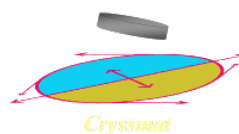


Introducción a la Nanotecnología

Simulación de NanoMateriales

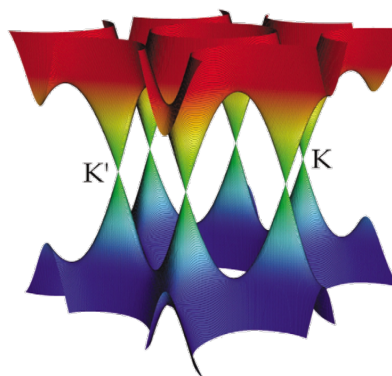


Dr. Ricardo Faccio
Centro NanoMat-DETEMA
Facultad de Química, Udelar



Contenido

- ❑ Introducción a DFT
- ❑ Elaboración de modelos
- ❑ Celdas Solares
- ❑ Superficies
- ❑ Almacenamiento de Hidrógeno
- ❑ Electrónica Molecular



0 Modelado Multiescala

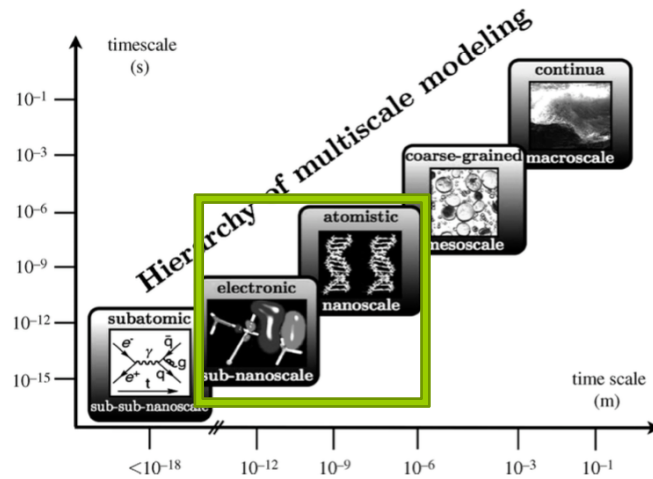


Figure 1.1 Hierarchy of multiscale modeling of different time and length regimes.

0 Introducción: Resolviendo un sistema de muchas partículas

▣ Sistemas de Muchas Partículas

$$\Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$

$$\hat{H}\Psi_0(\vec{r}) = \varepsilon_0 \Psi_0(\vec{r})$$

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \dots \\ & \dots + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \end{aligned}$$

0 Introducción: Segunda aproximación

▣ Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

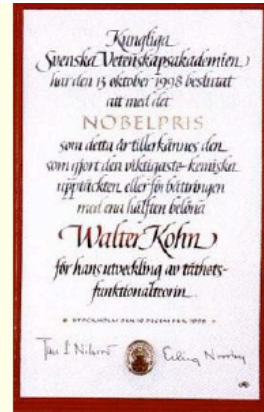
$$\begin{aligned}\hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \underbrace{\frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i}}_0 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \underbrace{\frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e}}_{\hat{T}} - \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|}}_{\hat{V}_{ext}} + \dots \\ &\quad \dots + \underbrace{\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{\hat{V}} + \underbrace{\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}}_{\text{constante}} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + cte. \\ \hat{H} &= \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ext}\end{aligned}$$

0 Introducción: Ecuaciones de Kohn y Sham (DFT)

$$\begin{aligned}E[\rho] &= T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \\ \hat{H}_{KS} &= \hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} \\ \hat{H}_{KS} &= \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'}_{\text{Universal!}} + V_{xc} + V_{ext} \\ \hat{V}_{xc} &= \frac{\delta V_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad \boxed{\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(\vec{r}) \cdot \phi_i(\vec{r})}\end{aligned}$$

W. Kohn y L. J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) A1133

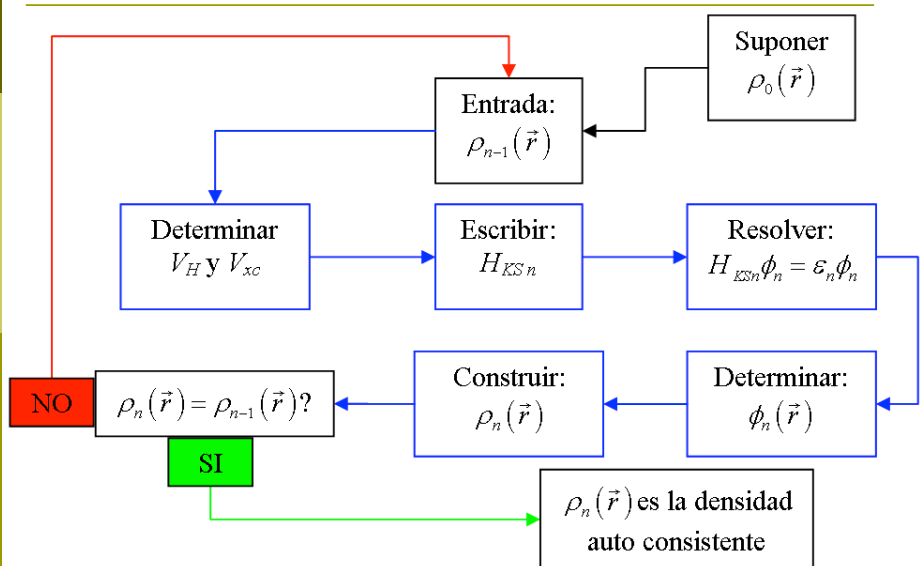
0 Introducción: Premio Nobel de Química 1998



"Self-consistent Equations including Exchange and Correlation Effects"
W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965)

0 Introducción: Solución Auto-consistente SCF

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(\vec{r}) \cdot \phi_i(\vec{r})$$

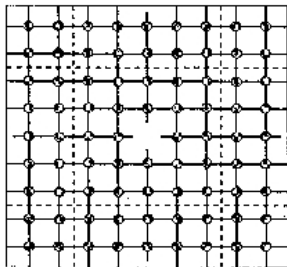


1. Modelos Estructurales

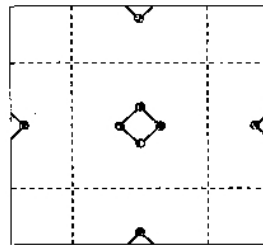
Desde el sólido en volumen, pasando por los modelos de superficie 2D a los cluster 0D.

1 Elaboración de Modelos

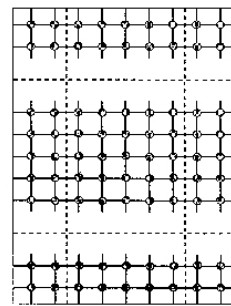
- PBC: Periodic Boundary Conditions
- Sistemas periódicos: Muestras cristalinas
- Sistemas no periódicos: *Superceldas*



Defectos



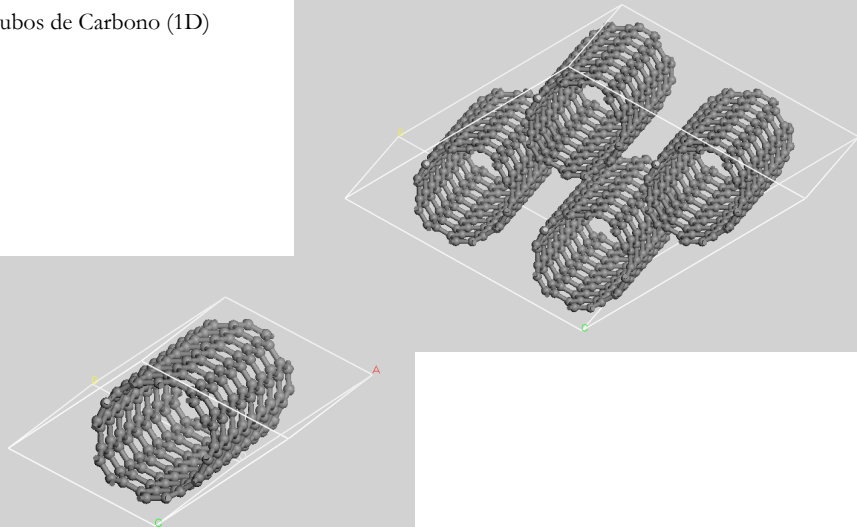
moléculas



superficies

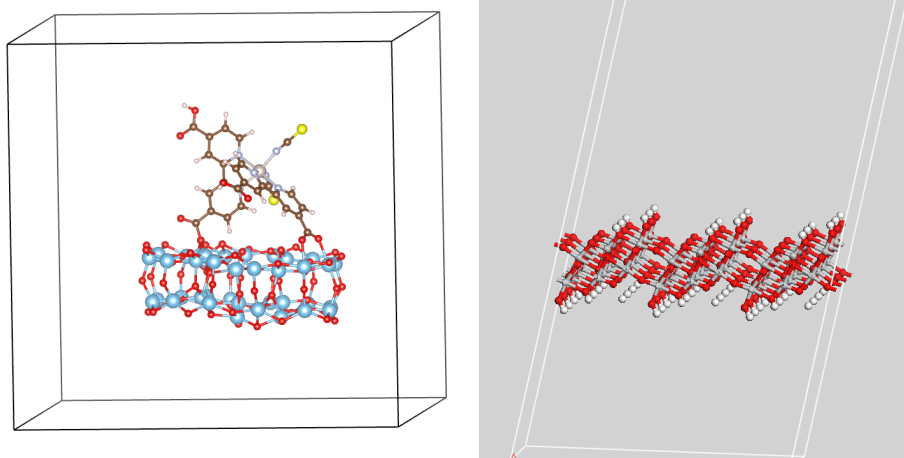
1. Modelo Periódico

Nanotubos de Carbono (1D)



1. Modelo Periódico: Superficie y Cluster

Superficie (2D) y cluster (0D) de titanatos y TiO_2



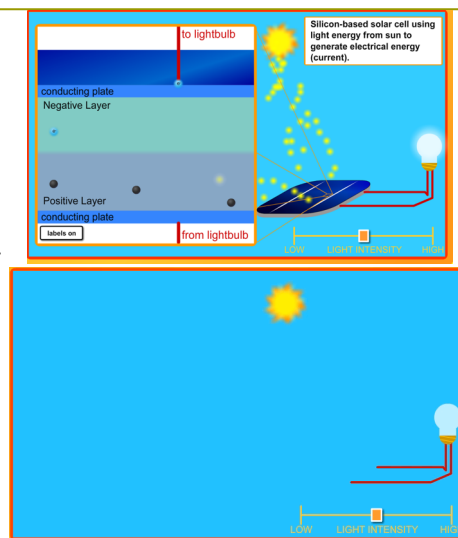
2. Celdas Solares

Reactividad y Propiedades Ópticas de
nanoestructuras de TiO_2

2. Energía Solar: Celdas Convencionales

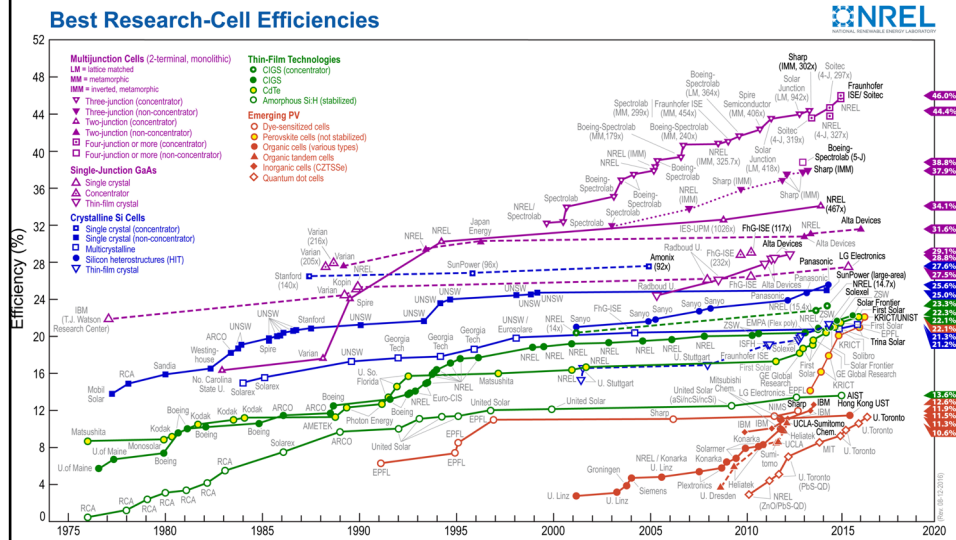
■ Características:

- Unión p-n de Silicio Monocristalino.
- Alta durabilidad.
- Eficiencia media a alta.
- Altos costos de fabricación.



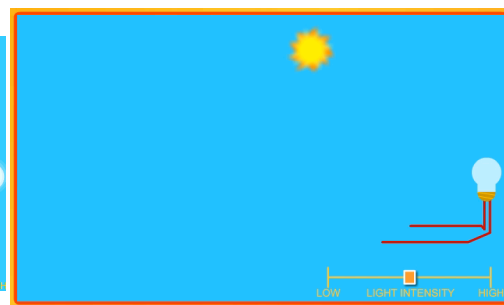
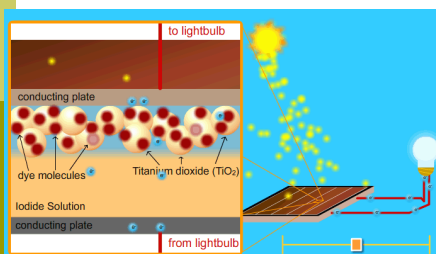
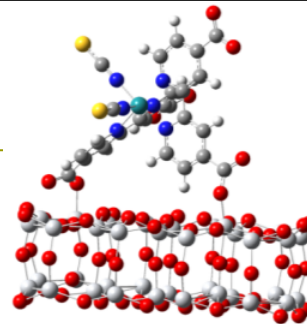
fuelle: <http://nanosense.sri.com/activities/cleanenergy/solarcellanimation.html>

2. Eficiencias para cada Tecnología

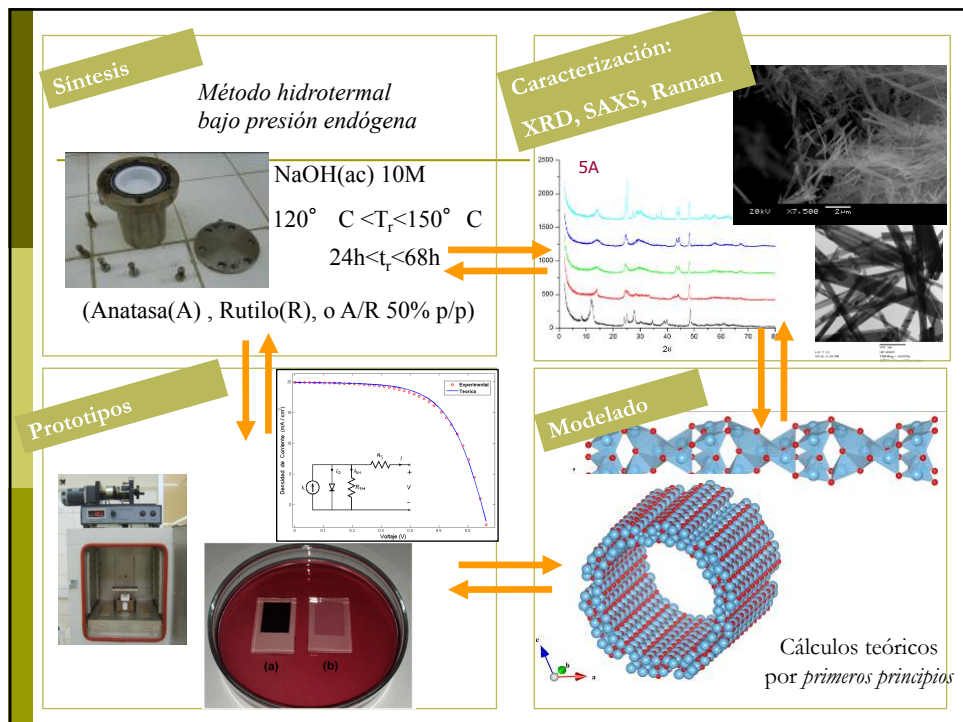


2. Celdas Solares No Convencionales

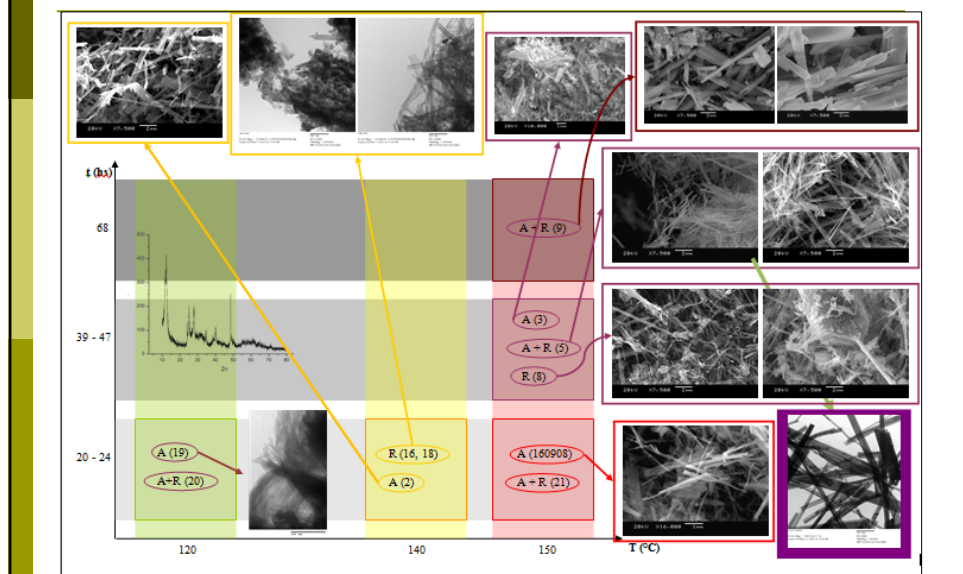
- Los fotoelectrones se promueven desde el HOMO del colorante y se inyectan a la banda de conducción del TiO_2 .
- La separación hueco-electrón determina el voltaje y corriente.



fuentes: <http://nanosense.sri.com/activities/cleanenergy/solarcellanimation.html>



2. Síntesis Hidrotermal



2. Armado de Celdas: NT TiO_2

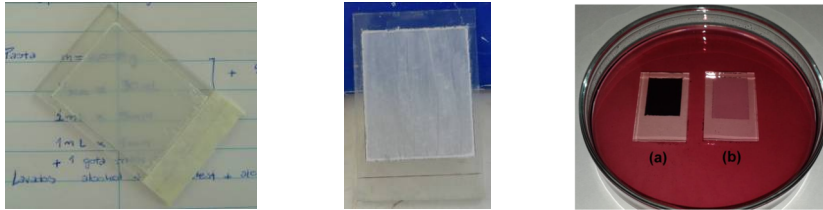


Figura 2.6-1: Fotoelectrodos basados en NTs (a) y en anatasa nanométrica (b) embebidos en solución colorante.

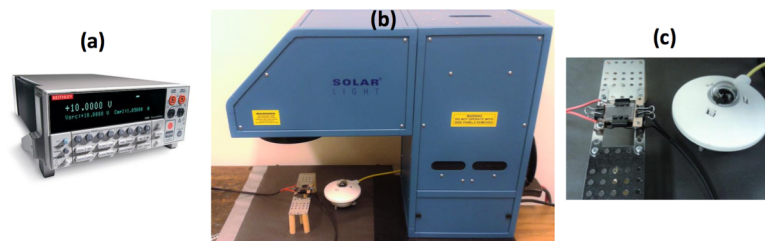
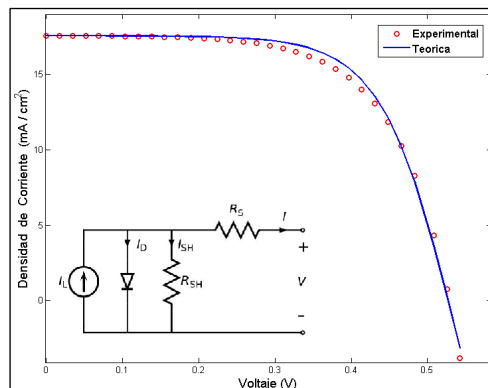
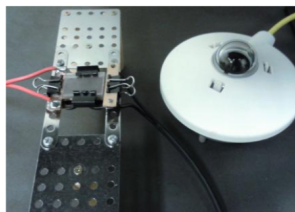


Figura 2.6-3: KEITHLEY 2400 (a), simulador solar utilizado como fuente de luz (b), prototipo DSSC con fotoelectrodo basado en NTs con electrodos conectados y piranómetro (c).

2. Eficiencias de las Celdas con NT

Curva J-V para el prototipo basado en NPs de Anatasa

Eficiencia de conversión: 5.96(5)%



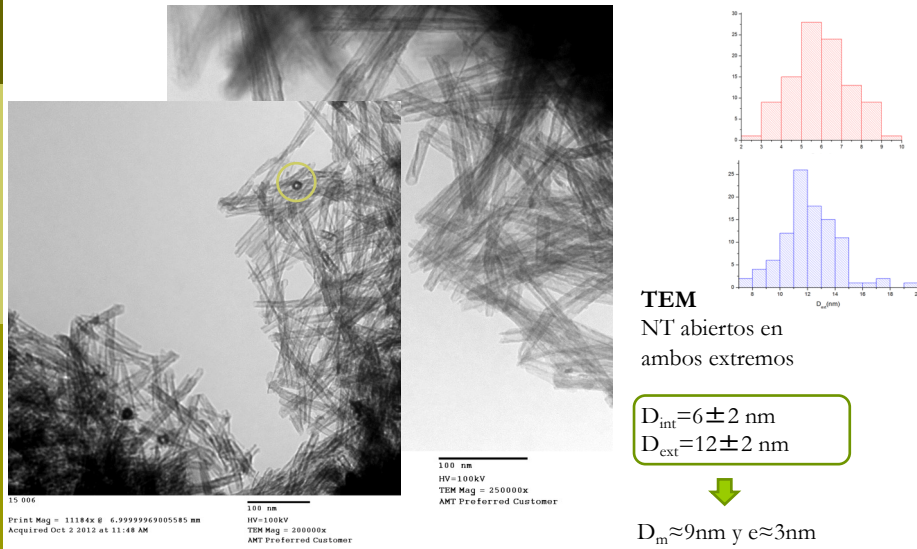
2. Caracterización Estructural: ¿Por qué Nanotubos de TiO_2 ?

- ▣ Los NT poseen una muy buena área específica y son potencialmente útiles para propósitos de DSSC.
- ▣ Dependiendo del tamaño y tipo de nanotubo se tendrá consecuencias en:
 - Propiedades ópticas.
 - Reactividad Superficial.
 - Estabilidad Química y Térmica.
- ▣ **Es importante conocer la morfología y estructura de los nanotubos (bloque de construcción)**
- ▣ **Poca información y controversial referente a la estructura química de diferentes nanotubos de TiO_2 .**

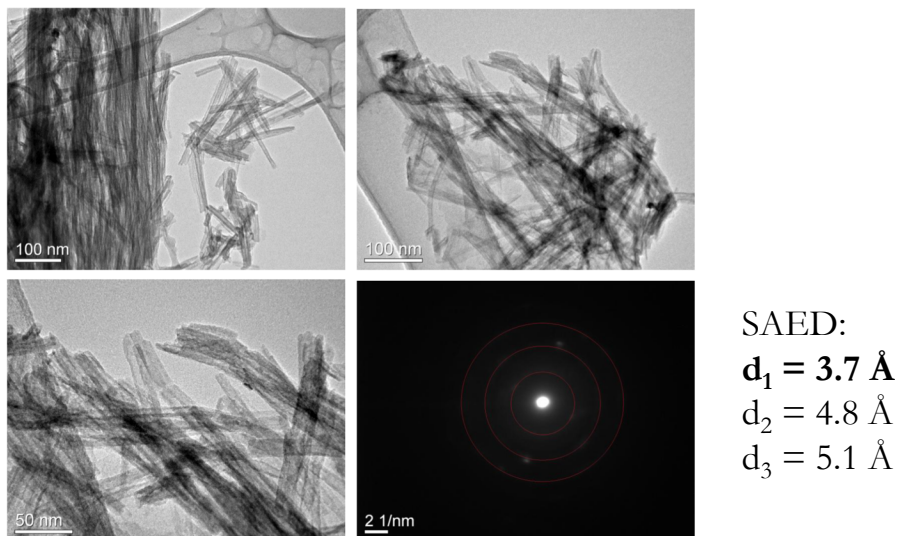
2. Caracterización Estructural

- | | |
|--------------------------------------|----------------------------------|
| ▣ Microscopia Electrónica: | ▣ Difracción de Rayos X: |
| ■ Morfología | ■ Orden de Largo Alcance |
| ■ Estructura cristalina local | ■ Polimorfos de TiO_2 |
| ■ TEM | ■ Tamaño de dominio cristalino |
| ■ HRTEM | ■ Dispersión Debye |
| ▣ SAXS: | ▣ Microscopia Raman: |
| ■ Dispersión a bajo ángulo | ■ Estructura local y extendida |
| ■ Contraste de densidad electrónica. | ■ Muestras cristalinas y amorfas |
| ■ Nanoestructura de los materiales | |

2. Caracterización de NT: TEM



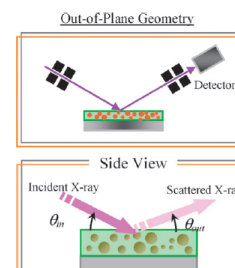
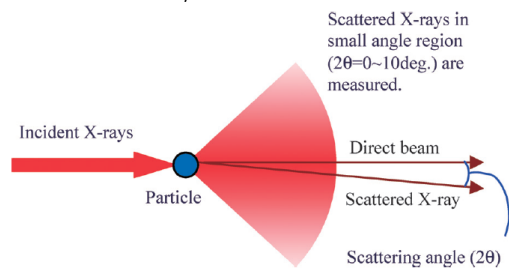
2. Caracterización de NT: HRTEM (II)



2. Caracterización de NT: SAXS

■ Grazing Incidence Small Angle X-Ray Scattering (GI-SAXS)

- Contraste de densidad electrónica.
- Efecto de la Morfología.
- Distancias características.
- Pueden ajustarse Modelos

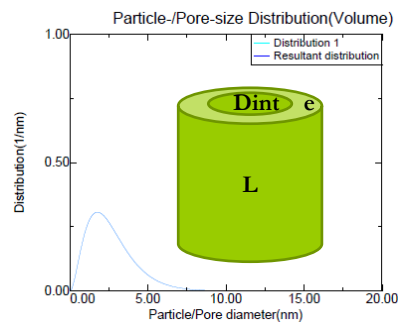
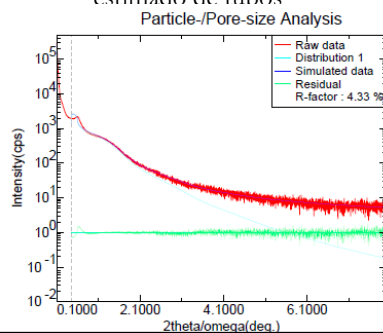


2. Caracterización de NT: SAXS

■ Grazing Incidence Small Angle X-Ray Scattering (GI-SAXS)

■ Morfología y distancias características.

- El ajuste permita estimar dos distancias características de $e=2.6(2)$ nm y $D_{int}=5.8(2)$ nm.
- El primer valor se acerca al espesor de pared y el segundo al diámetro estimado de tubos



2. Caracterización de NT: Conclusiones Parciales

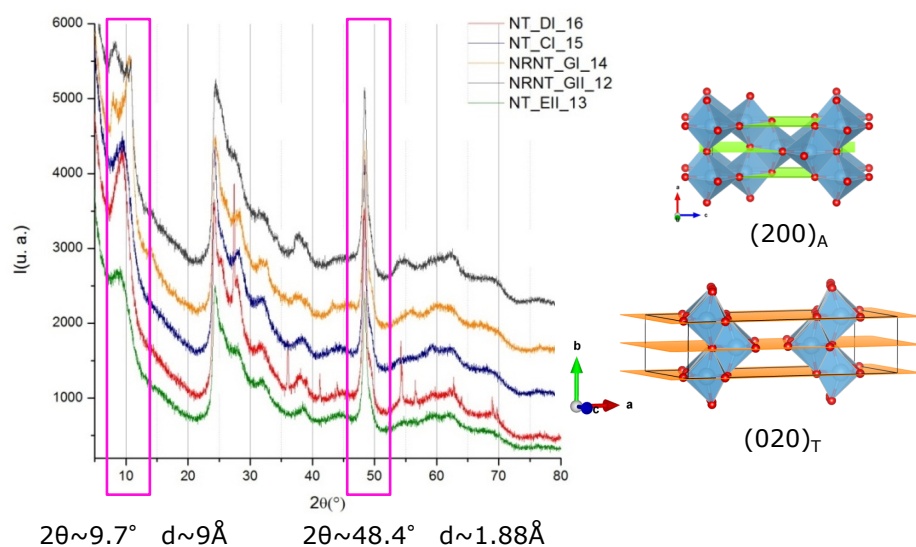
□ Conclusión Parcial:

- Nanotubos
- Espesor medio de 2 a 3 nm
- Diámetro medio de 9(1) nm

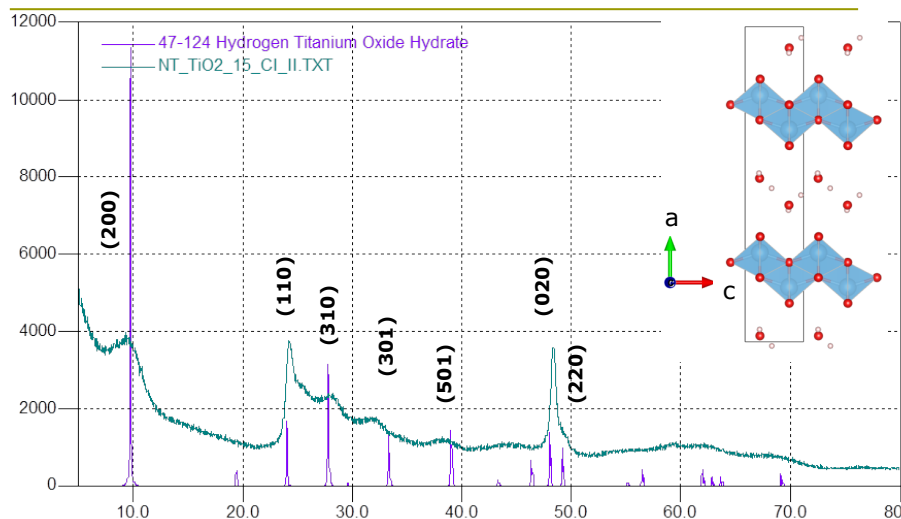
□ ¿Cuál es la estructura de los NT?

- Difracción de Rayos X
- Microscopia Raman

2. Caracterización NT: XRD



2. Caracterización NT: $H_{2-x}Na_xTi_2O_5 \cdot yH_2O$

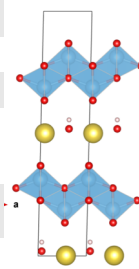


[1] Kataoka, K. et al Inorganic Chemistry **2013**, 52(24), 13861-13864

[2] Peng Chihwei et al, Chemistry of Materials **2008**, 20, 23 7228- 7236

2. Caracterización de NT: Titanatos de Sodio e Hidrógeno

	SG	a	b	c	α	β	γ
$H_2Ti_3O_7$ EXP[1]	P2₁/m C 2/m	16.1160 16.0380(8)	3.7625 3.7533(1)	9.5245 9.1982(3)		99.10 101.414(3)	
$Na_2Ti_3O_7$	P2 ₁ /m	8.6619	3.8158	9.2179		101.77	
$H_{1/2}Na_{3/2}Ti_3O_7$	P2 ₁ /m	9.0787	3.8223	9.1391		103.96	
$HNaTi_2O_5$ EXP [1]	P 1 P 1	3.6363 3.6414(3)	17.3026 17.286(6)	3.0336 3.025(2)	91.60 91.20	89.89 89.90	85.79 88.20
$H_2Ti_2O_5$	P 1	3.7453	17.5198	3.0251	90.18	90.06	89.14
$H_2Ti_2O_5 \cdot 1/2 H_2O$	P 1	3.7539	18.7422	3.0400	90.24	90.58	84.29
$H_2Ti_2O_5 \cdot H_2O$	P 1	3.7565	19.5686	3.0487	91.38	89.13	89.14



Cálculos DFT: Código VASP

Ecut=400 eV

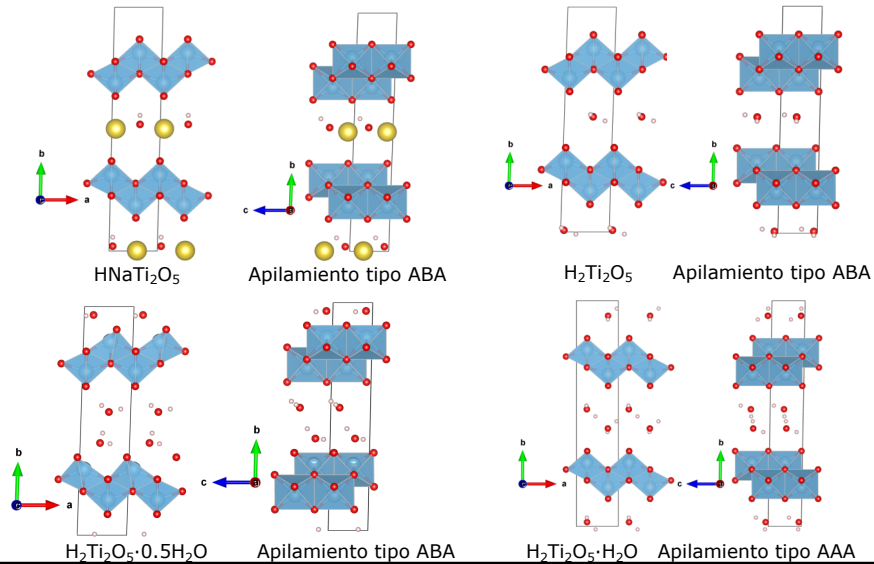
Ondas Planas

xc-pot GGA-PBE

[1] Kataoka, K. et al Inorganic Chemistry **2013**, 52(24), 13861-13864

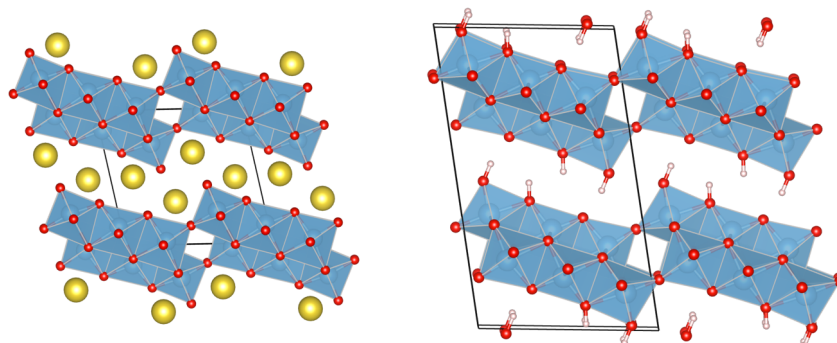
[2] Peng Chihwei et al, Chemistry of Materials **2008**, 20, 23 7228- 7236

2. Caracterización de NT: Generación de Modelos en base a $\text{H}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$



2. Caracterización de NT: Generación de Modelos en base a $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

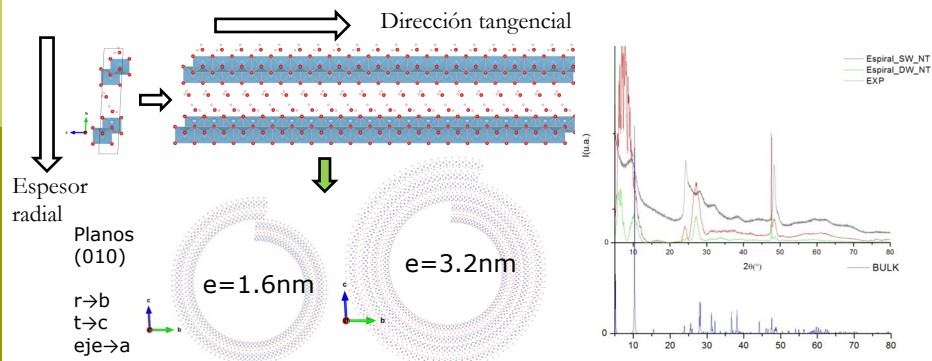
▣ Obtención del modelo de trititanato $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$



2. Caracterización de NT: Con los Modelos determinan los XRPD

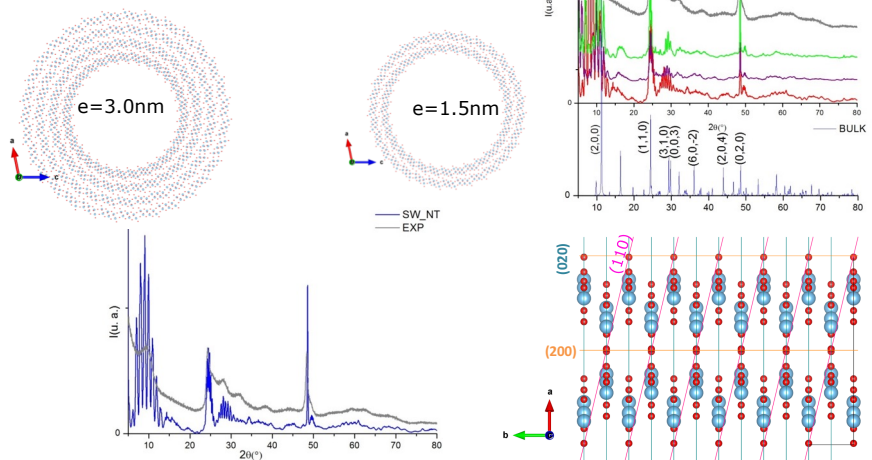
■ Construcción de modelos de nanotubos de tamaño real usando $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

1. Se parte del bulk y se identifican direcciones: Radial, Tangencial y Periódica
2. Se multiplican las celdas
3. Se enrrolla el tubo y se genera una supercelda
4. Patrón de Difracción de Rayos X Simulado.



2. Caracterización de NT: Modelo de Nanotubos de tamaño real $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

El modelo que mejor ajusta es: NT concéntricos de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ de diámetro medio $D_{\text{medio}} = 9\text{ nm}$

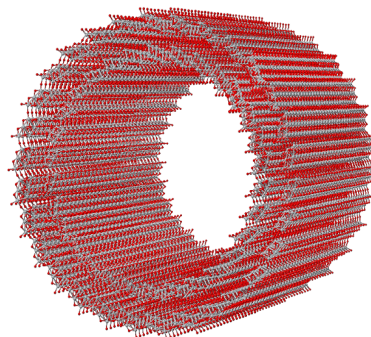


2. Caracterización de NT: Difracción de Rayos X

- ❑ Ajuste mediante modelo periódico, usando supercelda, fue satisfactorio.
- ❑ Existe razonable correspondencia en la posición de picos, pero pobre en las intensidades.
- ❑ **Necesidad de plantear una mejor descripción del patrón de difracción.**
- ❑ **Se propone la elaboración de un modelo finito: cluster.**
- ❑ **Patrón de Difracción por Dispersión de Debye es una alternativa interesante.**

Metodología: Modelo de NT de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

- ❑ Generación del Modelo:
 - Celda unidad
 - Definir direcciones radiales y axiales
 - Generar cluster
 - Determinar el Patrón de Dispersión de Rayos X correspondiente

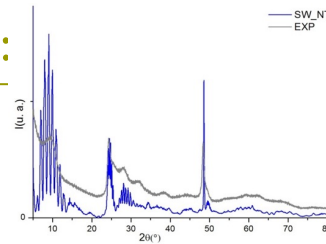
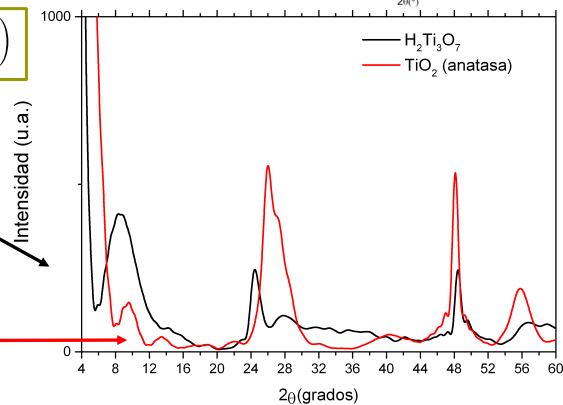
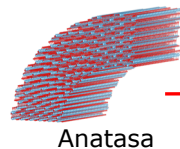
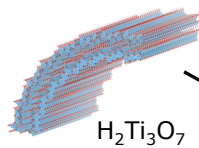


2. Caracterización de NT:

■ Comparación de Modelos

■ Anatasa versus Trititanato

$$I(q) = \frac{NA(q)P(q)}{R^2} \sum_i \sum_j \left(f_i f_j \frac{\sin(qr_{ij})}{qr_{ij}} \right)$$



2. Caracterización de NT:

Ajuste Global del Patrón de Dispersión de Rayos X:

■ Variables estructurales

- Largo de Tubo (L)
- Radio Medio (R_m)
- Espesor (e)

■ Variables secundarias

- Línea de Base
- Factor de Escala

■ Pendiente:

- Distribución de Tamaños
- Efectos de Tensión (parcial)

■ Implementado en MatLab

F. Pignanelli y L. Fernández

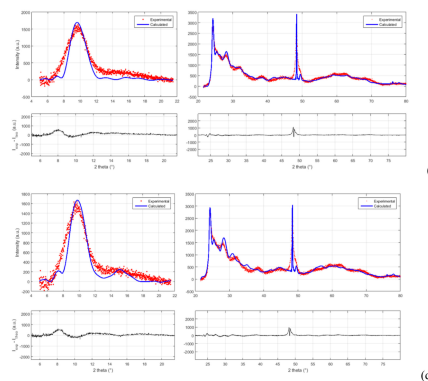
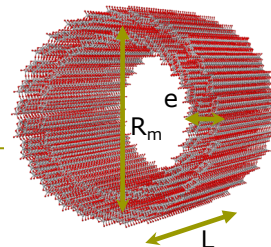


Fig. 7. Full pattern profile fitting for different NTs: (a) $H_2Ti_3O_7$, (b) $H_2Ti_3O_7$, (c) for double-walled $H_2Ti_3O_7$ nanotube and (d) for double-walled $H_2Ti_3O_7$ nanotube with 60 nm in length, 40 nm of mean radius and 3.2 nm of wall thickness.

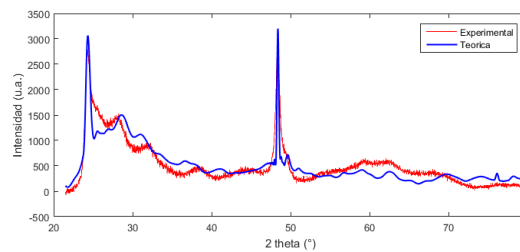
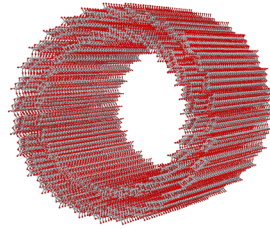
2. Conclusión de la sección:

■ NT de $\text{H}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$:

Raman y XRD

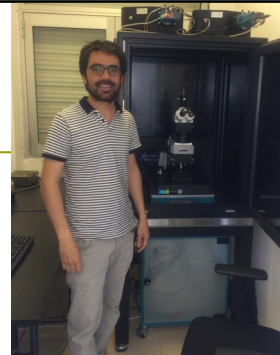
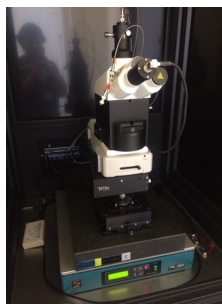
- $R_{\text{interno}} = 3.6 \text{ nm}$
- $R_{\text{externo}} = 6.8 \text{ nm}$
- $R_{\text{medio}} = 5.2 \text{ nm}$
- $\text{Largo} = 33.8 \text{ nm}$

■ Resultados compatibles con HRTEM, SAXS !

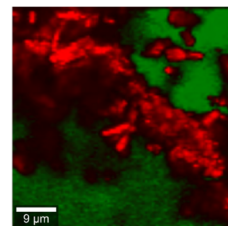
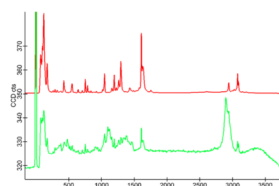
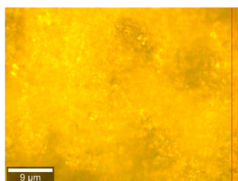


2. Caracterización por Microscopia Raman

- Conjuga Microscopia Confocal con Espectroscopia Raman
- Un espectro Raman por cada pixel de la imagen
- Información 3D
- Ejemplo:



Formulaciones Farmacéuticas:

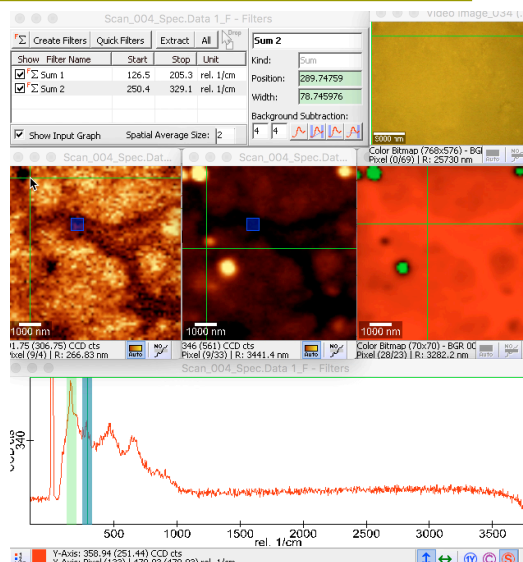


2. Caracterización de NT: Microscopia Raman

- Muestra de NT calentados a $T=200^{\circ}\text{C}$.
- Presencia de Nanopartículas de Anatasa en muestra de NT.

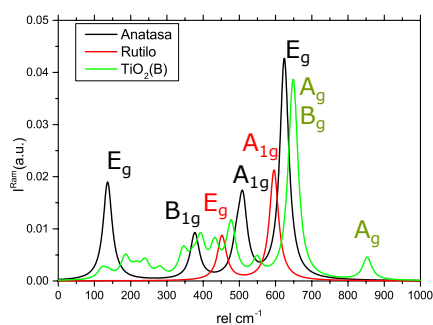
Ejemplo de Funcionamiento:

- Cada pixel de la imagen contiene un espectro Raman, constituyendo así una técnica hiperespectral.
- Con esta información es posible reconstruir todo tipo de imágenes, por ejemplo siguiendo la intensidad de una determinada banda Raman



2. Modelado: Espectros Raman de polimorfos de TiO_2

Espectros Raman Calculados



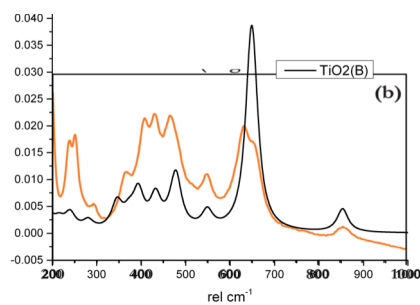
Pobre información referente a
estructura de NT de TiO_2

Cálculos DFT: Código VASP

Ecut=400 eV

Ondas Planas

DFPT fonones



Espectros Raman Calculados y Experimental:
Dylla et al, J. Phys. Chem. Lett. 2012, 3, 2015 2019

2. Modelado: Espectro Raman $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ teórico

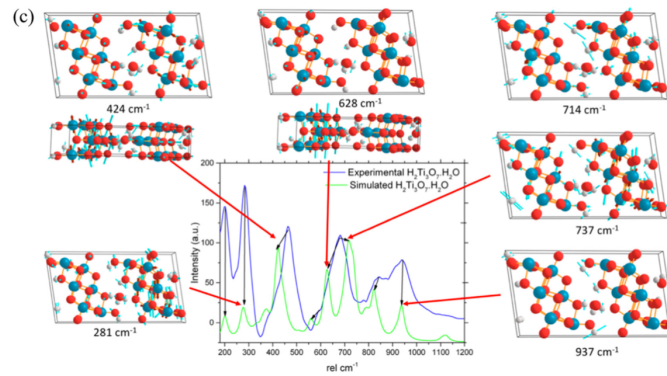


Fig. 8. (a) Atom decomposed phonon density of states for $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7-0.67\text{H}_2\text{O}$. (b) Experimental and simulated Raman spectra for $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7-0.67\text{H}_2\text{O}$. The black arrows show the correspondence between experiment and simulation. Note: The intensity was normalized for an easy comparison. (c) Phonon eigenvectors obtained from DFT calculations, associated to the most relevant Raman peaks.

2. Eficiencias de las Celdas: Anatasa versus NT de TiO_2

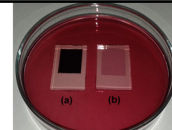
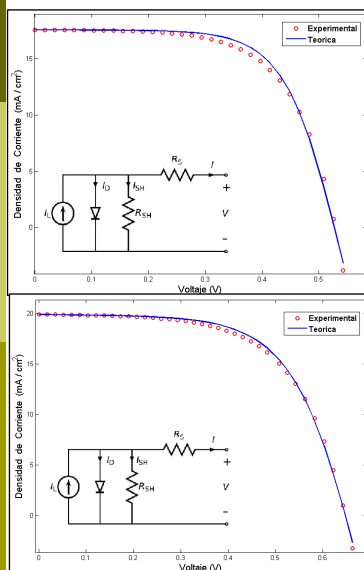
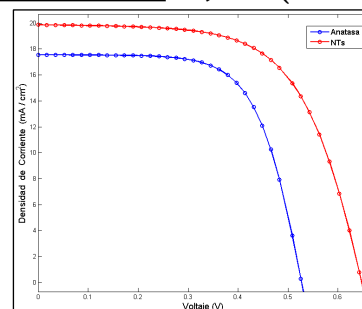


Figura 2.6-1: Fotoelectrodos basados en NTs (a) y en anatasa nanorods (b) en solución colorante.



Curva J-V para el prototipo basado en NPs de anatasa

Eficiencia de conv: 5,96% (Anatasa)



Curva J-V para el prototipo basado en NTs de titanatos

Eficiencia de conv: 7,71% (NT)

2. Conclusiones parciales:

- Importancia de la complementariedad de Técnicas de Caracterización Estructural.
- Interacción Teórico-Experimental para generar modelos estructurales relevantes para XRD y Raman
- Entender y predecir resultados experimentales.
- El uso de la **Dispersión de Debye** mejoró considerablemente la descripción de la dispersión de Rayos X por parte del modelo NT's.
- NT's:
 - Caracterización de NT de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$
 - Muy buena eficiencia de conversión $\sim 8\%$

Journal of Energy Storage 12 (2017) 66–77



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Energy Storage

journal homepage: www.elsevier.com/locate/est



Characterization of titanate nanotubes for energy applications

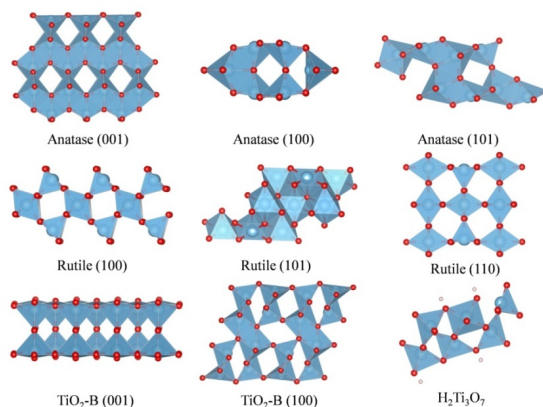


Luciana Fernández-Werner, Fernando Pignanelli, Benjamín Montenegro,
Mariano Romero, Helena Pardo, Ricardo Faccio*, Álvaro W. Mombrú

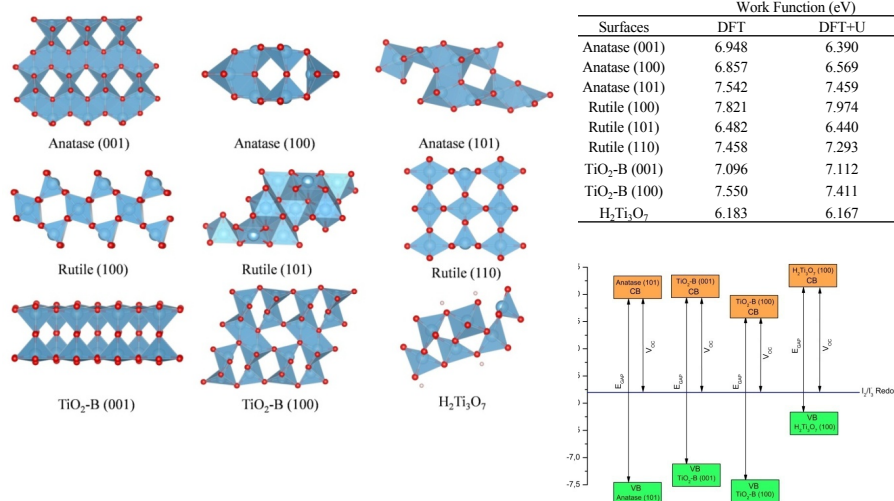
Centro NanoMat/CrystMat-Lab, DETEMA, Facultad de Química, Universidad de la República, Uruguay

2. Adsorción de Moléculas sobre Superficies

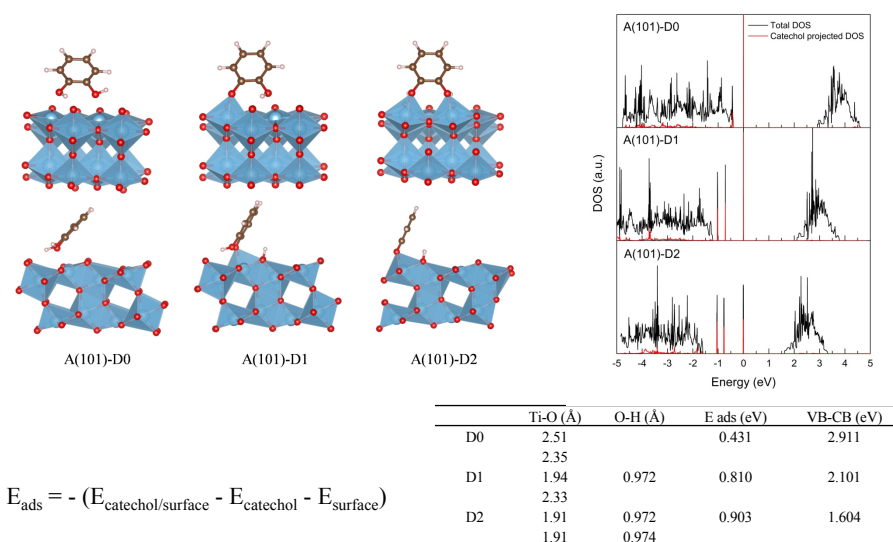
Adsorción de molécula colorante modelo -Catechol- sobre superficies de titanato de hidrógeno y TiO_2 -B para aplicaciones en DSSC



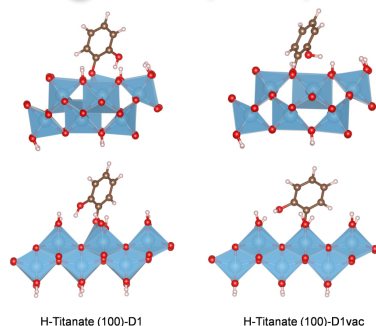
2. Superficies de Polimorfos y Titanatos de óxido de titanio.



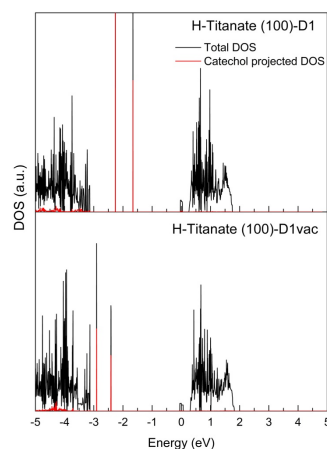
Catechol sobre Anatasa (101)



Catechol sobre Titanato de hidrógeno (100)



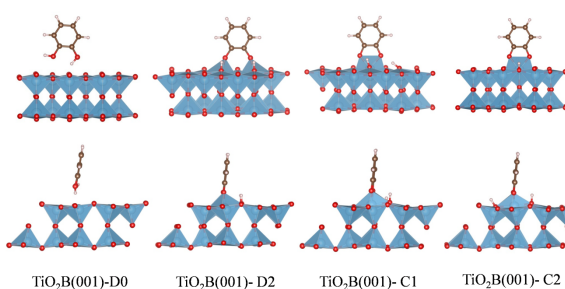
	Ti-O (Å)	O-H (Å)	E _{ads} (eV)	VB-CB (eV)
D0	3.46		0.260	2.536
	3.46			
D2	2.13	0.977	-1.615	
	2.02	0.974		
C	1.96	0.973	-0.820	1.552
	2.12	0.993		



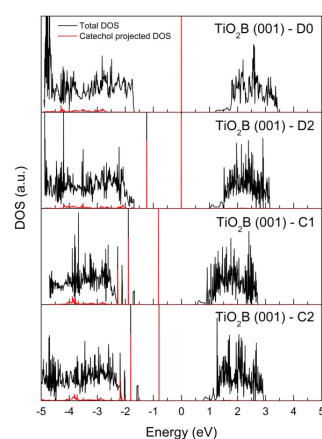
	Ti-O (Å)	O-H (Å)	E _{ads} (eV)	VB-CB (eV)
D1	1.95	0.974	1.096	1.624
D1-vac	2.06	0.972	1.750	2.354
	2.11			

Catechol/A(101) E_{ads} = 0.903 eV, VB-CB = 1.604 eV

Catechol sobre TiO₂-B (001)

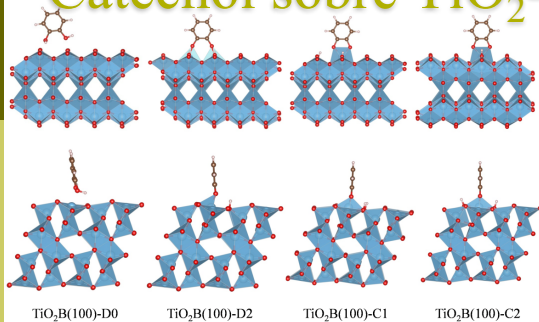


	Ti-O (Å)	O-H (Å)	E _{ads} (eV)	VB-CB (eV)
D0	2.73		-0.111	1.197
	2.89			
D2	1.92	0.976	-0.489	0.919
	1.92	0.976		
C1	2.01	0.978	-1.488	1.384
	2.08	0.989		
C2	2.02	0.980	-1.693	1.571
	2.02	0.979		

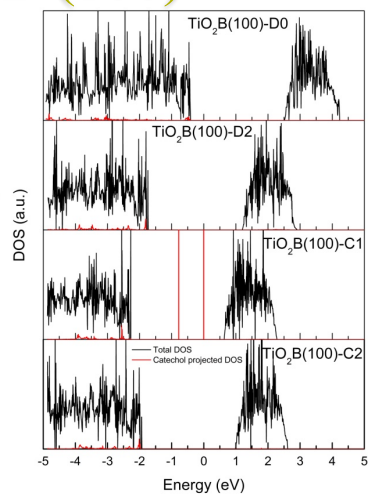


Catechol/A(101) E_{ads} = 0.903 eV, VB-CB = 1.604 eV

Catechol sobre $\text{TiO}_2\text{-B}$ (100)

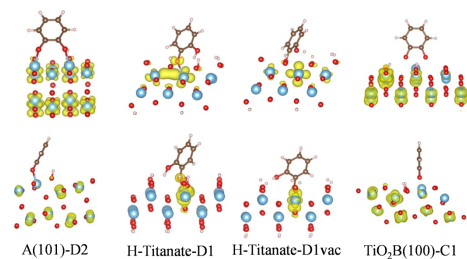
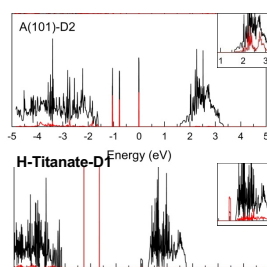
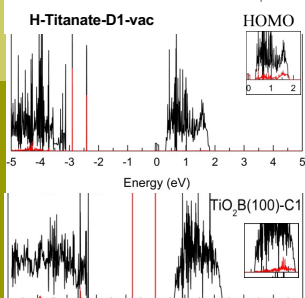
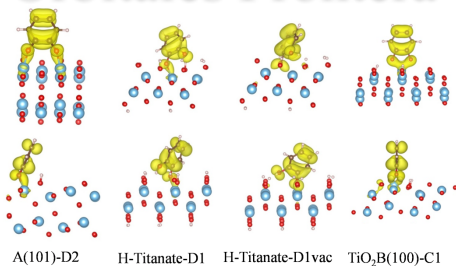


	Ti-O (Å)	O-H (Å)	E_{ads} (eV)	VB-CB (eV)
D0	2.464 2.226		0.395	2.931
D2	1.879 1.879	0.980 0.980	1.068	2.938
C1	1.942 1.972	0.978 0.979	0.285	0.637
C2	1.961 1.956	0.978 0.972	0.804	2.918



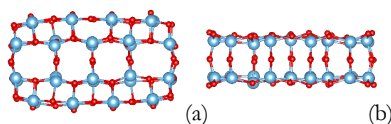
Catechol/ $\text{A}(101)$ $E_{\text{ads}} = 0.903$ eV, VB-CB = 1.604 eV

Orbitales Frontera



LUMO

Interacción $\text{TiO}_2(\text{B})$ -N719



Clúster de $\text{Ti}_{36}\text{O}_{64}$ optimizado basado en la superficie $\text{TB}(001)$ (proyección superior (a) y lateral (b))

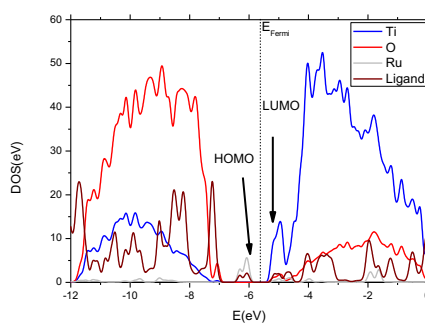
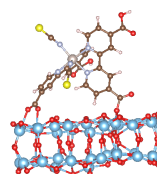
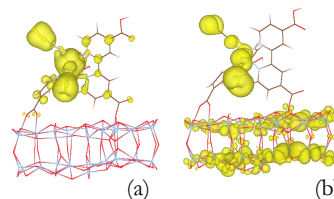


Diagrama de densidad de estados local (LDOS) proyectado sobre Ti, O, Ru y ligando N719. Nota: el nivel de Fermi se encuentra en $E = -5.62$ eV.

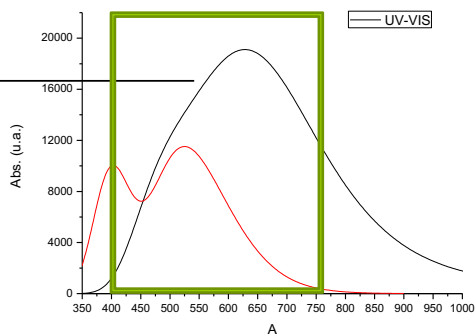
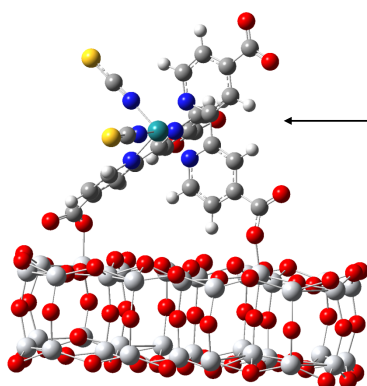


Estructura final optimizada N719- $\text{Ti}_{36}\text{O}_{64}$



Densidad de estados local proyectada para HOMO (a) y LUMO (b)

Propiedades Ópticas $\text{TiO}_2(\text{B})$ -N719



Conclusiones de la Segunda Parte

- ❑ No todas las superficies semiconductoras estudiadas promueven la adsorción de catechol y la transferencia electrónica desde el colorante a la superficie.
- ❑ La adsorción sobre $\text{TiO}_2\text{-B}$ (001) no es energéticamente probable debido a su baja energía superficial, aunque el gap entre VB y CB es el apropiado para la transferencia electrónica.
- ❑ La adsorción sobre $\text{TiO}_2\text{-B}$ (100)-C1 es energéticamente probable e involucra un pequeño gap para la transferencia electrónica.
- ❑ La superficie titanato de hidrógeno conteniendo una vacancia de oxígeno es la más apropiada para aplicaciones DSSC debido a su óptima energía de adsorción y pequeño gap entre VB y CB.
- ❑ Los gráficos de los orbitales frontera avalan esta conclusión mostrando el solapamiento orbital colorante/superficie en HOMO, permitiendo la fácil transferencia electrónica.



3. Superficies Catalíticas

Espinelas para eliminación de
Organofosfatos (PDMP)

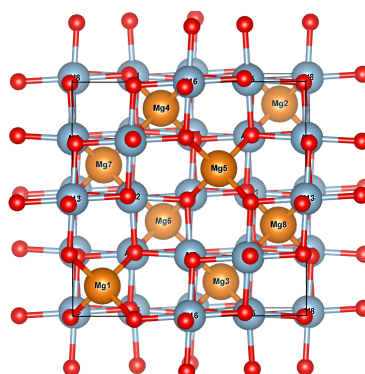
3. Modelo de Superficie para Espinela

□ Reactividad de Superficie

- ¿Cuál es la Superficie?
- ¿Cuál es la terminación de la Superficie?

□ Qué rol cumple la superficie?

- Competencia para la adsorción de: propanol y pdmp
- Cinética de Eliminación

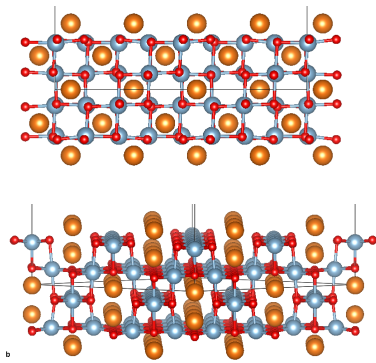


3. Superficies

- Se consideran muchos cortes para la superficie.
- No es posible hacer un corte simétrico y mantener la estequiometría.
- Esto genera varias opciones: generar defectos, generar diferentes estados de carga, etc.
- El problema se puede solucionar parcialmente compensando los dipolos superficiales.

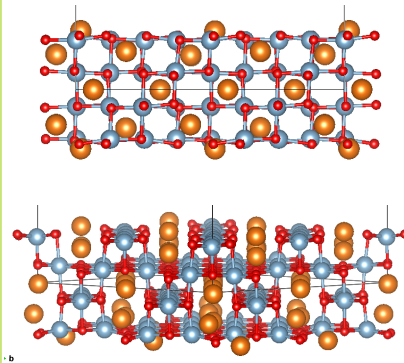
3. Superficie #2 terminada en Mg y estequiométrica: surf-mg-sym-stoich

■ ESE=1.59 J/m²



Primer Mínimo Local

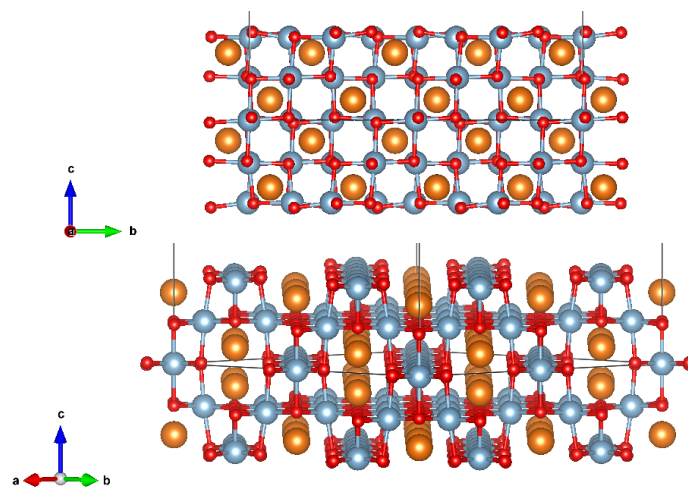
■ ESE=1.40 J/m²



Verdadero Mínimo

3. Superficie #3 terminada en Al pero no estequiométrica: surf-al-sym

■ ESE = 1.53 J/m²



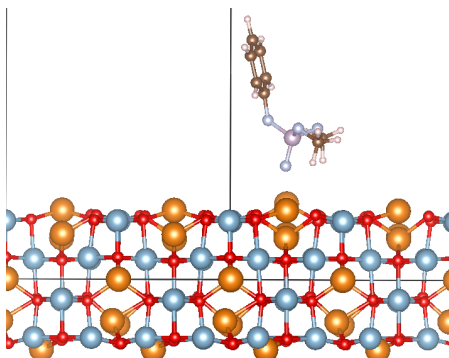
3. Adsorción Molecular

- Superficie #2 terminada en Mg y estequiométrica:

surf-mg-sym-stoich

- Sitio de coordinación: Mg

	eV	kcal/mol
$E_{\text{ads_mg_pdmp}}$	-1.09	-25.02
$E_{\text{ads_mg_prop}}$	-0.82	-18.93



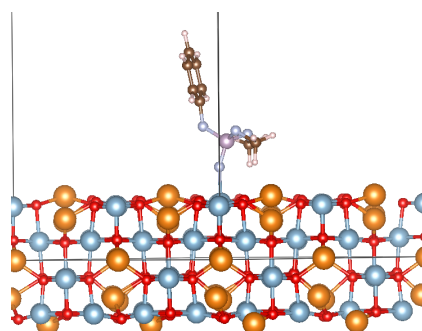
3. Adsorción Molecular

- Superficie #2 terminada en Mg y estequiométrica:

surf-mg-sym-stoich

- Sitio de coordinación: Al

	eV	kcal/mol
$E_{\text{ads_al_pdmp}}$	-0.56	-12.97
$E_{\text{ads_al_prop}}$	-0.49	-11.27

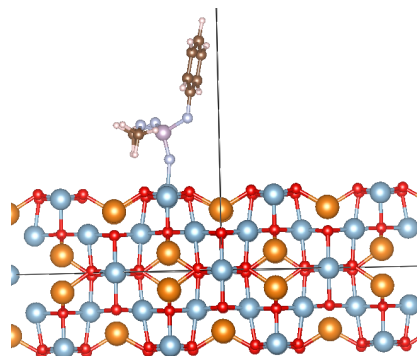


3. Adsorción Molecular

■ Superficie #3 terminada en Al y no estequiométrica:
surf-al-sym

■ Sitio de adsorción: Al

	eV	kcal/mol
$E_{\text{ads_al_pdmp}}$	-0.67	-15.31
$E_{\text{ads_al_prop}}$	-0.41	-9.51



3. Conclusiones Parciales

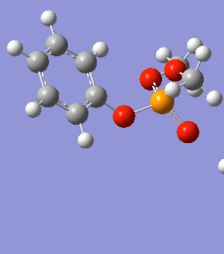
- PDMP prefiere la adsorción sobre Mg por sobre Al en todas las configuraciones: #2 y #3.
- La misma tendencia se obtiene para el propanol.
- Con estos resultados se procede a evaluar los aspectos cinéticos:
 - Barrera de Activación
 - Estado de Transición

3. Cinética de Reacción

- ▣ Cálculos en Fase Gaseosa
- ▣ Obtenemos la energía de formación mediante:
$$E_{\text{form}} = E_{\text{productos}} - E_{\text{reactivos}}$$
- ▣ Buscamos obtener el estado de transición, mediante el cálculo de frecuencias.

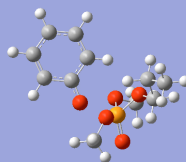
Gaussian Calculations

▣ Inicio:



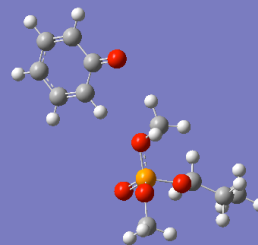
E=-1147.5405 a.u.

▣ Estado de Transición:



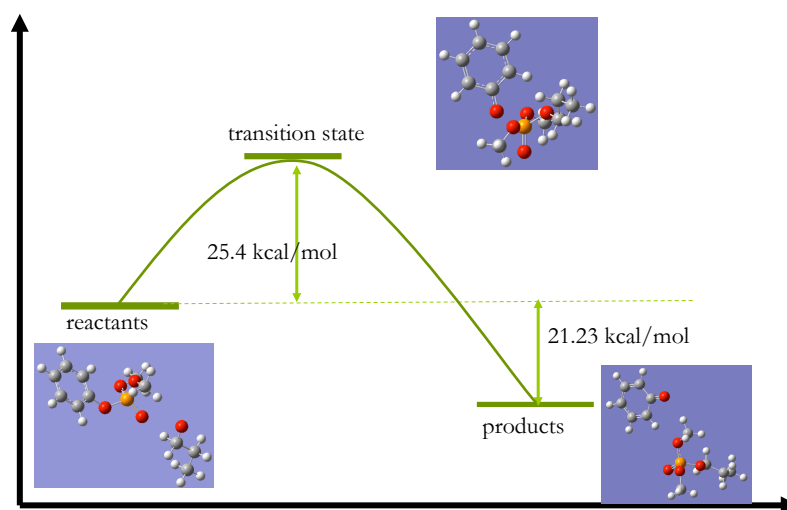
E=-1147.5000 a.u.

▣ Final:



E=-1147.5746 a.u.

3. Sistema Fase Gaseosa



3. Conclusiones

- Se obtuvieron las energías de reacción 21.23 kcal/mol.
- Se obtuvo el potencial barrera, correspondiente a 25.4 kcal/mol
- En base a estas geometrías se elabora el modelo en superficie y se determinarán los mismos valores.

4. Almacenamiento de Energía

Grafeno dopado con Pt para
Almacenamiento de Hidrógeno

4. Nanoestructuras de Carbono

- ▣ Las nanoestructuras de carbono se muestran como una alternativa interesante para almacenamiento de hidrógeno.
- ▣ De todas formas, la baja energía de interacción a T_{amb} limita las capacidades de almacenamiento, y por ende su uso.
- ▣ Una alternativa es incorporar TM en grafeno para mejorar la capacidad. Los TM tienden a aglomerarse, por lo cual la alternativa de dopar el grafeno es muy interesante.

4. Reactividad del Pt aislado

■ Complejos de H₂...Pt

- El Pt disocia la molécula de Hidrógeno

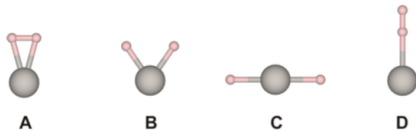


Fig. 1. Initial geometries for H₂ interacting with a free Pt atom. The pink and grey balls correspond to hydrogen and platinum atoms, respectively. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Table 1
Binding energies (BE), magnetic moments (μ), Pt–H and H–H distances for PtH₂ systems.

PtH ₂ system	BE (eV)	$\mu(\mu_B)$	$d_{\text{Pt-H}}$ (Å)	$d_{\text{H-H}}$ (Å)
A	unstable	–	–	–
B	–2.61	0	1.53	2.12
C	–0.10	1.383	1.67	–
D	–0.43	0	1.74	0.81

$$BE(H_2) = E(PtH_2) - E(H_2) - E(Pt)$$

4. Pt adsorbido en Grafeno y SAV-Grafeno

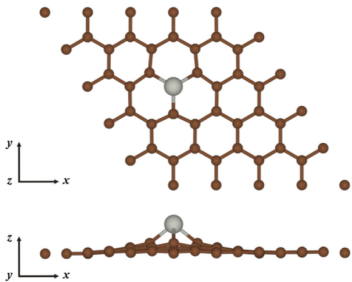


Fig. 2. Final geometry for Pt adsorbed on the vacancy for g55v. The grey and brown balls correspond to platinum and carbon atoms, respectively. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Table 2
Binding energies (BE), C–Pt and C–C distances for Pt-g55 and Pt-g55v systems. For C–C bonds, first-neighbor interactions are indicated.

System	BE (eV)	$d_{\text{C-Pt}}$ (Å)	$d_{\text{C-C}}$ (Å)
Pt-g55 bridge	–1.26 eV	2×2.15	1×1.47
Pt-g55 top	–1.13 eV	1×2.07	3×1.46
Pt-g55 hollow	–0.47 eV	6×2.41	6×1.44
Pt-g55v	–8.51 eV	3×1.96	3×1.41

$$BE(Pt) = E(Pt/g55) - E(Pt) - E(g55)$$

$$BE(Pt) = E(Pt/g55v) - E(Pt) - E(g55v)$$

4. Pt...H₂ adsorbido en Grafeno y SAV-Grafeno

$$\square BE(H_2) = E(H_2 / Pt/g55) - E(H_2) - E(Pt/g55)$$

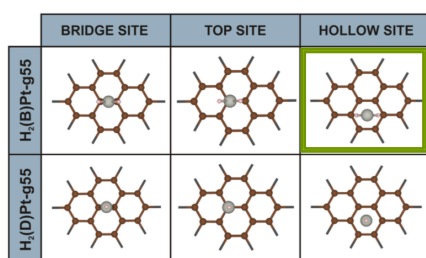


Table 3
Binding energies (BE), Pt-H, H-H and C-Pt distances for H₂(B/D)Pt-g55 systems (hollow/bridge/top).

System	BE (eV)	d _{Pt-H} (Å)	d _{H-H} (Å)	d _{C-Pt} (Å)
H ₂ (B)Pt-g55 bridge	-1.91	2 × 1.55	1 × 1.89	2 × 2.55
H ₂ (B)Pt-g55 top	-2.04	2 × 1.55	1 × 1.88	1 × 2.45
H ₂ (B)Pt-g55 hollow	-2.62	2 × 1.55	1 × 1.95	6 × 2.72
H ₂ (D)Pt-g55 bridge	-0.60	1 × 1.86	1 × 0.75	2 × 2.18
H ₂ (D)Pt-g55 top	-0.61	1 × 1.85	1 × 0.75	1 × 2.12
H ₂ (D)Pt-g55 hollow	-0.77	1 × 1.77	1 × 0.77	6 × 2.55

$$BE(H_2) = E(H_2/Pt/g55) - E(H_2) - E(Pt/g55)$$

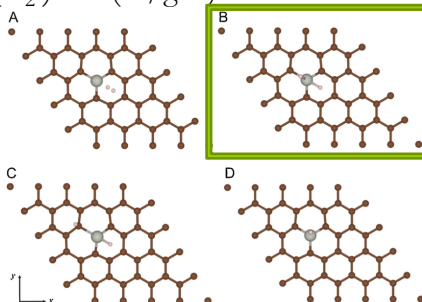
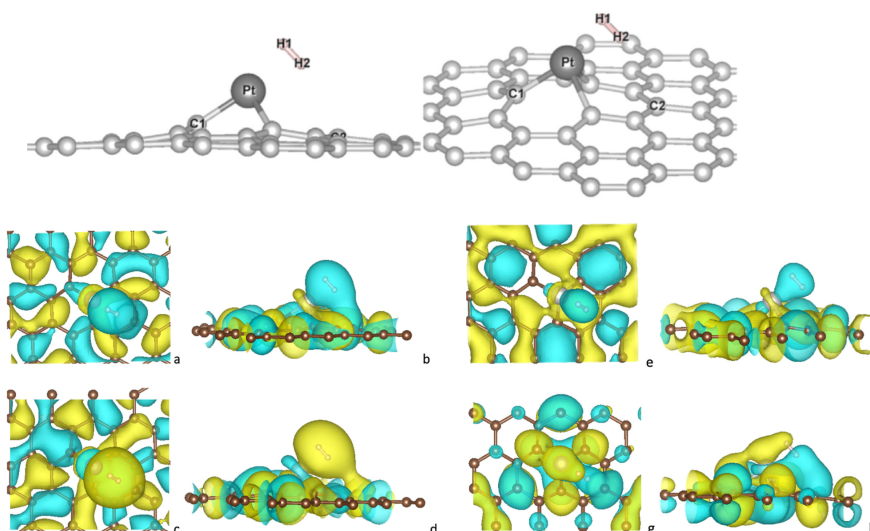


Table 4
Binding energies (BE), Pt-H, H-H and C-Pt distances for H₂(A/B/C/D)Pt-g55v systems.

System	BE (eV)	d _{Pt-H} (Å)	d _{H-H} (Å)	d _{C-Pt} (Å)
H ₂ (A)Pt-g55v	-0.42	1 × 1.86	1 × 0.84	2 × 1.99
H ₂ (B)Pt-g55v	-0.50	2 × 1.66	1 × 2.14	2 × 1.99
H ₂ (C)Pt-g55v	-0.11	1 × 1.67	-	2 × 1.97
H ₂ (D)Pt-g55v	-0.41	3.39	1 × 0.74	3 × 1.96

$$BE(H_2) = E(H_2/Pt/g55v) - E(H_2) - E(Pt/g55v)$$

4. Pt...H₂ SAV-Grafeno: Complejo Kubas



4. Conclusiones

- El Pt posee una reactividad importante, favorecía la disociación del hidrógeno.
- El grafeno pristino posee una muy baja energía de interacción con H_2 (molecular).
- El dopado de grafeno pristino y defectuoso con Pt se muestra interesantes:
 - Pasiva el efecto del Pt aislado.
 - Enaltece la interacción H_2 con Grafeno.

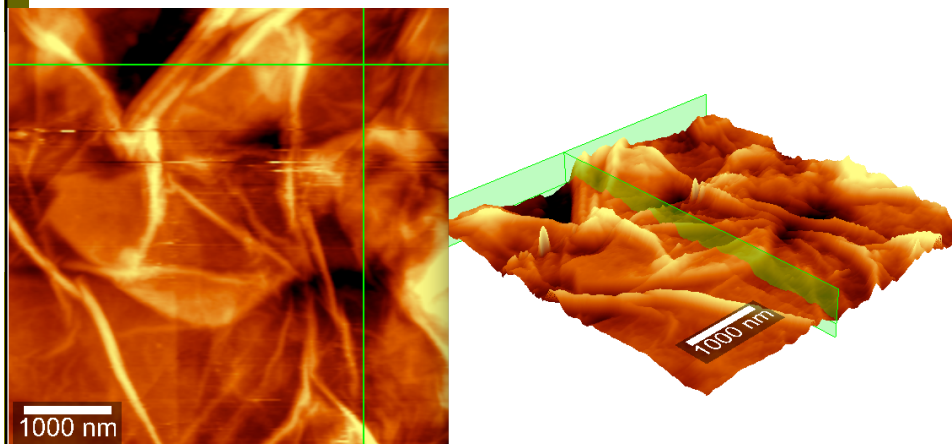


A van der Waals DFT study of PtH_2 systems absorbed on pristine and defective graphene

Ignacio López-Corral^{a,b}, Sebastián Piriz^{c,d}, Ricardo Faccio^{c,d}, Alfredo Juan^{e,f,*},
Marcelo Avena^{a,b}

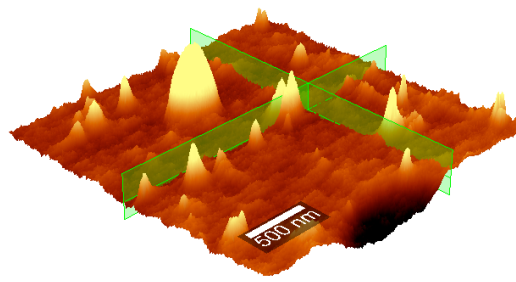
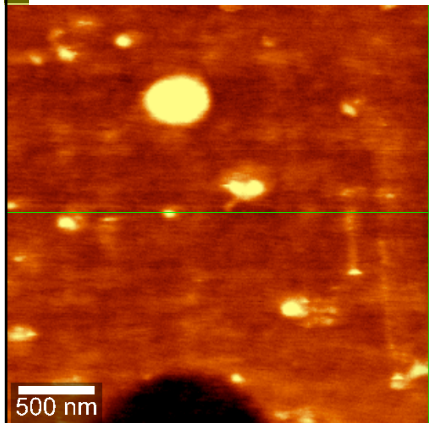


Lámina de óxido de Grafeno reducido: AFM



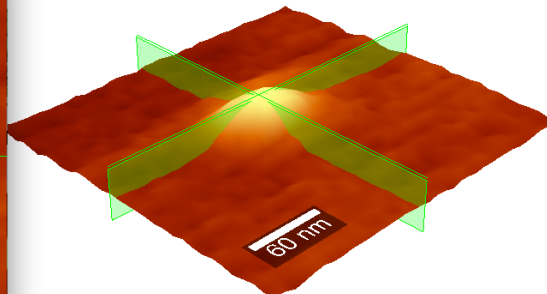
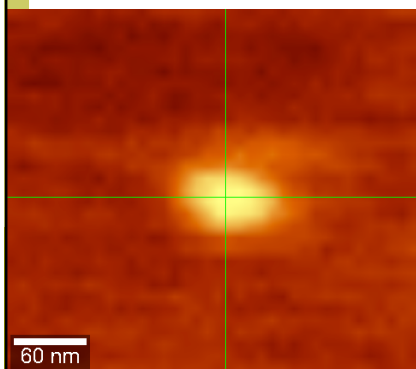
Puntos Cuánticos de Grafeno: GQD

AFM



Puntos Cuánticos de Grafeno: GQD

▣ 60 nm de diámetro y 13 nm de alto



12.196 (0) nm
Pixel (204/218) | R: 0 nm

12.196 nm
Pixel (204/218) | R: 0 nm

Polímero+GQD: Propiedades Eléctricas

- Modificación de propiedades eléctricas de polímeros conductores (PANI), con agregado de GQD.

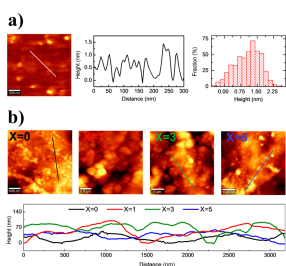


Figure 1. AFM images for (a) GQD samples and (b) PANI-GQD-X nanocomposites with $X = 0, 1, 3$, and 5 . Topography analysis was obtained from the cross-section marked with lines in the images. GQD histogram shown in (a) was obtained from a large representative cross-section.

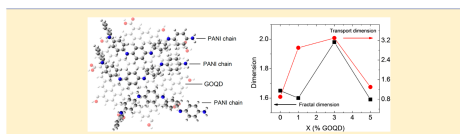
THE JOURNAL OF
PHYSICAL CHEMISTRY C

Article
pubs.acs.org/JPC

Tuning Electrical Transport Mechanism of Polyaniline–Graphene Oxide Quantum Dots Nanocomposites for Potential Electronic Device Applications

Dominique Mombrú, Mariano Romero,* Ricardo Faccio, and Álvaro W. Mombrú*

Centro NanoMat/CrysaMat/Física, DETEMA, Facultad de Química, Universidad de la República, C.P. 11100 Montevideo, Uruguay

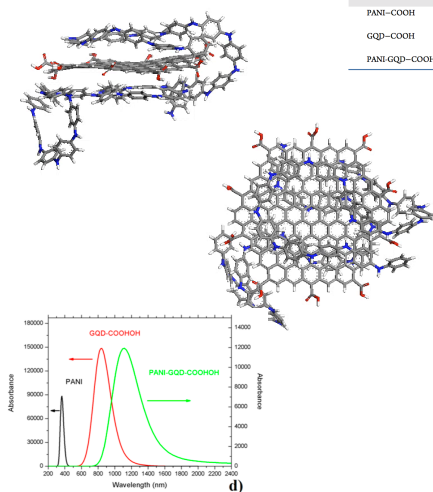


DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b08954
J. Phys. Chem. C 2016, 120, 25117–25123

Dinámica Molecular: PANI-GQD

Table 3. Wavelength, Oscillation Strength, and Major Contribution for PANI–COOH, GQD–COOH, and PANI-GQD–COOH

	wavelength (nm)	oscillation strength	major contribution
PANI–COOH	272.2	0.7049	HOMO–1→LUMO+1 (73%)
	350.9	0.3953	HOMO–1→LUMO+6 (38%)
GQD–COOH	773.2	1.2795	HOMO–1→LUMO (37%) HOMO–1LUMO+1 (35%)
	772.0	1.231	HOMO–1→LUMO+1 (45%) HOMO–LUMO (26%)
PANI-GQD–COOH	915.4	0.062	HOMO–5→LUMO (53%)



THE JOURNAL OF
PHYSICAL CHEMISTRY C

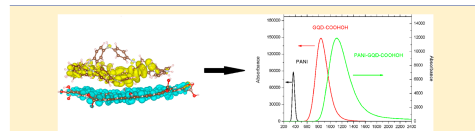
Article
pubs.acs.org/JPC

Electronic Structure of Edge-Modified Graphene Quantum Dots Interacting with Polyaniline: Vibrational and Optical Properties

Dominique Mombrú,[†] Mariano Romero,^{*,†} Ricardo Faccio,^{*,†} and Álvaro W. Mombrú^{*,†}

[†]Centro NanoMat/CrysaMat/Física, DETEMA, Facultad de Química, Universidad de la República, C.P. 11800, Montevideo, Uruguay

Supporting Information



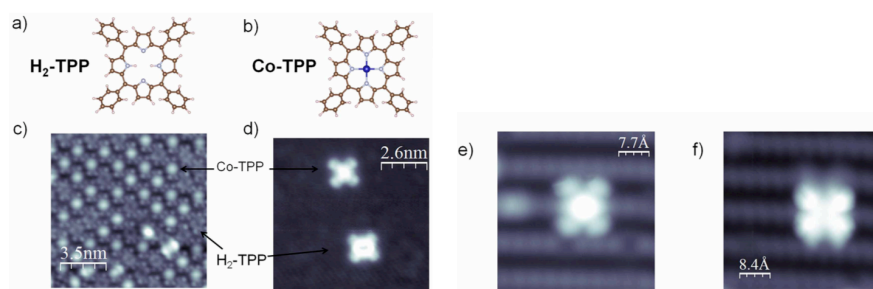
DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b03604
J. Phys. Chem. C 2017, 121, 16576–16583

Electrónica Molecular

Comportamiento tipo-n y tipo-p
para diodos moleculares

1. Electrónica Molecular

■ Deposición de H₂TPP y CoTPP en superficies metálicas



Monocapa de Co-TPP y H₂-TPP
sobre Ag(111)

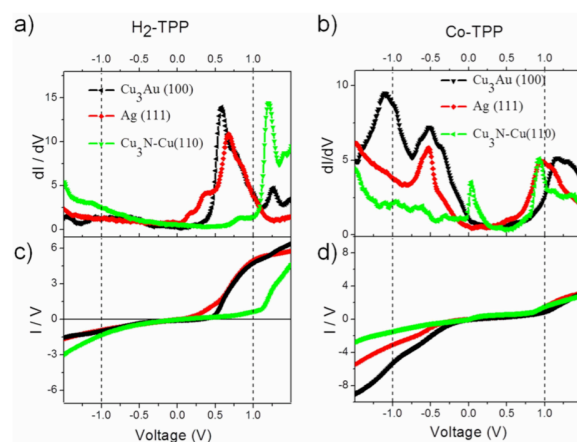
Co-TPP y H₂-TPP
en Cu₃Au(100)

CoTPP y H₂TPP sobre Cu₃N/Cu(1

Microscopia de Efecto Tunnel (STM) mostrando la topología de las moléculas depositadas en diferentes tipos de superficie

1. Electrónica Molecular

Comportamiento electrónico



Comportamiento electrónico de los diferentes sistemas: curvas $I \times V$ y dI/dV

1. Electrónica Molecular

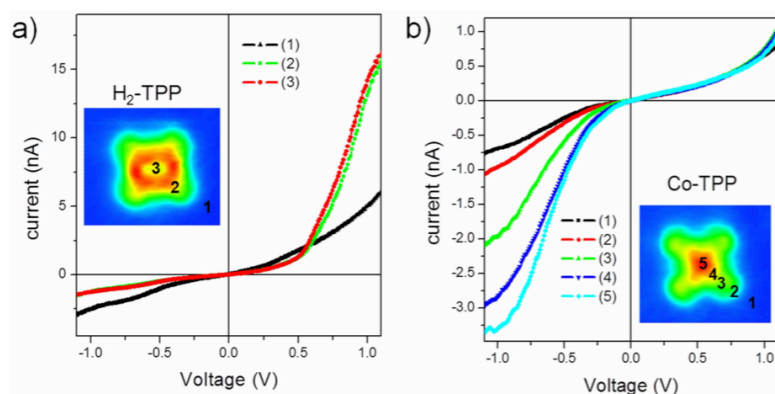
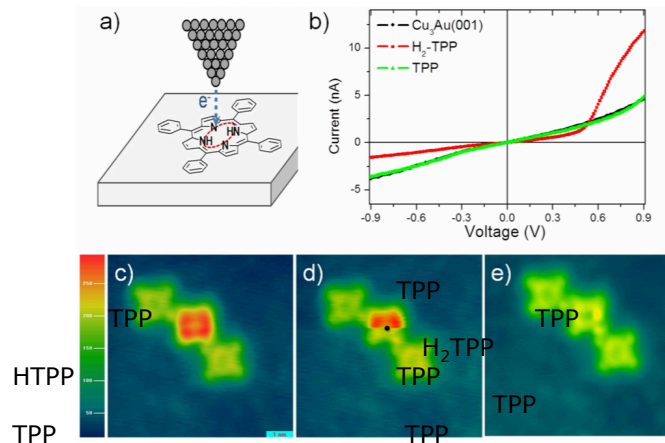


Figure 3 | Current-voltage characteristic curves measured at different positions over the (a) H_2 -TPP and (b) Co-TPP molecules absorbed on Cu_3Au (100) substrate. The insets are STM images with the indication of the position where the curves were acquired. The STM topographic image were obtained at 300 mV and 2.0 nA for both molecules. The I - V curves were obtained at a -0.55 V sample bias voltage and with a 2.0 nA set current for the H_2 -TPP, while for Co-TPP the parameters are -0.60 V and 0.3 nA.

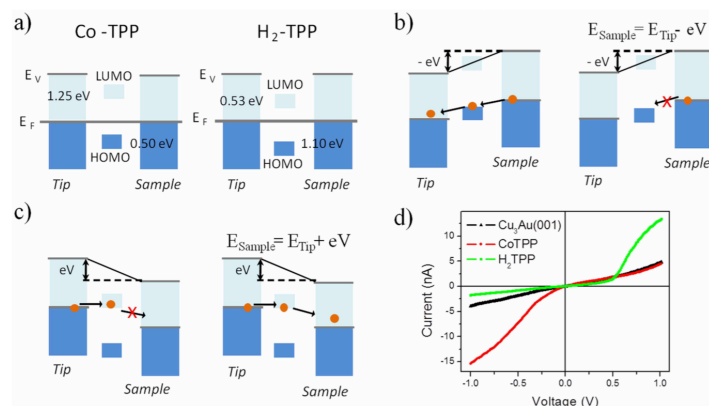
1. Electrónica Molecular

▣ Deshidrogenación asistida por STM:



1. Electrónica Molecular

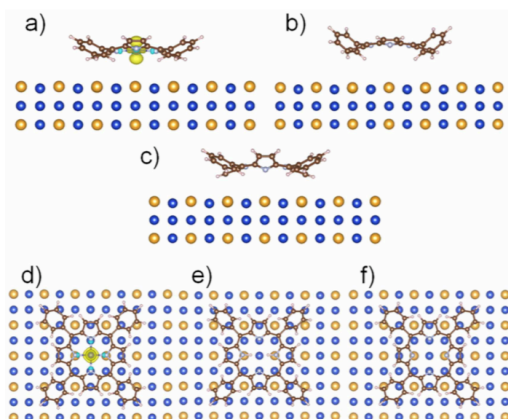
▣ ¿Mecanismo de Conducción?



Esquema de representación para el efecto rectificador dependiente del alineamiento de niveles HOMO y LUMO de CoTPP y H₂TPP a diferentes

1. Electrónica Molecular

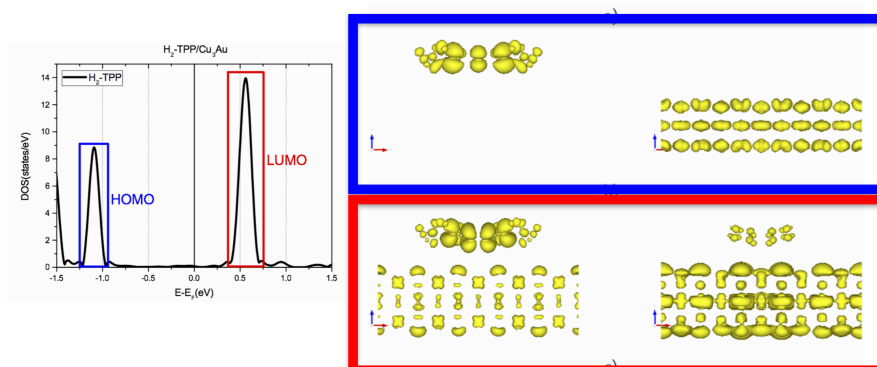
■ Simulación Computacional por DFT



Geometrías más estables para CoTPP, H2TPP y TPP depositados sobre Cu3Au(110)

1. Electrónica Molecular

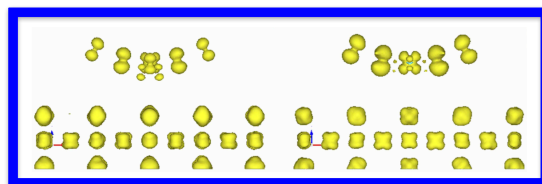
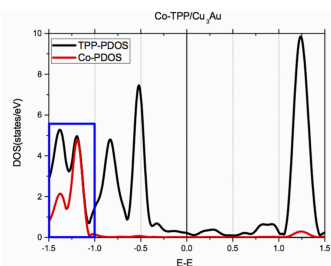
■ Densidad de Estados Parcial para H2TPP



Densidad de carga proyectada (asociada a función de onda monoeléctronica) para regiones correspondientes al HOMO y LUMO molecular. Notar el desacoplamiento molécula/superficie para HOMO y

1. Electrónica Molecular

■ Densidad de Estados Parcial para CoTPP



- Densidad de carga proyectada para niveles con interacción molécula/superficie.
- HOMO y LUMO molecular no presentan interacción molécula/superficie relevante.

1. Electrónica Molecular

■ Conclusiones

- Se evidencia comportamiento diodo tipo-p para H₂TPP depositado sobre Cu₃Au.
- Se evidencia comportamiento diodo tipo-n para CoTPP depositado sobre Cu₃Au.
- El mecanismo de rectificación se explica en base a la interacción entre estados n-TPP y estados d-Cu₃Au de componente z.



OPEN

n and p type character of single molecule diodes

SUBJECT AREAS:
NANOSCIENCE AND
TECHNOLOGY
ELECTRONIC DEVICES

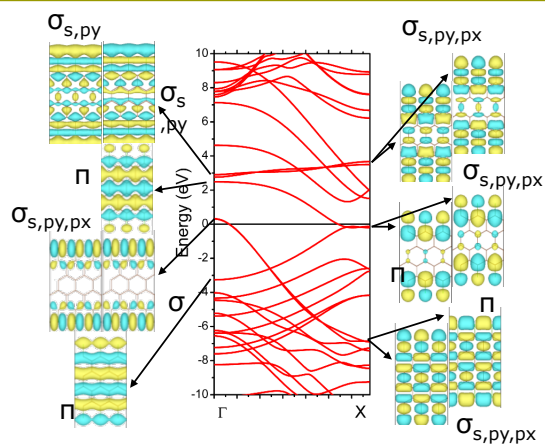
Vinicius Claudio Zoldan^{1,2}, Ricardo Faccio² & André Avelino Pasa²

Received
1 October 2014

¹Max Planck Institute of Microstructure Physics, Halle, Germany, ²Laboratório de Filmes Finos e Superfícies, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brazil, ³Cryometallurgy and Centro NanoMat, Facultad de Química, Universidad de la República, Montevideo, Uruguay.

Zoldan, V.C., Faccio, R. & Pasa, A.A. "Nature: Sci. Rep. 5, 8350 (2015).

¡Muchas Gracias!



rfaccio@fq.edu.uy