de reacciones o procesos más complejos, se puede introducir un sistema intermedio adicional. En este escenario, la interpolación se realiza primero entre el estado inicial y el sistema intermedio, y luego entre el sistema intermedio y el estado final.

El siguiente paso consiste en encontrar la ruta de reacción óptima realizando una optimización simultánea de todas las imágenes intermedias. Es importante mencionar que las imágenes de NEB no son independientes entre sí. En cada iteración, se eliminan las fuerzas paralelas al camino de reacción y se introduce una fuerza de resorte que mantiene cada imagen equidistante de sus imágenes vecinas. Esto evita que las imágenes se deslicen hacia los estados iniciales o finales, asegurando una distribución uniforme a lo largo de la ruta de reacción.

Entre las ventajas fundamentales del método NEB, se destacan:

- Convergencia al camino de mínima energía, lo que garantiza resultados fiables y consistentes.
- La necesidad de conocer únicamente la energía de interacción y los gradientes de potencial respecto a las coordenadas, lo que lo hace computacionalmente eficiente.
- Garantiza la continuidad del camino, lo que es esencial para describir de manera precisa las transiciones entre estados.

No obstante, es importante tener en cuenta que los cálculos de NEB son complejos y requieren un cuidado extremo para configurarlos correctamente. Además, dado que cada geometría del camino de transición requiere un procesador, es necesario realizar cálculos en paralelo, lo que determinará la calidad y cantidad de geometrías intermedias calculadas. Dependiendo del tamaño del sistema y del número de imágenes, el proceso de convergencia puede requerir cientos de iteraciones, dependiendo del número de átomos y de imágenes [41].

Para profundizar en este análisis, se puede examinar la frecuencia del proceso de salto de A(reactivo) a B(producto). La teoría del estado de transición proporciona la tasa de salto del estado A al estado B como se muestra en la siguiente ecuación:

$$k_{A \rightarrow B} = \nu \exp \left( -\frac{\Delta E}{k_B T} \right) \quad (3.4)$$

Donde  $\nu$  representa la frecuencia vibratoria del átomo en el mínimo potencial. En este contexto, es común utilizar una estimación simple de  $\nu \approx 10^{12} - 10^{13} s^{-1}$ , ya que una vibración atómica típica tiene un período de 0,1 a 1ps, lo que equivale a  $10^{12}$  a  $10^{13}$  vibraciones por segundo. Además, utilizando una temperatura ambiente estándar de  $T = 298K$  se obtiene  $k_B.T = 0,025eV$ , donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann. Finalmente,  $\Delta E$  representa la diferencia de energía entre el mínimo de energía y el estado de transición, que es la energía de activación del proceso. De esta forma obteniendo  $\Delta E$  se puede calcular la frecuencia de un proceso. Este valor puede servir para comparar probabilidades relativas entre eventos y además se puede usar como valor de entrada para alimentar métodos computacionales de mayor escala manteniendo una buena precisión, como por ejemplo Monte Carlo cinético [32].

### Cálculos de análisis de la carga de Bader

El análisis de Bader desempeña un papel fundamental en la comprensión de la distribución de electrones en un sistema, lo que a su vez nos permite realizar un estudio detallado de las interacciones y enlaces entre átomos. Para ilustrar la utilidad de los cálculos de Bader, consideremos ejemplos específicos.

Uno de estos ejemplos es la molécula de agua ( $H_2O$ ), donde los resultados muestran los átomos de hidrógeno ( $H$ ) pierden parte de sus electrones, quedando con una carga aproximada de  $0,37e$ , mientras que el átomo de oxígeno ( $O$ ) experimenta un aumento de su carga total de en  $1,25e$ . Este fenómeno sugiere la formación de dos enlaces covalentes polares. Otro ejemplo de fácil interpretación es la molécula de cloruro de sodio ( $NaCl$ ), donde el átomo de sodio ( $Na$ ) pierde aproximadamente  $0,89e$  de sus  $11e$  totales, mientras que el átomo de cloro ( $Cl$ ) adquiere una carga total de  $17,89e$ , sugiriendo un enlace iónico.

En términos más generales, el análisis de Bader asigna la porción de la densidad de carga total asociada a cada átomo que compone el material, habilitando el estudio de la transferencia de electrones entre ellos. El enfoque de Bader permite identificar regiones de alta densidad electrónica y evaluar la polaridad y las interacciones electrostáticas en el material en estudio. Por ejemplo, los enlaces iónicos están caracterizados por una gran transferencia de carga entre átomos vecinos y una subsecuente atracciones Coulombiana.

Richard Bader, desarrolló una metodología intuitiva para dividir las moléculas en átomos. Su definición de átomo se basa exclusivamente en la densidad de carga electrónica. Para llevar a cabo esta división, Bader utiliza superficies de flujo nulo, que son superficies bidimensionales donde la densidad de carga alcanza un mínimo en la dirección perpendicular a la superficie. En sistemas moleculares, es común que la densidad de carga alcance un mínimo entre los

átomos, lo que proporciona un punto natural para separarlos [42].

Esta definición intuitiva de Bader no solo facilita la visualización de átomos en moléculas, sino que también resulta valiosa para el análisis de la carga. Por ejemplo, la carga contenida dentro del volumen de Bader ofrece una aproximación precisa de la carga electrónica total de un átomo. Además, la distribución de carga puede ser utilizada para determinar momentos multipolares de átomos o moléculas en interacción [42].

En el marco de este estudio, se utilizó un algoritmo eficiente para llevar a cabo el análisis de Bader en una grilla de densidad de carga. El programa es capaz de leer densidades de carga y proporciona la carga total asociada a cada átomo y las superficies de flujo nulo que definen los volúmenes de Bader [42].

### Cálculos de diferencia de densidad de carga (CDD, por sus siglas en inglés)

Otro método generalmente empleado para estudiar la densidad de carga es el análisis de la diferencia de densidad de carga. El mismo se basa en estudiar como varió la densidad de carga final del sistema respecto a la densidad de carga de sus partes constitutivas. Esto se puede expresar con la operación:

$$\Delta\rho = \rho_{AB} - \rho_A - \rho_B \quad (3.5)$$

donde  $\rho_{AB}$  corresponde a la densidad de carga del sistema  $AB$  completo,  $\rho_A$  representa la densidad de carga del sistema A aislado, y  $\rho_B$  refleja la densidad de carga del sistema B aislado. Esta diferencia se puede obtener para cada punto del espacio y de esta forma estudiar como se redistribuye la carga debido a las interacciones entre las partes del sistema.

Para visualizar este resultado se generan isosuperficies que representan regiones donde  $\Delta\rho$  es constante, utilizando diferentes valores umbral conocidos como isovalue. El isovalue se expresa en unidades de  $e/r_B^3$  donde  $r_B$  es el radio de Bohr. Por convención, en el programa XCrySDen, las regiones de acumulación de carga (isovalue > 0) se indican con isosuperficies color rojo, mientras que las regiones de depleción de carga (isovalue < 0) se muestran con isosuperficies color azul. Se debe utilizar el mismo módulo de isovalue para definir las isosuperficies de acumulación (positivo) y depleción (negativo) de modo de observar correctamente la redistribución de carga.

Es importante tener en cuenta que este análisis se realiza dentro del marco del formalismo de pseudo-potenciales. Lo que significa que las variaciones en la carga se limitan exclusivamente a los electrones considerados, en general los electrones de valencia de cada átomo y en algunos casos algunos electrones más internos. Sin embargo, como se describió en la Sección

3.1.1 esto permite describir correctamente los enlaces internos de los sólidos y moléculas.

En la Figura 3.4, se presentan los ejemplos de cálculos de CDD para las moléculas  $H_2O$  y  $NaCl$ , los cuales respaldan y confirman las predicciones realizadas en el análisis de cargas de Bader efectuado en la sección previa. Estos mapas de densidad de carga brindan información crítica para comprender las interacciones atómicas, la naturaleza de los enlaces químicos y las propiedades eléctricas de los materiales [43] [44].

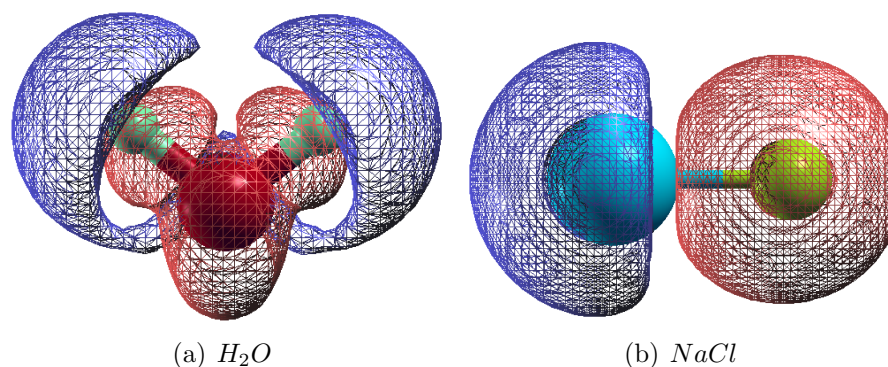


Figura 3.4: Ejemplos de cálculos de CDD para las moléculas  $H_2O$  y  $NaCl$ .

En la molécula de agua ( $H_2O$ ), se observa una acumulación de carga entre los átomos de hidrógeno (en verde claro) y oxígeno (en rojo). Este fenómeno refleja la compartición de electrones en el enlace, que es característico de un enlace covalente, y es fundamental para la formación de una molécula estable.

En contraste, en el cloruro de sodio ( $NaCl$ ) se produce una transferencia completa de electrones entre átomos. En este caso, uno de los átomos (sodio, en celeste) cede electrones, lo que resulta en una depleción de carga, mientras que el otro átomo (cloro, en amarillo) acumula esos electrones, lo que se manifiesta como una acumulación de carga. Este patrón revela la naturaleza iónica del enlace.

### 3.3.2. Parámetros de cálculos

Para llevar a cabo los cálculos mencionados anteriormente, se tuvieron en cuenta una serie de parámetros esenciales que afectan la precisión y la eficiencia computacional de los resultados. A continuación, se describen los parámetros más relevantes:

- **Energías de corte:** En este trabajo se utilizaron dos energías de corte. La primera de ellas, denominada *ecutwfc* ( $E_{cut}$ ), establece el límite en la Ecuación 3.3 para la

expansión de los OKS. La segunda, denominada *ecutrho* ( $E_\rho$ ), establece el límite en la Ecuación 3.3 para la expansión de la densidad electrónica. La relación entre  $E_\rho$  y  $E_{cut}$  depende del pseudopotencial que se haya usado en el cálculo, pero generalmente es  $E_\rho \geq 4 E_{cut}$ .

La primera de ellas, denominada *ecutwfc* ( $E_{cut}$ ), establece el límite en la ecuación 3.3 que rige la expansión de los orbitales de Kohn-Sham.

En consecuencia,  $E_{cut}$  determina la cantidad de ondas planas incluidas en los cálculos, lo que a su vez afecta la precisión en la representación de las funciones de onda. Se llevaron a cabo ajustes cuidadosos de la energía de corte para asegurar un equilibrio óptimo entre la precisión de los resultados y la eficiencia computacional.

- **Puntos k:** En el marco de DFT, el cálculo de propiedades electrónicas y estructurales requiere la integración sobre el espacio recíproco. Los puntos k, o puntos de malla k, desempeñan un papel fundamental en esta integración y determinan la densidad de puntos en el espacio recíproco que se utilizan para muestrear las bandas de energía y otros parámetros del sistema.

La elección adecuada de los puntos k es esencial para obtener resultados precisos y convergentes. Una malla k más densa proporciona una descripción más detallada de las propiedades electrónicas, pero conlleva un aumento en el costo computacional. Por lo tanto, se realizaron estudios de convergencia para asegurar que la selección de puntos k fuera suficiente para alcanzar la precisión requerida en nuestros cálculos.

En la Figura 3.5 se presentan los gráficos de convergencia para los parámetros  $E_{cut}$  y  $E_\rho$  para el sistema  $TiSe_2$ . Se observa cómo la energía total del sistema varía con el valor de estos parámetros, mostrando la convergencia hacia un valor estable a medida que se aumenta la energía de corte.

Para este caso, se consideró que hubo convergencia cuando  $E_{cut}$  cumplió con:

$$\Delta E = |E(E_{cut} + n \times 10Ry) - E(E_{cut})| < 0,01eV/\text{átomo}$$

para  $n = 1, 2$  y  $3$ . Para  $E_\rho$ , se tomó como  $E_\rho = E_c \times 10$  y se verificó que no cambiara al variar en energías próximas más grandes.

Además, en la Figura 3.6, se muestra la convergencia del número de puntos k utilizados en la integración sobre el espacio recíproco. Nuestro enfoque para la convergencia implicó mantener constante la cantidad de puntos  $k$  ( $k(M)$ ) en todas las direcciones ( $M \times M \times M$ ),

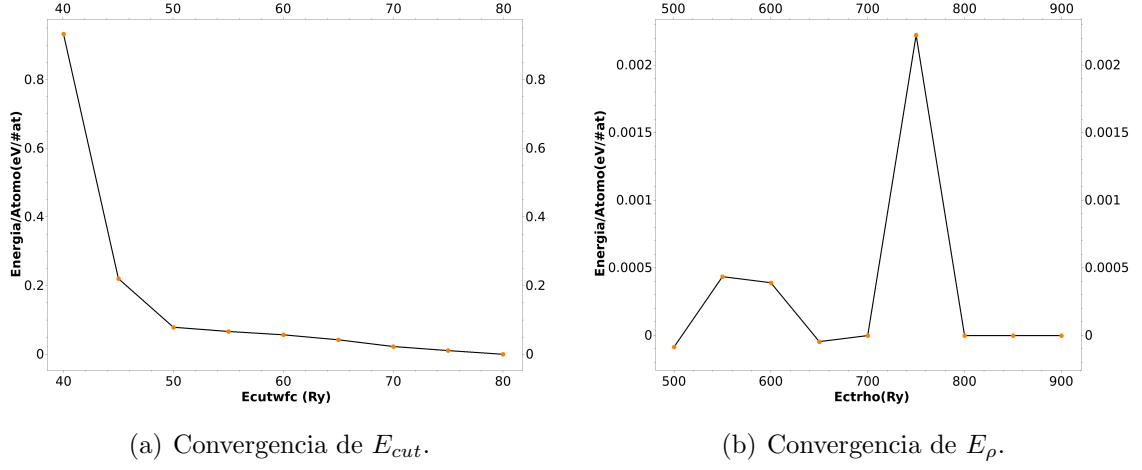


Figura 3.5: Gráficos de convergencia para los parámetros de energías de corte en el sistema  $TiSe_2$ .

mientras teníamos en consideración las energías de corte recomendadas por los pseudopotenciales utilizados. Para evaluar la convergencia, comprobamos si se cumplía la siguiente condición al variar la cantidad  $M$ :

$$\Delta E = |E(M + n) - E(n)| < 0,01 \text{ eV/átomo}$$

para  $n = 1, 2$  y  $3$ .

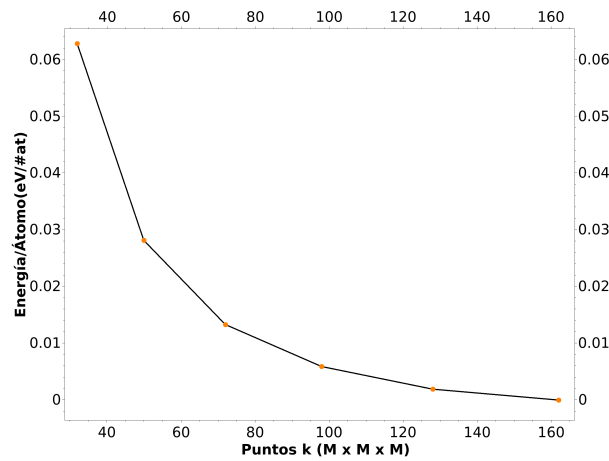


Figura 3.6: Convergencia de la densidad de puntos k para el sistema  $TiSe_2$ .

Estos análisis de convergencia aseguran que los resultados obtenidos sean confiables y



representen de manera precisa las propiedades de los materiales investigados. La selección óptima de los parámetros de cálculo permite reducir los errores numéricos y garantizar que los datos obtenidos sean de alta calidad para su interpretación y análisis en el contexto de este estudio. Si bien se muestra como ejemplo solo el caso del  $TiSe_2$  puro, este análisis se realizó para cada nuevo sistema estudiado.

Es relevante señalar que, además de los parámetros mencionados, también incorporamos un parámetro de cálculo adicional, denominado *vdw\_corr*, que se empleó para corregir las limitaciones de la DFT estándar en la descripción de las fuerzas de dispersión de Van der Waals entre átomos y moléculas. Esto resulta esencial debido a la naturaleza de nuestro sistema, que involucra este tipo interacciones, y garantiza una representación más precisa de estas fuerzas en nuestras simulaciones.

# Capítulo 4

## Resultados y discusiones

En esta sección, se presentan los resultados de los cálculos realizados y se lleva a cabo una discusión detallada sobre los mismos. Antes de profundizar en la presentación de los resultados, es útil familiarizarse con el código de colores utilizado para representar los átomos, el cual se muestra en la Figura 4.1.



Figura 4.1: Código de colores donde Ti representa el titanio, Se selenio, Cu cobre, N nitrógeno y H hidrógeno.

Es importante destacar que, a lo largo de este capítulo, al hacer referencia a sistemas bidimensionales, estamos aludiendo a una capa del material que se expande en el plano  $x - y$ , mientras que en el eje  $z$  se encuentra notablemente distante de las capas adyacentes. Por otro lado, al abordar los mismos sistemas en su forma tridimensional, la distancia entre estas capas adquiere una significativa importancia en la consideración de las propiedades.

Los valores energéticos proporcionados en las siguientes secciones fueron obtenidos a través de la interpretación de los archivos de salida generados por el programa Quantum ESPRESSO. Asimismo, las mediciones de las distancias interatómicas se llevaron a cabo utilizando el software XCrysDen, que posibilita la visualización y análisis de las estructuras cristalinas tanto en los archivos de entrada como en los de salida.

A continuación, se exponen los resultados obtenidos para una variedad de sistemas y se profundiza en la discusión de sus implicaciones. Se realiza un análisis integral que abarca tanto los aspectos energéticos como de las propiedades estructurales y electrónicas observadas en los sistemas bajo estudio.

## 4.1. Sistemas Analizados

Inicialmente, se generaron las tarjetas de entrada necesarias para el software Quantum ESPRESSO para cada una de estas estructuras cristalinas bidimensionales, lo que permitió realizar diversos tipos de cálculos. En primer lugar, los sistemas analizados fueron el  $TiSe_2$  y  $Cu_xTiSe_2$  (como se muestra en la Figura 4.2). Posteriormente, se introdujo una molécula de  $N_2H_4$  sobre estas superficies bidimensionales (como se ilustra en la Figura 4.3).

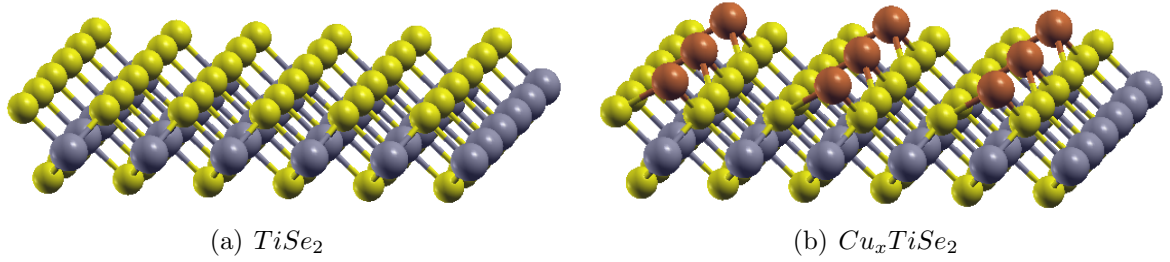


Figura 4.2: Estructura cristalina de una monocapa de  $TiSe_2$  sin y con la presencia de cobre.

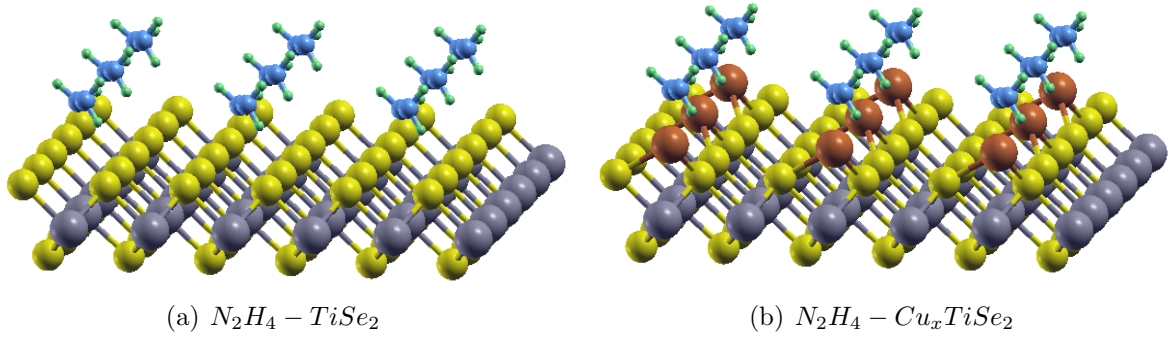


Figura 4.3: Estructuras correspondientes a las Figura 4.2 con la presencia de hidracina.

En cada una de las imágenes presentadas en las Figura 4.2 y 4.3 se presentan 9 celdas unidad en un arreglo de  $3 \times 3$ . Esto se hace para resaltar cómo el esquema de celda repetida permite la construcción del sólido infinito a partir de una pequeña celda unidad. El sistema que realmente se está emulando y sobre el que se calculan las propiedades es infinito en todas sus direcciones repitiendo esta celda unidad. También se observa en estos ejemplos la importancia de tomar celdas unidades grandes si se pretende evitar la interacción entre  $Cu$  o  $N_2H_4$  de celdas unidad vecinas.

## 4.2. Parámetros estructurales

Los parámetros estructurales desempeñan un papel fundamental al describir la geometría y forma de los materiales, estableciendo así las bases para posteriores estudios. Previamente, Jurelo et al. [1] llevaron a cabo análisis teóricos y computacionales de DFT en relación con  $TiSe_2$  y  $Cu_xTiSe_2$ . En su enfoque teórico, utilizaron el programa CRISTAL14 con orbitales atómicos como base para las funciones de onda, formalismo all-electron (sin pseudopotenciales), y emplearon el funcional de correlación e intercambio híbrido HSE06. Por otro lado, para los datos experimentales, recurrieron a mediciones de difracción de rayos x. Esta técnica implica el análisis de los patrones de dispersión de rayos x para determinar la estructura cristalina y las distancias interatómicas de los materiales. Esta metodología se basa en la interferencia constructiva y destructiva de las ondas de rayos x al interactuar con los electrones del sólido, brindando información detallada sobre la disposición espacial de los átomos en una muestra cristalina.

En el contexto de nuestro estudio, para explorar en profundidad los parámetros estructurales de los sólidos de Van der Waals, realizamos cálculos de relajación de parámetros de celda y posiciones atómicas utilizando el método de vc-relax. Este enfoque fue aplicado a las estructuras tridimensionales de los materiales en consideración. En este proceso, los parámetros de celda y las coordenadas atómicas son gradualmente ajustados hasta que se alcanza un mínimo local en la energía total del sistema, lo que establece una configuración de equilibrio para la estructura estudiada. En esta configuración, evaluamos los siguientes parámetros (ver Fig. 3.1):

- El parámetro “a”, que representa la longitud de un lado de la celda unitaria en la dirección horizontal.
- El parámetro “c”, que denota la longitud de otro lado de la celda unitaria en la dirección vertical, perpendicular al plano horizontal. En términos más simples, este parámetro guarda una relación directa con la separación entre dos láminas adyacentes. Si este parámetro es pequeño, indicará que nos encontramos en presencia de un material tridimensional, ya que las láminas interactuarán entre sí. Por el contrario, si este parámetro es significativamente grande, la interacción entre las láminas será nula, lo que caracteriza a un material bidimensional.
- La distancia  $Ti - Se$ , que refleja la separación entre los átomos de  $Ti$  y  $Se$  en una misma lámina.

- La distancia  $Se - Se$ , que indica la separación entre átomos de  $Se$  en láminas distintas.

En las Tablas 4.1 y 4.2, se presentan los resultados obtenidos para los sistemas  $TiSe_2$  y  $Cu_xTiSe_2$  ( $x = 0, 11$ ). Las primeras columnas muestran los resultados experimentales y teóricos reportados en bibliografía [1], mientras que la última se presentan los resultados obtenidos en este trabajo. Entre paréntesis se resalta las diferencias de las estimaciones teóricas y los resultados experimentales.

$TiSe_2$			
Parámetros	Experimental [1]	Teórico [1]	Este trabajo
$a$ (Å)	3,54	3,57 (0,03)	3,51 (0,03)
$c$ (Å)	6,01	5,80 (0,21)	6,04 (0,03)
$Ti - Se$ (Å)	2,54	2,54 (0,00)	2,55 (0,01)
$Se - Se$ (Å)	3,63	3,50 (0,13)	3,58 (0,05)

Tabla 4.1: Comparación de longitudes de enlace y parámetros de celda de  $TiSe_2$ . Entre paréntesis se resalta la diferencia entre cada teoría y el experimento.

$Cu_{0,11}TiSe_2$			
Parámetros	Experimental [1]	Teórico [1]	Este trabajo
$a$ (Å)	3,54	3,64 (0,10)	3,54 (0,00)
$c$ (Å)	6,02	5,88 (0,14)	6,12 (0,10)
$Ti - Se$ (Å)	2,54	2,61 (0,07)	2,57 (0,03)
$Se - Se$ (Å)	3,64	3,57 (0,07)	3,66 (0,02)
$Cu - Se$ (Å)	2,54	2,60 (0,06)	2,56 (0,02)

Tabla 4.2: Comparación de longitudes de enlace y parámetros de celda de  $Cu_{0,11}TiSe_2$ . Entre paréntesis se resalta la diferencia entre cada teoría y el experimento.

Los resultados obtenidos en este trabajo demuestran una mayor exactitud en comparación con los valores teóricos reportados en la literatura, tomando como referencia los valores experimentales. La Tabla 4.1 revela errores absolutos inferiores a  $0,05\text{\AA}$  con respecto a los resultados experimentales, mientras que para el trabajo teórico realizado previamente por Jurelo et al. [1] están por debajo de  $0,21\text{\AA}$ . Es importante señalar que el parámetro de celda  $c$  muestra relevancia en este trabajo, ya que indica la separación de energía mínima entre capas adyacentes. Aquí, el error absoluto de dicho parámetro fue de  $0,03\text{\AA}$ .

En relación a la Tabla 4.2, los errores absolutos de este estudio nuevamente están por debajo de los obtenidos en el trabajo previo. En promedio las discrepancias disminuyen más

de un 50 %, de 0,09Å a 0,03Å. De la tabla se resalta la precisión alcanzada en el valor del parámetro de celda  $a$ , que coincide exactamente con el valor experimental hasta el segundo dígito decimal.

La consistencia de los resultados, tanto con valores experimentales como teóricos de bibliografía, refuerzan la seguridad de los cálculos realizados y permiten extender con confianza el estudio a nuevas variantes del sistema. Además, en el caso de  $Cu_{0,11}TiSe_2$ , se determinó que la posición más estable del átomo de  $Cu$  se encuentre entre átomos de titanio. Concretamente, esta posición se encuentra justo entre dos capas de  $TiSe_2$  a una distancia de aproximadamente 3,7Å de cada átomo de  $Ti$ . En el caso de las estructuras bidimensionales, esta posición se conoce como la posición “top” sobre  $Ti$ . Esta información es de relevancia, ya que la posición del átomo de cobre puede ejercer una influencia significativa en las propiedades electrónicas, de adsorción y exfoliación del material.

La mejora en la precisión de los resultados teóricos en comparación con el trabajo de Jurelo et al. [1] puede atribuirse a la elección de la base de ondas planas empleada en este estudio, especialmente idónea para sistemas periódicos, y al uso del funcional PBE. Dada esta mejora en los resultados, se expandió el alcance del estudio a un conjunto más amplio de sistemas, los cuales describiremos a continuación.

#### 4.2.1. Cristal 3D de $Cu_xTiSe_2$

En esta sección, se abordó el estudio del cristal tridimensional de  $Cu_xTiSe_2$  para diferentes valores de  $x$ . Para este propósito, se construyó una celda que contenía un total de 24 átomos, compuesta por 8 átomos de  $Ti$  y 16 átomos de  $Se$ . Esta celda contenía dos capas o láminas de  $TiSe_2$ , obteniendo dos espacios interlaminares por celda denominados superior e inferior de acuerdo a su coordenada  $z$ . En estos espacios interlaminares se introdujeron átomos de  $Cu$  para obtener el  $Cu_xTiSe_2$ . Inicialmente se estudió el sistema con un único átomo de  $Cu$  ( $x = 0,125$ ) en uno de los espacios interlaminares, definiendo una separación inicial de 6,69Å entre láminas. Esta estructura puede observarse en la Figura 4.4 (lado izquierdo). Cabe notar que en esta estructura los espacios interlaminares alternan casos con y sin  $Cu$  al considerar el esquema de celda repetida. A su vez, la elección de ubicar dicho  $Cu$  en el espacio interlaminar inferior o superior no afecta el resultado ya que ambos sistemas son equivalentes por simetría.

Luego, se procedió a realizar una relajación estructural y de posiciones atómicas, lo que implicó ajustar tanto los parámetros de la celda como la posición de los átomos, con el objetivo de alcanzar una configuración de mínima energía para el sistema. Tras esta relajación,

se obtuvo una separación final de  $6,12\text{\AA}$  entre las láminas que contenían átomos de cobre, mientras que entre las restantes esta distancia se midió en  $6,03\text{\AA}$ . En otras palabras, la altura de la celda pasó de ser  $13,38\text{\AA}$  a  $12,15\text{\AA}$ . Estos resultados son coherentes con las conclusiones derivadas de la sección anterior y los parámetros  $c$  presentados en las Tablas 4.1 y 4.2. Para brindar una mejor visualización, en la Figura 4.4 se incluye tanto la estructura inicial como la estructura final obtenida después del proceso de relajación.

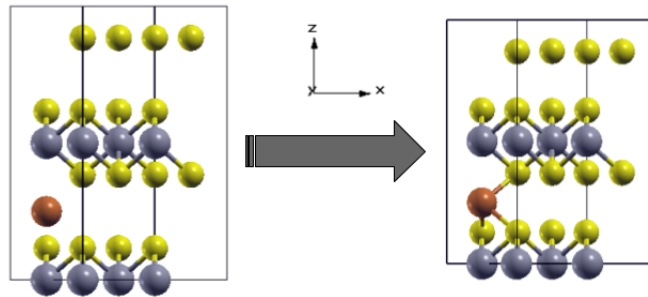


Figura 4.4: Cristal 3D de  $Cu_{0,125}TiSe_2$  con un cobre entre laminas intermedias.

Posteriormente, se realizó una simulación similar con la misma celda, pero esta vez se añadieron 2 átomos de cobre, es decir  $Cu_{0,25}TiSe_2$ . En primer lugar se estudió el caso de ubicar ambos  $Cu$  en el mismo espacio interlamilar (mismo plano  $x-y$ ). Este sistema mantiene la estructura de intercalación que alterna interlamina con  $Cu$  y sin  $Cu$  igual al caso anterior, pero duplicando la concentración. Esto representa muestras donde el cobre tiende a agruparse dentro de la estructura. Después de relajar la celda, se obtuvieron distancias entre las láminas con átomos de  $Cu$  de  $6,15\text{\AA}$ , mientras que la distancia entre láminas sin la presencia de éstos fue de  $6,03\text{\AA}$ . La Figura 4.5 muestra las estructuras inicial y final.

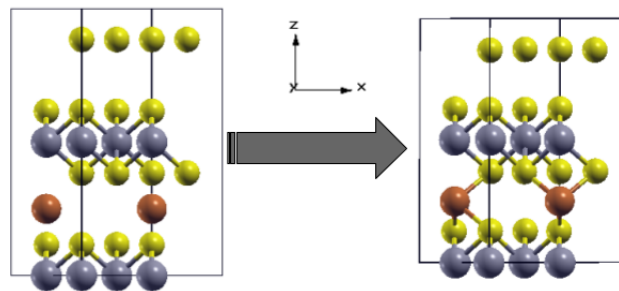


Figura 4.5: Cristal 3D de  $Cu_{0,25}TiSe_2$  con dos átomos de cobre entre laminas intermedias.

Finalmente, se estudió el caso donde los átomos de  $Cu$  ocupan diferentes interlamina (uno en la superior y otro en la inferior) y en distintas posiciones en el plano  $x-y$ . En este caso, el  $Cu$  se intercala entre todas las láminas emulando muestras con una dispersión más uniforme

de  $Cu$ , si bien la concentración es la misma que en el caso anterior. Tras la relajación, las distancias entre las láminas resultaron ser de  $6,17\text{\AA}$  y en el otro caso de  $6,15\text{\AA}$ . La Figura 4.6 proporciona una representación visual de estas configuraciones. Cabe recordar que el caso donde se intercala  $Cu$  en interlamina sucesivas y con la misma posición en el plano  $x-y$  ya fue presentado en la sección anterior, al tener en cuenta el esquema de celda repetida.

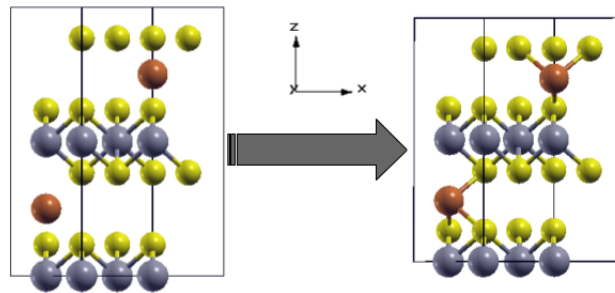


Figura 4.6: Cristal 3D de  $Cu_{0,25}TiSe_2$  con dos átomos de cobre, uno en cada lámina intermedia.

Estas simulaciones permitieron explorar diversas configuraciones del cristal 3D de  $Cu_xTiSe_2$ , observando cómo las posiciones de los átomos de cobre influyen en la estructura del material. A modo general puede decirse que la intercalación de  $Cu$  en el espacio interlamina aumenta la distancia entre esas láminas de  $\approx 6,04\text{\AA}$  hasta un valor de  $\approx 6,12\text{\AA}$ , sin afectar notablemente la distancia para las interláminas vecinas sin  $Cu$ .

Estos resultados podrían ser contrastados con mediciones de la distancia entre láminas luego de la intercalación de  $Cu$ , por ejemplo mediante experimentos de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), difracción de rayos X o de neutrones. Para los casos de una alta concentración de  $Cu$  se predice una separación uniforme entre las láminas de  $\approx 6,12\text{\AA}$ . En cambio para los casos de bajas concentraciones de  $Cu$  se presentan dos escenarios posibles: i) si los  $Cu$  tienden a distribuirse uniformemente se observará un resultado similar al anterior con una única distancia entre láminas; ii) si los  $Cu$  tienden a agruparse (como está probado que sucede para la intercalación de  $K$  y  $Li$  en grafito [45]) se observarán dos distancias características en la muestra dadas por las láminas con y sin  $Cu$  intercalado. La formación de los ordenamientos observados en grafito requieren la difusión de los átomos ( $K$  o  $Li$ ) a lo largo del espacio interlamina. En la Sección 4.5 se presentan resultados obtenidos para la difusión de  $Cu$  en  $TiSe_2$ .



### 4.3. Energía de Adsorción

La “energía de adsorción” está directamente relacionada a la energía necesaria para separar una especie, ya sea una molécula o un átomo, que ha sido adsorbida en la superficie de un sólido. En el proceso de adsorción, esta especie (también conocida como adsorbato) se une a la superficie del sólido (conocido como adsorbente), lo que resulta en una disminución de la energía total del sistema. Es importante destacar que una energía de adsorción es negativa, indica que la especie adsorbida está favorablemente unida a la superficie. Esta magnitud energética se emplea en diversas aplicaciones asociadas a la adhesión superficial, abarcando campos como la purificación del aire o agua, la tecnología de celdas de combustible, procesos de fabricación bottom-up, entre otras.

La energía de adsorción,  $E_{ads}$ , se puede calcular como la diferencia entre la energía del sistema completo y la suma de las energías por separado de adsorbato y adsorbente mediante:

$$E_{ads} = E_{sistema} - (E_{adsorbente} + E_{adsorbato}) \quad (4.1)$$

En esta sección, se presentan los resultados obtenidos al analizar la adsorción de la molécula  $N_2H_4$  sobre las superficies bidimensionales de  $TiSe_2$  y  $Cu_xTiSe_2$  ( $x = 0, 25$ ). Para ello, se estudió la estructura interna de la molécula de  $N_2H_4$  aislada realizando simulaciones de la misma en una celda unidad de  $10\text{\AA} \times 10\text{\AA} \times 10\text{\AA}$ . En estas simulaciones, la distancia entre átomos de  $N$  coincidió con la medida experimental hasta la milésimas del  $\text{\AA}$ . La distancia entre los átomos de  $N$  y los átomos de  $H$  más cercanos mostró un error relativo del orden de  $10^{-3}$ , y en cuanto a los ángulos internos de la molécula, el error relativo porcentual fue menor al 5% en comparación con los valores experimentales reportados. En resumen, obtuvimos parámetros internos en concordancia con los datos experimentales conocidos.

Posteriormente, se estudiaron posibles orientaciones de la molécula y, dentro de cada orientación, se exploraron diferentes posiciones sobre la superficie para identificar la configuración más estable.

Se consideraron tres posibles orientaciones iniciales para la molécula  $N_2H_4$  con respecto a la superficie de  $TiSe_2$ , las mismas se muestran en la Figura 4.7 y se identificaron como:

- Orientación 1: enlace de  $N$  a  $N$  es horizontal o “paralelo” al plano de la superficie, y dos átomos de  $H$  se encuentran alejados de la superficie.
- Orientación 2: enlace de  $N$  a  $N$  también es horizontal, pero dos átomos de  $H$  se encuentran más cercanos a la superficie.

- Orientación 3: enlace de  $N$  a  $N$  es vertical o “perpendicular” al plano de la superficie.

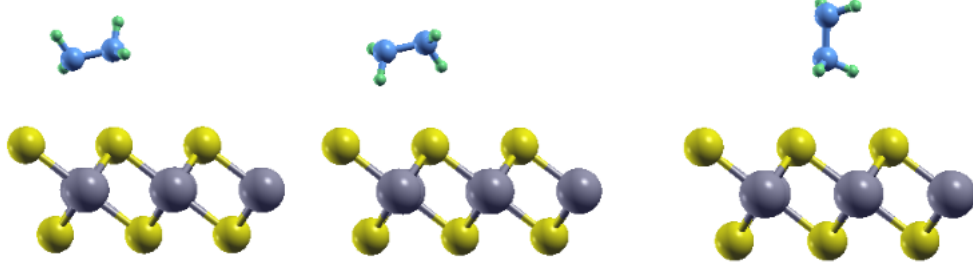


Figura 4.7: Las dos primeras figuras representan un enlace  $N - N$  “paralelo” al plano de la superficie mientras que en la ultima figura es “perpendicular”.

Una vez definidas las tres orientaciones, se exploraron distintas posiciones para la molécula dentro de la celda unitaria de la superficie, llevando a cabo un proceso de relajación de las posiciones atómicas para cada una de ellas. En total, para cada orientación, se consideraron tres posiciones posibles dentro de la celda. En las Figuras 4.8, 4.9 y 4.10 se muestran las configuraciones mencionadas.

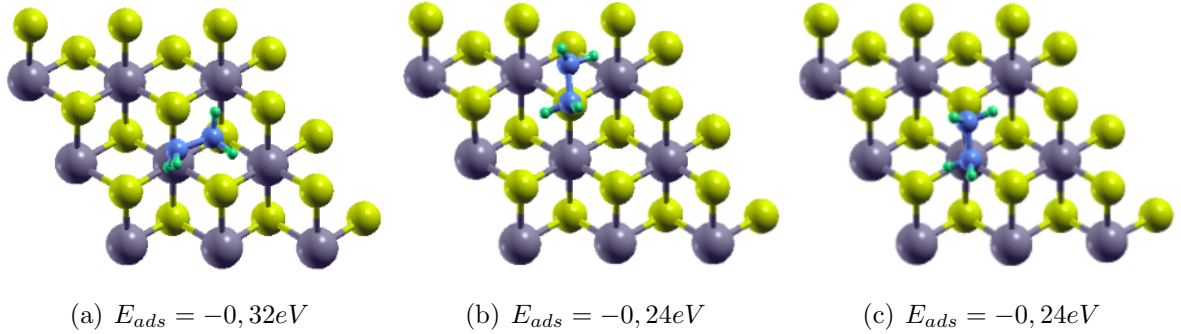


Figura 4.8: Tres posiciones posibles de la molécula en la orientación 1.

Para calcular la  $E_{ads}$  de la molécula  $N_2H_4$  en la superficie, se utilizó el valor de energía obtenido en el cálculo previo destinado a determinar la estructura de  $N_2H_4$  aislada. Posteriormente, se calcularon las energías restantes y se determinó la  $E_{ads}$  mediante la ecuación 4.1:

$$E_{ads}[eV] = E(N_2H_4-TiSe_2) - E(N_2H_4) - E(TiSe_2) \quad (4.2)$$

Tras llevar a cabo los cálculos para todas las posibles posiciones, se determinó que la energía de adsorción es menor en la posición inicial de la Orientación 1, la cual se ilustra en la Figura 4.8 (a).

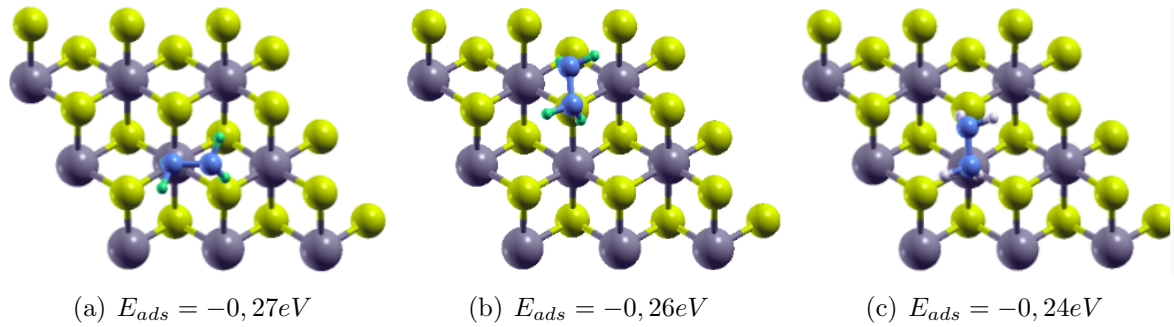


Figura 4.9: Tres posiciones posibles de la molécula en la orientación 2.

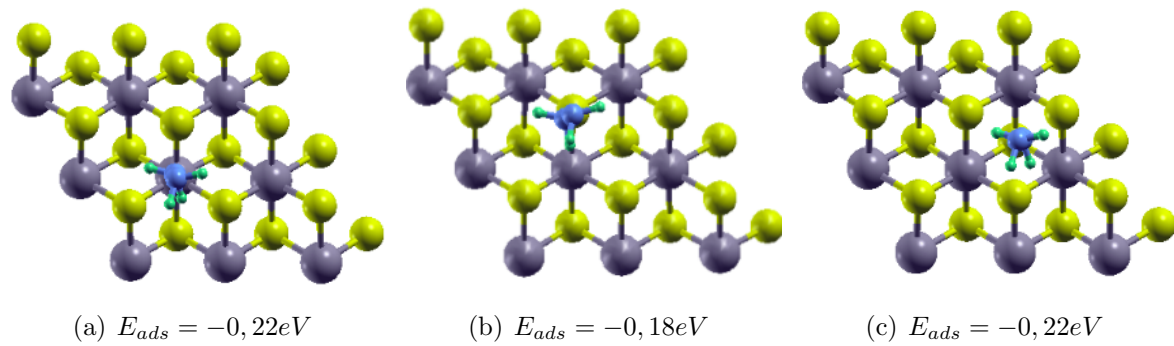


Figura 4.10: Tres posiciones posibles de la molécula en la orientación 3.

En dicha posición, la molécula de  $N_2H_4$  tiene una energía de adsorción de:

$$E_{ads} = -0,32eV \quad (4.3)$$

Es importante destacar que en todos los casos de adsorción de hidracina sobre  $TiSe_2$ , se observa un comportamiento favorable, ya que los valores de energía de adsorción son negativos. Esto indica que la interacción de la hidracina con las superficies estudiadas es termodinámicamente estable. Para proporcionar una visión más global de este comportamiento, se calculó un valor promedio de energía de adsorción para cada una de las tres orientaciones consideradas. En la orientación 1, el valor promedio es de  $-0,27eV$ , mientras que en la orientación 2 es de  $-0,25eV$ , y en la orientación 3, alcanza un valor promedio de  $-0,21eV$ . Estos promedios demuestran consistentemente la favorabilidad de la adsorción en todas las orientaciones. Además, para tener una idea más precisa de la variabilidad en estos valores, se calcularon los rangos de energía de adsorción para cada orientación. En la orientación

1, el rango se encuentra entre  $-0,24\text{eV}$  y  $-0,32\text{eV}$ , en la orientación 2, entre  $-0,24\text{eV}$  y  $-0,27\text{eV}$ , y en la orientación 3, oscila entre  $-0,18\text{eV}$  y  $-0,22\text{eV}$ . Es importante destacar que, en cada uno de los casos, la estructura interna de la molécula de  $N_2H_4$  no experimentó alteraciones al ser adsorbida en el  $TiSe_2$ .

Posteriormente se analizó la adsorción de  $N_2H_4$  sobre la superficie de  $Cu_{0,25}TiSe_2$ , pero previo a estos cálculos se verificó la factibilidad energética de la adsorción de un átomo  $Cu$  en la superficie de  $TiSe_2$ . Los resultados mostraron que la adsorción es favorable al tomar como referencia tanto el átomo de  $Cu$  en vacío y en su estructura FCC<sup>1</sup>:

$$E_{ads}[eV] = E(Cu-TiSe_2) - E(Cu_{vacio}) - E(TiSe_2) = -4,11\text{eV} \quad (4.4)$$

$$E_{ads}[eV] = E(Cu-TiSe_2) - E(Cu_{FCC}) - E(TiSe_2) = -0,12\text{eV} \quad (4.5)$$

Luego, se realizó el cálculo de la energía de adsorción de  $N_2H_4$  sobre la superficie de  $Cu_{0,25}TiSe_2$ . En este caso, se observó un cambio drástico en la energía de adsorción, obteniendo un valor:

$$E_{ads} = E(N_2H_4-Cu_{0,25}TiSe_2) - E(N_2H_4) - E(Cu_{0,25}TiSe_2) = -1,48\text{eV} \quad (4.6)$$

Además, se observó la formación de un enlace entre la molécula y el átomo de cobre luego de realizar un cálculo de relajación de las posiciones atómicas. La estructura final obtenida se presenta en la Figura 4.11, donde se observa la interacción entre  $Cu$  y un  $N$  de la hidracina.

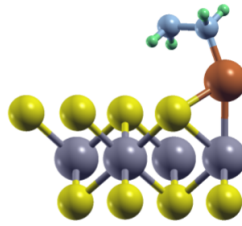


Figura 4.11: Adsorción de  $N_2H_4$  sobre la superficie de  $Cu_{0,25}TiSe_2$ .

Asimismo, se analizó que la energía de adsorción del sistema  $Cu-N_2H_4$  en  $TiSe_2$  también resulta favorable, lo que indica la posibilidad de adsorción de  $Cu$  junto con  $N_2H_4$  en la

<sup>1</sup>El cobre cristaliza en esta particular estructura FCC, la cual se caracteriza por la disposición de sus átomos en los vértices de una red cúbica con átomos adicionales en las caras de cada cubo.

superficie de  $TiSe_2$ :

$$E_{ads} = E(Cu-N_2H_4-TiSe_2) - E(Cu-N_2H_4) - E(TiSe_2) = -3,47eV \quad (4.7)$$

Estos resultados son fundamentales para comprender la adsorción de hidracina en los materiales investigados. Los mismos, sugieren una adsorción favorable del  $Cu$  para la formación de un  $Cu_{0,25}TiSe_2$  estable, incluso frente a  $Cu$  FCC (Ec. 4.4 y 4.5). A su vez, se observa una adsorción favorable de la hidracina en  $TiSe_2$  (Ec. 4.3) y notoriamente más favorable en  $Cu_{0,25}TiSe_2$  (Ec. 4.6). Esto último implica que la presencia de  $Cu$  favorece la interacción con la hidracina. Finalmente, el hecho que la adsorción de  $Cu-N_2H_4$  resulte tan favorable sobre  $TiSe_2$  (Ec. 4.7) permite confirmar que las moléculas de hidracina no desprenden el  $Cu$  del  $TiSe_2$  una vez que ha sido adsorbido.

## 4.4. Energía de Exfoliación

La energía de exfoliación es una propiedad fundamental en la caracterización de materiales en capas bidimensionales. Esta magnitud representa la energía requerida para separar las capas atómicas del material y transformarlo en un sistema de capas aisladas. Este proceso es uno de los más utilizados experimentalmente para la obtención de materiales 2D, es una técnica de las denominadas *top-down*.

Para abordar esta propiedad, primero es conveniente definir  $E_{vs,2D}(z)$  como la energía de un material laminar tridimensional respecto a su versión bidimensional por unidad de área:

$$E_{vs,2D}(z) = \frac{E(z) - E(z_{grande})}{\text{Área}} \quad (4.8)$$

donde  $z$  está directamente relacionado al parámetro  $c$  que define la distancia entre láminas. Para el caso en que la celda unidad tiene una única capa, como en la Figura 4.2, estos parámetros son equivalentes ( $z = c$ ) y para el caso en que la celda unidad tiene dos capas, como en la Figura 4.4, se cumple  $z = 2c$ . El área que normaliza la ecuación es la base de la celda unidad (en el plano  $x-y$ ) generada por dos de los tres vectores de red. Esta normalización por unidad de área es relevante al permitir la comparación directa entre resultados en diferentes sistemas. Los resultados del cálculo de  $E_{vs,2D}(z)$  para diferentes sistemas se presentan en la Figura 4.12.

Un aspecto notable es la similitud en la forma de todas las curvas de energía con el potencial de Morse. El potencial de Morse se caracteriza por presentar un mínimo global,

el cual se define por la separación de equilibrio (en la coordenada horizontal) y la energía de exfoliación (en la coordenada vertical) [46]. En las proximidades de este mínimo, la curva puede aproximarse adecuadamente con una función cuadrática. Asimismo, es relevante observar cómo la energía tiende suavemente a cero a medida que las distancias aumentan. Sin embargo, en distancias muy cercanas, la energía se incrementa bruscamente debido a la repulsión de Pauli entre los electrones de las diferentes capas atómicas. Estos hallazgos subrayan la capacidad de nuestros cálculos para proporcionar una descripción detallada y precisa de las interacciones en estos sistemas, tanto a larga como a corta distancia.

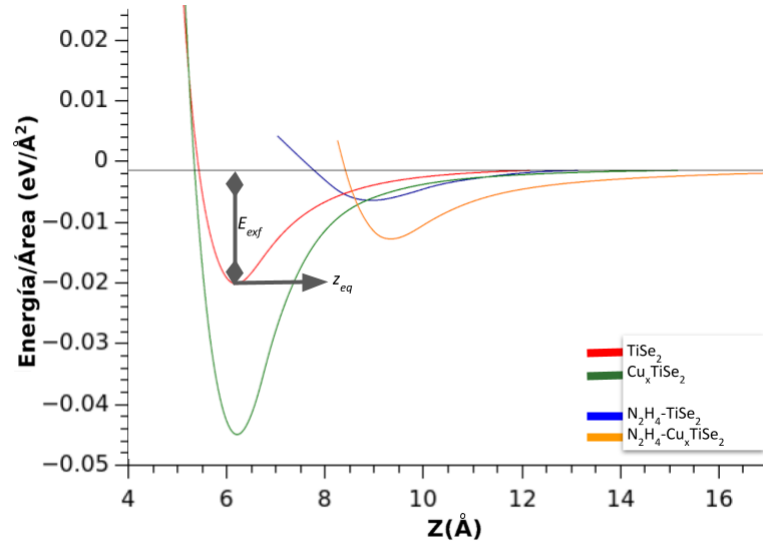


Figura 4.12: Curvas de energía  $E_{vs,2D}$  para los cuatro sistemas distintos. En cada curva se observa la energía necesaria para la exfoliación  $E_{exf}$  y la separación de equilibrio  $z_{eq}$ .

Ahora, podemos definir la energía de exfoliación ( $E_{exf}$ ) como la energía necesaria para ir del mínimo en  $z_{eq}$  hasta  $z_{grande}$  [47]:

$$E_{exf}[eV/\text{\AA}^2] = E_{vs,2D}(z_{grande}) - E_{vs,2D}(z_{eq}) = -E_{vs,2D}(z_{eq}) = |E_{vs,2D}(z_{eq})| \quad (4.9)$$

donde  $z_{grande}$  representa una distancia suficientemente grande entre láminas adyacentes para considerar que ya no interactúan, es decir, un gran valor del parámetro de celda  $c$  representando por lo tanto al material 2D. Por otro lado,  $z_{eq}$  representa el espaciado de equilibrio entre las capas atómicas formando así el sólido de Van der Waals 3D.

Para llevar a cabo este análisis de  $E_{exf}$ , se exploraron dos enfoques: i) se generaron muchas celdas variando la altura de las capas (parámetro  $c$ ) y se realizó un ajuste por cuadrados mínimos de una función cuadrática en la zona cercana al mínimo, obteniendo así el  $z_{eq}$ ;

ii) implicó la relajación tanto de los parámetros de celda como de las posiciones atómicas, encontrando así directamente la estructura de equilibrio con  $z = z_{eq}$ .

En una primera instancia se aplicó el primer método en los datos de la Figura 4.12 para obtener los valores de  $z_{eq}$  y de  $E_{exf}$ . Los resultados correspondientes se resumen en la Tabla 4.3.

Estructuras	Estequiometría	$E_{exf}$ [ $meV/\text{\AA}^2$ ]	$Z_{eq}$ [ $\text{\AA}$ ]
$9TiSe_2$	$TiSe_2$	20	6, 17
$1Cu-4TiSe_2$	$Cu_{0,25}-TiSe_2$	45	6, 22
$1N_2H_4-9TiSe_2$	$0, 11N_2H_4-TiSe_2$	6	8, 89
$1N_2H_4-1Cu-4TiSe_2$	$0, 25N_2H_4-Cu_{0,25}TiSe_2$	12	9, 26

Tabla 4.3: Comparación de la energía de exfoliación y separación laminar de las distintas estructuras.

Es evidente, tanto de los resultados de la Tabla 4.3 como de la misma Figura 4.12, cómo la intercalación de  $N_2H_4$  aumenta la separación de equilibrio entre las láminas de  $TiSe_2$  (con y sin la presencia de  $Cu$ ) y reduce la energía de adhesión, favoreciendo el proceso de exfoliación. Este resultados están en directo acuerdo con los experimentos que observaron una mayor facilidad en la exfoliación por la presencia de  $N_2H_4$ .

Con el objetivo de ampliar este análisis, se estudió la exfoliación de  $TiSe_2$  con distintas concentraciones de  $N_2H_4$  intercalado. Para ello se utilizó el método ii) nombrado previamente, el cual emplea cálculos de relajación de los parámetros de celda y posiciones atómicas para la estructura  $N_2H_4-TiSe_2$ . Los resultados se resumen en la Tabla 4.4. Este método no permite generar gráficos como la Figura 4.12 dado que sólo encuentra el punto del mínimo pero sí permite encontrar la energía de exfoliación y la separación de equilibrio con un menor costo computacional. En estos cálculos,  $z_{eq}$  se obtuvo midiendo la distancia entre las láminas de la estructura final relajada de  $TiSe_2$  utilizando la herramienta XCrysden.

Los resultados expuestos en la Tabla 4.4 revelan claramente que aumentar la proporción de hidracina conlleva un incremento en la separación entre las láminas  $z_{eq}$ , pero también aumenta la energía de exfoliación. Sin embargo, es importante destacar que en todos los casos evaluados, la presencia de hidracina ejerce un efecto favorable en comparación con el escenario sin hidracina, como se muestra en la Tabla 4.3. No obstante, la tendencia sugiere que un exceso de hidracina podría tener un impacto contraproducente. Por lo tanto, se plantea la hipótesis de que es beneficioso emplear cantidades moderadas de hidracina para lograr los resultados óptimos. Sería intrigante llevar a cabo un estudio teórico exhaustivo,

Estructuras	Estequiometría	$E_{exf}$ [meV/Å <sup>2</sup> ]	$z_{eq}$ [Å]
$N_2H_4-10TiSe_2$	$0,1N_2H_4-TiSe_2$	2,84	8,09
$2N_2H_4-10TiSe_2$	$0,2N_2H_4-TiSe_2$	6,42	8,64
$3N_2H_4-10TiSe_2$	$0,3N_2H_4-TiSe_2$	8,6	8,79
$4N_2H_4-10TiSe_2$	$0,4N_2H_4-TiSe_2$	8,81	9,14
$6N_2H_4-10TiSe_2$	$0,6N_2H_4-TiSe_2$	12,3	9,23

Tabla 4.4: Comparación de la energía de exfoliación y separación laminar de equilibrio entre estructuras de  $TiSe_2$  idénticas, pero con distintas proporciones de  $N_2H_4$ .

variando la cantidad de hidracina en diversas celdas y considerando además el efecto de las orientaciones relativas de las moléculas estudiadas. Esta investigación podría complementarse con experimentos diseñados específicamente para investigar este fenómeno. No obstante, es importante tener en cuenta que dicho estudio requeriría un tiempo de cálculo considerable, lo cual está más allá de los alcances y objetivos del presente trabajo.

Es relevante señalar que la estequiometría  $0,1N_2H_4-TiSe_2$ , al compararla con la  $0,11N_2H_4-TiSe_2$  de la Tabla 4.3, muestra diferencias considerables a pesar de ser similar en composición. Estas discrepancias podrían deberse a las diferencias entre los vectores de la celda unidad. Si bien el cubrimiento es similar, la relación ancho/largo de las celdas discrepa significativamente lo que influye en las interacciones entre moléculas de hidracina en celdas vecinas. Debido a este posible efecto y para asegurar la comparabilidad de los resultados permitiendo estudiar con precisión la tendencia al variar la cantidad de hidracina, se mantuvo constante el ancho y largo de celda en las estructuras de la Tabla 4.4. Esto permite confirmar con certeza la tendencia de favorecer la exfoliación al agregar  $N_2H_4$  al  $TiSe_2$ .

## 4.5. Energía de activación para la difusión de Cobre

Como se mostró en la Ecuación 4.4 de la Sección 4.3 la adsorción de átomos de  $Cu$  entre las láminas de  $TiSe_2$  dentro del material tridimensional es estable, la misma se da en la posición “top”, directamente encima de los átomos de  $Ti$ . Ahora, es interesante analizar la barrera energética de activación para la difusión de los átomos de  $Cu$  entre posiciones “top” sobre átomos de  $Ti$  aledaños. En otras palabras, nos interesa calcular la energía necesaria para que un átomo de  $Cu$  pueda desplazarse desde un punto A a un punto B, como se esquematiza en la Figura 4.13. Esto está directamente relacionado con la posibilidad, o no, del  $Cu$  de migrar dentro del material para aglomerarse y formar islas.



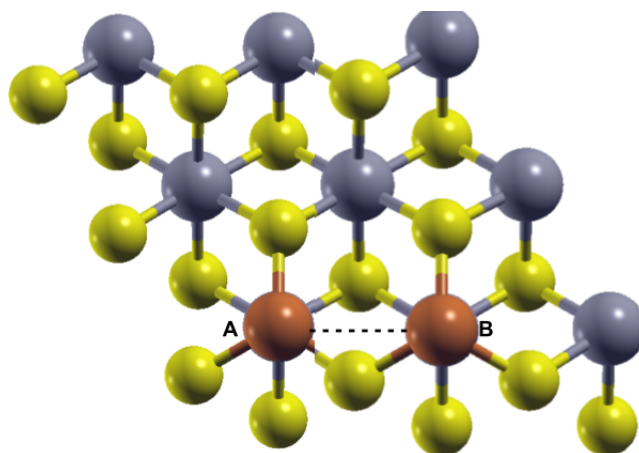


Figura 4.13: Posición inicial A y final B del estudio de difusión del Cu sobre  $TiSe_2$ .

Para abordar este estudio, se realizaron cálculos de relajación de posiciones atómicas para el reactivo y el producto, es decir, para las posiciones inicial y final de la reacción de difusión. Luego, se estudió el proceso de difusión utilizando la metodología NEB, que se describe en detalle en la Sección 3.3.1. En una primera instancia se realizó el cálculo considerando siete imágenes para describir la reacción. El resultado obtenido se presentan en la curva de energía de la Figura 4.14 (a), que emula el perfil de la barrera de activación para el camino de reacción representado en la Figura 4.14 (b).

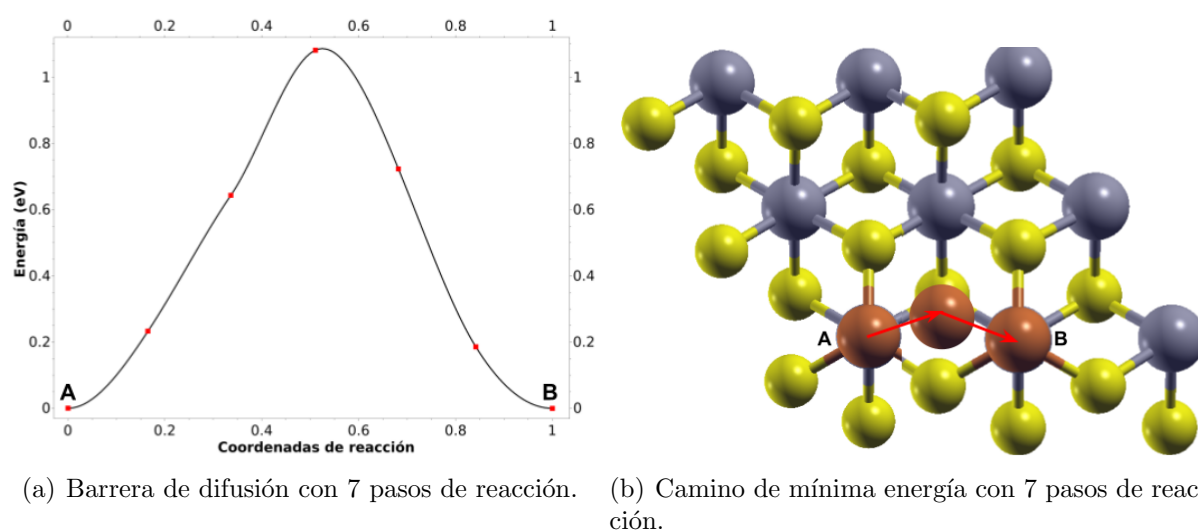


Figura 4.14: Gráfico de la barrera de difusión y camino de mínima energía con 7 pasos de reacción. En la misma, se encontró que la energía de activación es de 1,08 eV.

Para obtener una descripción más precisa del camino de mínima energía, se repitió el cálculo utilizando más imágenes para representar el camino de reacción. Aumentar el número de imágenes implica un mayor costo computacional, pero también brinda una visión más detallada del proceso. Al emplear 13 imágenes, se obtuvo una nueva curva de energía de activación mostrada en la Figura 4.15 (a), junto con una corrección del camino de reacción que se presenta en la Figura 4.15 (b). Es importante destacar que el uso de siete pasos de reacción en el proceso de difusión no fue suficiente para describir correctamente el sistema. Esta observación resalta la necesidad de evaluaciones exhaustivas para asegurar la confiabilidad de los resultados obtenidos.

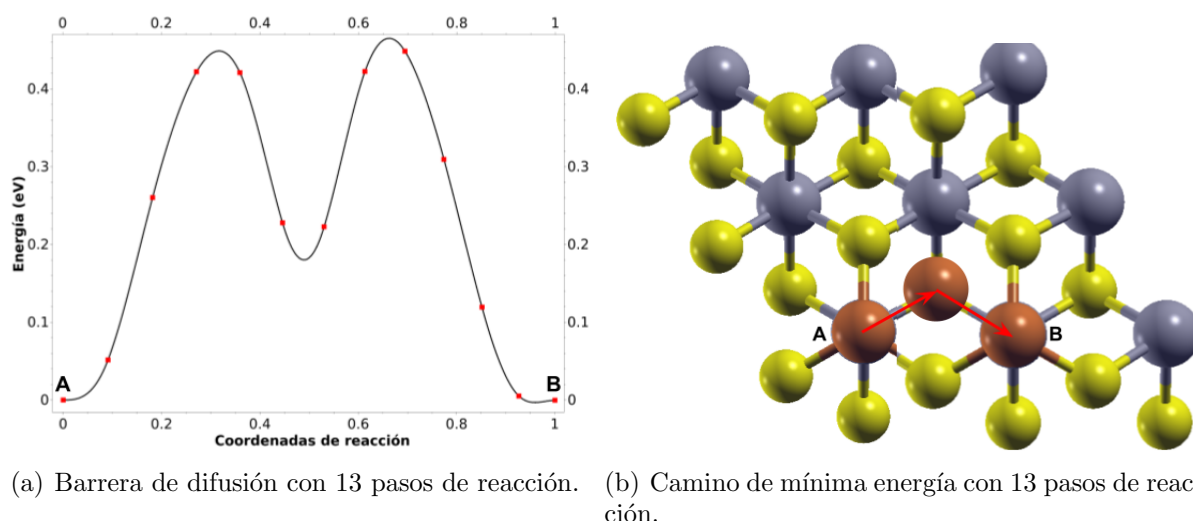


Figura 4.15: Gráfico de la barrera de difusión y camino de mínima energía con 13 pasos de reacción. La misma revela una disminución significativa en la energía de activación, reduciéndose a 0,46 eV.

El camino encontrado, luego de incrementar la cantidad de pasos, permite identificar un mínimo local intermedio durante la difusión entre sitios Top-Ti. Este mínimo local se ubica sobre el hexágono formado por los átomos de Ti y Se de la capa superior, denominaremos a esta posición “Hollow”. Superar esta barrera energética requiere una energía de aproximadamente 0,25eV. Este hallazgo sugiere la posibilidad de que los átomos de cobre puedan situarse en estas posiciones intermedias durante la difusión, lo cual tiene implicaciones significativas en el comportamiento de la difusión de cobre en el material. El hecho de que la difusión entre mínimos globales pase por un mínimo local puede llevar a que los átomos de Cu queden atrapados en este mínimo dificultando así el proceso de difusión.

Posteriormente, se abordó el mismo problema pero teniendo en cuenta una gran separa-

ción entre las láminas, lo que representa el escenario de la difusión de  $Cu$  sobre un  $TiSe_2$  bidimensional. Para esto, se simuló la difusión en una lámina exfoliada con una distancia entre láminas de  $Z = 16\text{\AA}$ . Los resultados muestran una energía de activación de  $0,38eV$  y la curva presentada en la Figura 4.16.

Es importante destacar que, al tener una separación suficiente entre las láminas, se observa ahora que el mínimo local Hollow, que encontramos en la Figura 4.15, se convierte en un mínimo global dentro de la estructura. Este mínimo global se encuentra en un paso de reacción intermedio en el cálculo de NEB, el cual se esquematiza en la Figura 4.16. Esta observación resalta cómo la energía de activación para la difusión de átomos de  $Cu$  en la superficie de  $TiSe_2$  puede verse significativamente influenciada por la separación entre las láminas en el material. Es relevante notar que, en el apilamiento típico tipo AA entre las láminas, el átomo de  $Cu$  adsorbido se encuentra en una posición entre dos átomos de  $Ti$ . Sin embargo, al trabajar con el material en su forma bidimensional, la capa superior desaparece y el átomo de  $Cu$  encuentra su posición más estable en el sitio Hollow.

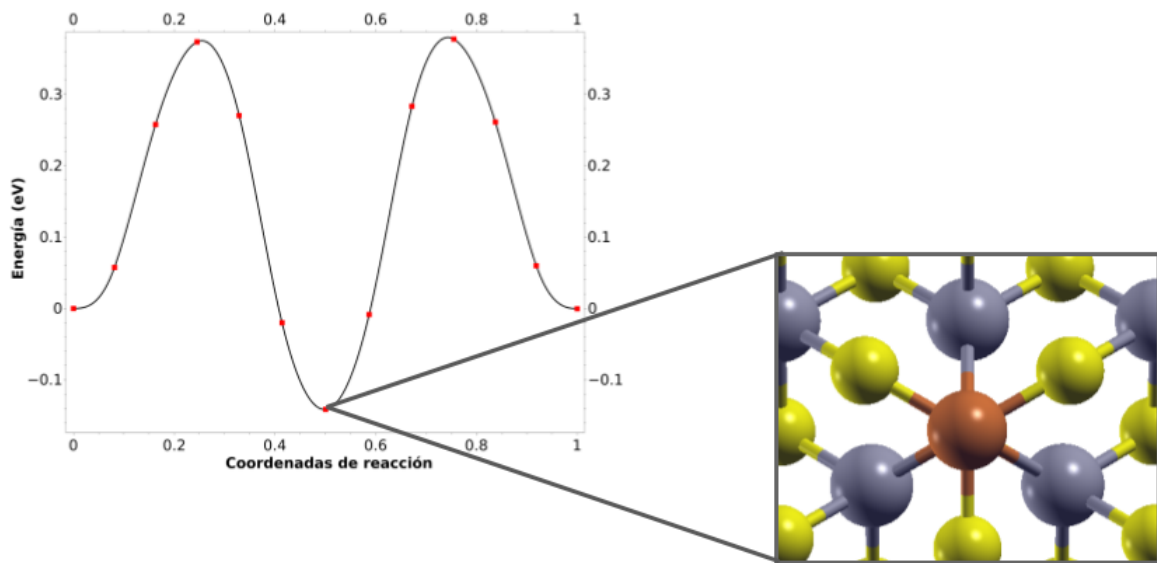


Figura 4.16: Gráfico de la barrera de difusión para laminas muy separadas, con 13 pasos de reacción, donde se resalta el paso de reacción intermedio.

Si analizamos la Figura 4.16 para la difusión entre dos posiciones Hollow, encontramos que la energía de activación requerida es de aproximadamente  $0,52eV$ . Para este caso, el mínimo local intermedio durante la difusión corresponde al sitio Top Ti. Superar la barrera energética proporcionada por este mínimo local requiere una energía de aproximadamente  $0,38eV$ . Es decir, la energía de activación es menor para la difusión entre posiciones Top Ti

en el sistema 3D en comparación con la difusión entre dos posiciones Hollow en el sistema 2D.

Por último, se estudiaron las frecuencias de transición, representadas por la ecuación 3.4, para cada uno de estos procesos. Estos resultados, junto con las energías de activación, se resumen en la Tabla 4.5. Podemos observar que el proceso Top Ti-Top Ti (2D) se manifiesta con mayor frecuencia, lo cual concuerda con el hecho de que posee la menor energía de activación para la difusión. Por otro lado, el proceso Hollow-Hollow (2D) exhibe la frecuencia más baja y esto también es consistente con su mayor energía de activación. Mientras que el caso TopTi-TopTi (3D) se encuentra en un punto medio. Estos resultados sugieren que el  $Cu$  tiende a ubicarse en posiciones TopTi en la estructura tridimensional de  $Cu_xTiSe_2$  con la posibilidad de pasar a otro sitio TopTi. Luego de la exfoliación para obtener el material 2D, este proceso TopTi-TopTi aumenta notablemente su frecuencia posibilitando la difusión y acumulación de  $Cu$  sobre la estructura de  $TiSe_2$  exfoliado. Sin embargo, aparece como nuevo sitio de absorción en la posición Hollow y, en caso de que un  $Cu$  llegue a este lugar, la posibilidad de que salga del mismo es mucho menor, disminuyendo por lo tanto la posibilidad de acumulación de  $Cu$ . Estos efectos contrapuestos generan una interesante duda respecto a cuál es el proceso que prevalecerá y serían un interesante tópico de estudio tanto teórico como experimental.

Proceso	$\Delta E[eV]$	$k[s^{-1}]$	$k_{rel}$
TopTi-TopTi (3D)	0,46	16614	10
TopTi-TopTi (2D)	0,38	374487	233
Hollow-Hollow (2D)	0,52	1606	1

Tabla 4.5: Energías de activación y frecuencias de transición para los procesos de difusión en  $TiSe_2$ . Los procesos incluyen la difusión entre sitios Top-Ti en el sistema tridimensional (3D) y bidimensional (2D), así como la difusión entre posiciones Hollow en el sistema 2D.

## 4.6. Transferencia de carga

En esta sección, se analiza la transferencia de carga en los sistemas estudiados utilizando el método de Bader. El mismo se describe en la Sección 3.3.1 y permite el cálculo de la carga asociada a cada átomo en la estructura. Cabe recordar que la carga que se redistribuye viene dada por los electrones externos involucrados en los enlaces, por lo cual la unidad de medida que se utilizará será el  $e = -1,6 \times 10^{-19}C$  correspondiente a la carga de un

electrón. Mediante estos cálculos, se examina cómo se reordenan los electrones en los átomos y moléculas presentes en los sistemas, lo que proporciona información valiosa para comprender cómo los átomos interactúan entre sí.

La cantidad de electrones considerados para cada tipo de átomo en este estudio es la siguiente:  $Ti = 12e$ ,  $Se = 16e$ ,  $N = 5e$ ,  $H = 1e$  y  $Cu = 19e$ . Estos electrones serán los que tendrán la posibilidad de redistribuirse para formar enlaces, mientras que los electrones internos de cada elemento forman parte del pseudo núcleo discutido en la Sección 3.1.1 y no serán alterados. Se puede observar que en todos los casos se están considerando los electrones de la última capa sin llenar y en algunos casos incluso electrones de la capa previa llena (como en  $Ti$  y  $Cu$ ).

Al analizar el sistema  $TiSe_2$ , los resultados muestran una transferencia de electrones del átomo de  $Ti$  hacia los átomos de  $Se$ . Esto está en acuerdo con la diferencia de electronegatividad entre los átomos, el  $Ti$  tiene una electronegatividad de 1,5 en la escala de Pauling y el  $Se$  de 2,4. Por lo tanto, este último tiene una mayor tendencia a atraer electrones. En concreto, los resultados demostraron que cada átomo de  $Ti$  entrega aproximadamente  $1,565e$  y cada  $Se$  recibe cerca de  $0,783e$ , formando enlaces covalentes polares.

En el sistema molecular  $N_2H_4$ , los datos reflejan una transferencia de electrones desde los átomos de  $H$  hacia los átomos de  $N$ , dejando los protones parcialmente desnudos. El cálculo de la estructura electrónica y posterior análisis de Bader revela que los átomos de  $H$  entregan  $0,4e$  mientras que cada  $N$  recibe  $0,8e$ , nuevamente formando enlaces covalentes polares.

Al adsorber la molécula sobre el material formando  $N_2H_4-TiSe_2$  también se demuestra una leve transferencia de carga. Cada molécula de  $N_2H_4$  entrega aproximadamente  $0,04e$  a la estructura del  $TiSe_2$ . Sin embargo, la distribución de cargas internas de la molécula y adsorbato no se ven notoriamente afectadas y los comentarios de los párrafos previos siguen siendo válidos en el sistema completo. En este caso la interacción no se debe a la formación de un enlace covalente o iónico sino a las fuerzas de Van der Waals. Esto está en acuerdo con la distancia entre la molécula y el sustrato presentadas en la Figura 4.7.

Por otro lado, en el sistema  $Cu_{0,11}TiSe_2$ , los resultados demuestran una importante transferencia. El análisis de Bader respecto al  $TiSe_2$  y el  $Cu$  aislados revela que el  $Cu$  entrega aproximadamente  $0,46e$ . Esta carga se distribuye de forma asimétrica entre los átomos del adsorbato, mientras que cada átomo de  $Ti$  mantiene su carga constante cada átomo de  $Se$  recibe aproximadamente  $0,03e$ .

Finalmente, en el sistema  $N_2H_4-Cu_{0,11}TiSe_2$  con la adición de hidracina a la estructura  $Cu_{0,11}TiSe_2$  en estado de equilibrio, los cálculos de Bader muestran una transferencia de

carga desde la molécula  $N_2H_4$  hacia la estructura. Cada molécula de  $N_2H_4$  entrega aproximadamente  $0,14e$  a la estructura, superando por más del triple al caso sin  $Cu$ . Este aumento de la transferencia de carga puede deberse a la formación de un enlace  $N-Cu$ , lo que explica además el notorio aumento en la energía de adsorción presentado en la Ecuación 4.6. La carga transferida lleva a una redistribución de carga interna en la estructura de  $Cu_{0,11}TiSe_2$  sin un patrón claro, con algunos átomos aumentando y otros disminuyendo su carga en un rango de  $-0,05e$  a  $0,02e$ .

## 4.7. Análisis de CDD

En el análisis de CDD presentado a continuación, se evidencia la redistribución de cargas en los sistemas de adsorción de la molécula  $N_2H_4$  sobre las superficies de  $TiSe_2$  y  $Cu_xTiSe_2$  ( $x = 0,25$ ), tal como se detalló en la Sección 3.3.1. En la Figura 4.17 se muestra una representación visual de estos resultados. La imagen proporciona una visualización gráfica de la naturaleza de las interacciones en cada sistema, lo que facilita la comprensión de los fenómenos de depleción y acumulación de carga, así como su relación con las propiedades electrónicas.

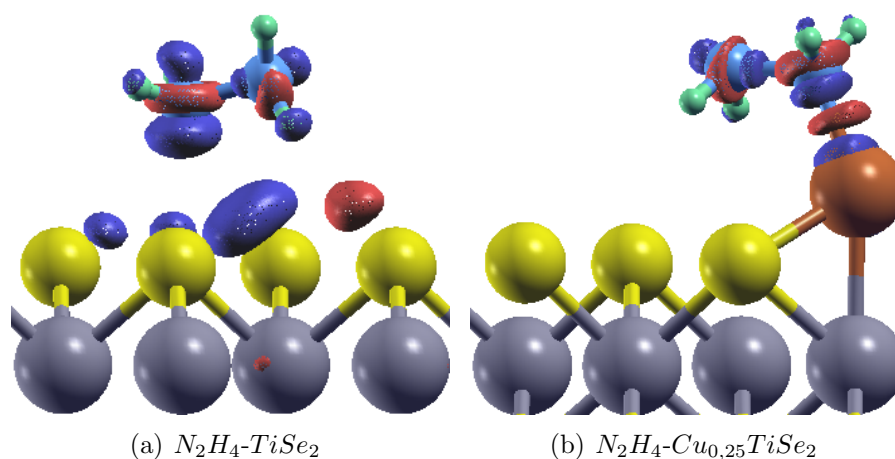


Figura 4.17: Diferencia de la densidad de carga electrónica de los sistemas con y sin la presencia de  $Cu$ . Para el caso de  $N_2H_4-TiSe_2$ , se utilizó un isovalue de  $0,001$ , mientras que para  $N_2H_4-Cu_xTiSe_2$ , se utilizó un isovalue de  $0,005$ . En estas representaciones, el color rojo indica acumulación de cargas, mientras que el color azul representa la depleción de cargas.

En el caso de la adsorción de  $N_2H_4$  sobre la superficie de  $TiSe_2$ , se observa una redistribución interna de carga pero sin la presencia de una acumulación entre las especies, propia

de un enlace covalente. Sumando este resultado a la poca transferencia de carga observada con el análisis de Bader en la sección previa, que descarta la posibilidad de un enlace del tipo iónico, y la pequeña energía de absorción de la Sección 4.3, se puede concluir que la interacción es debido a interacciones de Van der Waals.

En contraste, para el caso de adsorción de  $N_2H_4$  sobre la superficie de  $Cu_{0.25}TiSe_2$ , se evidencia una interacción de tipo enlace covalente. En la imagen, se aprecia una clara acumulación de carga en la zona intermedia del enlace entre la molécula y el  $Cu$  de la superficie. Este fenómeno indica una interacción fuerte y covalente, en acuerdo con los resultados de energía de absorción de la Sección 4.3.

En resumen, este trabajo ha evidenciado la eficacia de la  $N_2H_4$  en la exfoliación tanto del  $TiSe_2$  como del  $Cu_xTiSe_2$ . Sin embargo, es crucial destacar que, debido a la fuerte interacción covalente presente en el  $Cu_xTiSe_2$ , existe la posibilidad de que las moléculas de  $N_2H_4$  queden adheridas de manera irreversible en el material resultante. Este fenómeno podría tener un impacto significativo en las propiedades y aplicaciones de los materiales obtenidos. Para obtener una comprensión más completa de este comportamiento y sus implicaciones, sería de gran interés realizar un estudio experimental que permita confirmar o refutar esta observación.

# Capítulo 5

## Conclusiones

A lo largo de esta investigación, se ha llevado a cabo un análisis detallado de las propiedades estructurales, electrónicas y de exfoliación de los sistemas  $TiSe_2$  y  $Cu_xTiSe_2$ , así como de sus interacciones con la molécula de hidracina  $N_2H_4$ . Mediante la utilización de la DFT y un minucioso análisis, se han obtenido valiosos descubrimientos sobre el comportamiento de estos materiales y su respuesta ante la presencia de hidracina. Se pretende que los mismos sirvan como guía para comprender resultados experimentales existentes y planificar nuevos métodos de síntesis.

En un inicio, se determinaron las configuraciones atómicas más estables de estos sistemas mediante cálculos de optimización de estructuras. Es destacable que nuestros resultados teóricos tienen una excelente concordancia con valores experimentales y teóricos existentes en bibliografía, lo que robustece la validez y confiabilidad de nuestros enfoques. Una observación relevante fue la preferencia de la posición del átomo de cobre sobre  $TiSe_2$ , evidenciando su influencia sustancial en las propiedades electrónicas y de adsorción. Esto se traduce en una coherencia estructural sólida entre los cálculos y los experimentos, y una mejora considerable en la precisión con respecto a los resultados previos de DFT.

El análisis meticuloso de la energía de adsorción proporcionó una comprensión profunda de la interacción entre la hidracina y las superficies de  $TiSe_2$  y  $Cu_xTiSe_2$ . Los valores negativos de energía de adsorción dejaron en claro la factibilidad de esta unión. Las configuraciones específicas de adsorción identificadas resaltaron la participación crucial de los átomos de cobre en las interacciones con la hidracina, lo que sugiere un camino a seguir en el ámbito de diseño de materiales. En concreto, tanto en  $TiSe_2$  como en  $Cu_xTiSe_2$ , se ha demostrado una afinidad favorable en la adsorción de  $N_2H_4$ , con un aumento notable en la capacidad de adsorción en presencia de cobre.

Adicionalmente, se examinó la energía de exfoliación en relación con la presencia de moléculas  $N_2H_4$  entre las capas de  $TiSe_2$  y  $Cu_xTiSe_2$ . Se ha revelado que la presencia de moléculas  $N_2H_4$  favorece el incremento de la separación entre las láminas de  $TiSe_2$ , lo que facilita el proceso de exfoliación. Los hallazgos sugieren que la inclusión de estas moléculas podría asistir a la exfoliación de las capas, un aspecto de gran relevancia para la producción



de nanoestructuras y materiales bidimensionales.

El análisis exhaustivo de la energía de activación para la difusión de átomos de cobre en la superficie de  $TiSe_2$  ha desvelado patrones intrigantes. Un hallazgo destacable es la identificación de un mínimo local en la adsorción de cobre en la estructura tridimensional, el cual se transforma en un mínimo global en la estructura bidimensional del material. Esta transición de un mínimo local a uno global plantea la posibilidad de que la relación entre la cantidad de cobre en las posiciones Top-Ti/Hollow pueda variar significativamente entre los materiales 2D y 3D. Este fenómeno, digno de un análisis más profundo, podría servir como base para futuros estudios experimentales con el fin de comprender mejor su naturaleza.

A través de los cálculos de transferencia de carga, se observó cómo las cargas se redistribuyen durante la adsorción y la interacción con la hidracina. Este análisis brindó una perspectiva valiosa sobre las interacciones electrónicas entre las componentes atómicas y moleculares en los sistemas, lo cual profundizó la comprensión de las propiedades superficiales.

La visualización de las diferencias de densidad de carga permitió identificar la naturaleza de las interacciones entre las moléculas de hidracina y las superficies de  $TiSe_2$  y  $Cu_xTiSe_2$ . Mientras que en el caso de  $TiSe_2$  se observó una interacción de tipo van der Waals, en el caso de  $Cu_xTiSe_2$  se sugirió una interacción de enlace covalente.

En resumen, este estudio ha proporcionado una comprensión profunda de las propiedades y comportamientos de los sistemas  $TiSe_2$  y  $Cu_xTiSe_2$  en presencia de la molécula de hidracina  $N_2H_4$ . Los resultados tienen implicaciones significativas en campos diversos como la nanotecnología y la ciencia de materiales. A medida que continuamos avanzando en la investigación en estas áreas, este trabajo sienta una base sólida para futuros estudios que exploren diversas moléculas adsorbidas o consideren efectos adicionales, lo que abrirá el camino hacia aplicaciones aún más variadas e innovadoras de estos materiales exfoliados.

# Capítulo 6

## Impactos del trabajo

El impacto de este trabajo se ha manifestado en varias áreas dentro del ámbito científico y académico. Una de las formas en que se ha difundido el conocimiento generado es a través de una charla de divulgación científica. Durante esta charla, se presentó de manera accesible la teoría del funcional de la densidad electrónica (DFT) y se utilizó como ejemplo el avance parcial alcanzado hasta ese momento en este trabajo. Esta presentación no sólo permitió transmitir conceptos complejos de manera comprensible, sino que también generó un mayor interés en la investigación en materiales bidimensionales y su relación con la DFT. La interacción con la audiencia también fomentó un enriquecedor intercambio de ideas.

Además, se logró un impacto en la Jornada de Exposición de Prácticas Experimentales en Física (JEPEF 2022). En este evento, se presentó un póster que detallaba los avances y resultados parciales obtenidos en el trabajo. La presentación del póster estuvo acompañada de una exposición oral, durante la cual se compartieron los aspectos más relevantes del trabajo. La JEPEF 2022, parte del proyecto de innovación científica e investigación PIIMEG 2020-2022, brindó la oportunidad de difundir los hallazgos y contribuciones del trabajo ante estudiantes y académicos de las carreras de la Facultad de Ciencias Exactas, Físico-Químicas y Naturales de la UNRC.

Además, el trabajo fue aceptado en el congreso “Encuentro de Superficies y Materiales Nanoestructurados” (Nano 2022). Durante este evento, se exhibió el trabajo en formato de póster-flash (presentación corta más preguntas) para la comunidad científica especializada en nanomateriales. El congreso reunió a científicos de todo el país, propiciando un espacio para discutir los desafíos y avances en las áreas de la nanociencia y la nanotecnología. La presentación en Nano 2022 facilitó la retroalimentación y discusión con colegas de investigación, estimulando el intercambio de ideas y la colaboración científica.

En el año 2023, el trabajo también fue aceptado para su presentación en modalidad póster en la “Reunión Anual de Física Argentina” (RAFA 2023). Esta reunión reúne a destacados investigadores y científicos de la comunidad física argentina. La presentación en RAFA 2023 proporcionó la oportunidad de compartir los avances y resultados del trabajo con expertos en diversas áreas de la física.

# Bibliografía

- [1] A. R. Jurelo. et al. Structural, vibrational and electronic properties of the superconductor  $Cu_xTiSe_2$  theoretical and experimental insights. Phys. Chem. Chem. Phys., 20(42):27011–27018, 2018.
- [2] Álvaro Rosa. Caracterización de materiales bidimensionales mediante microscopías por barrido de punta. 2021.
- [3] Ira N. Levine. Quantum Chemistry. Prentice Hall, 2013.
- [4] Richard M. Martin. Electronic Structure Basic Theory and Practical Methods (Second Edition). Cambridge University Press, 2020.
- [5] T. Kousksou. et al. Energy storage: Applications and challenges. Solar Energy Materials and Solar Cells, 120:59–80, 2014.
- [6] Attila Szabo and Neil S. Ostlund. Modern Quantum Chemistry. Dover Publications, 1996.
- [7] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. physical review. Applied Surface Science, 136(3B):B864–B871, 1964.
- [8] W. Kohn and L. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Physical Review, 140(4A):A1133–A1138, 1965.
- [9] P. G. Bruce. et al. Li-o<sub>2</sub> and li-s batteries with high energy storage. Nature Materials, 11(1):19–29, 2012.
- [10] V. Do. et al. Carbon nitride phosphorus as an effective lithium polysulfide adsorbent for lithium-sulfur batteries. ACS Applied Materials and Interfaces, 11(12):11431–11441, 2019.
- [11] N. Shateri. Lithium-sulfur cell state of charge estimation using a classification technique. IEEE Transactions on Vehicular Technology, 70(1):212–224, 2021.
- [12] K. S. Novoselov. et al. 2d materials and van der waals heterostructures. Science, 353(6298):aac9439, 2016.

- 
- [13] Andre K. Geim. Nobel lecture: Random walk to graphene. *Reviews of Modern Physics*, 83(3):851–862, 2011.
- [14] S. Das. et al. Beyond graphene: Progress in novel two-dimensional materials and van der waals solids. *Annual Review of Materials Research*, 45(1):1–27, 2015.
- [15] C. R. Dean. et al. Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics. *Nature Nanotechnology*, 5(10):722–726, 2010.
- [16] B. Radisavljevic. et al. Single-layer mos2 transistors. *Nature Nanotechnology*, 6(3):147–150, 2011.
- [17] M. Qiu. et al. Omnipotent phosphorene: a next generation, two-dimensional nanoplat-form for multidisciplinary biomedical applications. *Chem. Soc. Rev.*, 47(15):5588–5601, 2018.
- [18] Q. Bao. et al. Broadband graphene polarizer. *Nat. Photonics*, 5(7):411–415, 2011.
- [19] W. Tao. et al. Emerging two-dimensional monoelemental materials (xenes) for biome-dical applications. *Chem. Soc. Rev.*, 48(11):2891–2912, 2019.
- [20] K. Khan. et al. Recent advances in two-dimensional materials and their nanocomposites in sustainable energy conversion applications. *Nanoscale*, 11(45):21622–21678, 2019.
- [21] K. Khan. et al. Going green with batteries and supercapacitor: Two dimensional ma-terials and their nanocomposites based energy storage applications. *Prog. Solid State Chem.*, page 100254, 2019.
- [22] K. Khan. et al. Novel two-dimensional carbon– chromium nitride-based composite as an electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *Front. Chem.*, 7:738, 2019.
- [23] D. B. Lioi. et al. Photon-induced selenium migration in tise2. *Appl. Phys. Lett.*, 110(8):081901, 2017.
- [24] E. Morosan. et al. Superconductivity in cuxtise2. *Nat. Phys.*, 2(8):544–550, 2006.
- [25] J.-P. Peng. et al. Molecular beam epitaxy growth and scanning tunneling microscopy study of tise2 ultrathin films. *Physical Review B*, 91(12):121113, 2015.
- [26] A. Ghafari. et al. Splitting of the ti-3d bands of tise2 in the charge-density wave phase. *Applied Surface Science*, 396:1649–1656, 2017.

- 
- [27] Y. Tong. et al. Half-metallic behavior in 2d transition metal dichalcogenides nanosheets by dual-native-defects engineering. *Adv. Mater.*, 29(40):1703123, 2017.
- [28] A. S. Shkvarin. et al. Electronic structure of  $\text{Ni}_2\text{S}_2$  ( $0,05 \leq x \leq 0,46$ ) compounds with ordered and disordered. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19(6):4500–4506, 2017.
- [29] H. Kasai. et al. X-ray electron density investigation of chemical bonding in van der waals materials. *Nature Materials*, 17(3):249–252, 2018.
- [30] P. Giannozzi. et al. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(39):395502, 2009.
- [31] Steven H. Simon. *The Oxford Solid State Basics*. Oxford University Press, 2013.
- [32] David S. Sholl and Janice A. Steckel. *Density Functional Theory*. Wiley, 2009.
- [33] J. C. Phillips, L., and L. Kleinman. New method for calculating wave functions in crystals and molecules. *Physical Review*, 116(2):287–294, 1959.
- [34] D. R. Hamann. et al. Norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 43(20):1494–1497, 1979.
- [35] G. Kerker. Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 13(9):L189–L194, 1980.
- [36] A. Zunger. et al. First-principles nonlocal-pseudopotential approach in the density-functional formalism: Development and application to atoms. *Physical Review B*, 18(10):5449–5472, 1978.
- [37] D. Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*, 41(11):7892–7895, 1990.
- [38] K. Laasonen. et al. Car-parrinello molecular dynamics with vanderbilt ultrasoft pseudopotentials. *Physical Review B*, 47(16):10142–10153, 1993.
- [39] P.E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 50(24):17953–17979, 1994.
- [40] G. Kresse. et al. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 59(3):1758–1775, 1999.

- 
- [41] G. Henkelman. et al. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. The Journal of Chemical Physics, 113(22):9901–9904, 2000.
- [42] Sam Chill Wenrui Chai Ryan Anselm Andri Arnaldsson, Wenjie Tang and Graeme Henkelman. [theory.cm.utexas.edu/henkelman/code/bader/](http://theory.cm.utexas.edu/henkelman/code/bader/). The University of Texas at Austin, 2023.
- [43] Hongchao Wang. et al. Insight into the graphitization mechanism of the interface between iron and diamond: A dft study. Diamond and Related Materials, 127:109213, 2022.
- [44] A. Nilsson. et al. The hydrogen bond in ice probed by soft x-ray spectroscopy and density functional theory. The Journal of Chemical Physics, 122(15):154505, 2005.
- [45] M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus. Intercalation compounds of graphite. Advances in Physics, 51(1):1–186, 2012.
- [46] Peter Atkins and Ronald Friedman. MOLECULAR QUANTUM MECHANICS. Oxford University Press, 2010.
- [47] S. R. Tavares. et al. Novel 2d materials from exfoliation of layered hydroxide salts: A theoretical study. Applied Surface Science, 483:762–771, 2019.