



posgrado en ciencias físicas  
u n a m

---

---

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**INSTITUTO DE FÍSICA**

**Estudio teórico de un nuevo material para adsorber  
contaminantes, basado en la teoría de funcionales de la  
densidad.**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:**

**DOCTOR EN CIENCIAS**

**(FÍSICA)**

**P R E S E N T A:**

**IVÁN CARRILLO DÍAZ**

**DIRECTOR DE TESIS: DR. LUIS FERNANDO MAGAÑA SOLÍS  
COMITÉ TUTORAL: DR. GERARDO JORGE VÁZQUEZ FONSECA  
Y DR. RAÚL ALEJANDRO VALENZUELA MONJARÁS**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



posgrado en ciencias físicas  
unam

OFICIO: PCF/073/2010  
ASUNTO: Designación de jurado

DR. ISIDRO AVILA MARTÍNEZ  
DIRECTOR GENERAL DE LA ADMINISTRACIÓN ESCOLAR  
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
P R E S E N T E

**At'n: L. A. Balfred Santaella Hinojosa**  
**Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado**

El Comité Académico del Posgrado en Ciencias Físicas en su sesión del 9 de Febrero del presente ha designado como Jurado del estudiante **IVAN CARRILLO DIAZ** con número de cuenta **97105075**, para dictaminar si el trabajo desarrollado como tesis titulado: *"Estudio teórico de un nuevo material para adsorber contaminantes, basado en la teoría de funcionales de la densidad"*, dirigido por el Dr. Luis Fernando Magaña Solís, tiene los méritos para obtener el grado de **Doctor en Ciencias (Física)** conforme al plan de estudios **5057**.

**Propietario:** Dr. Luis Fernando Magaña Solís  
**Propietario:** Dr. Eduardo Adalberto Muñoz Picone  
**Propietario:** Dr. Pablo de Mora y Palomar Askinasy  
**Propietario:** Dr. Juan Salvador Arellano Peraza  
**Suplente:** Dr. Gerardo Jorge Vázquez Fonseca  
**Suplente:** Dr. Jorge Alejandro Reyes Esqueda  
**Suplente:** Dr. Marcelo del Castillo Mussot

Atentamente.  
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"  
Ciudad Universitaria, D. F., a 12 de Febrero de 2010.  
**Coordinador del Posgrado en Ciencias Físicas**

**Dr. Manuel Torres Labansat**

c.c.p.- Cada miembro del sínodo  
c.c.p.- Interesado  
c.c.p.- Expediente

## **Agradecimientos**

Quiero agradecer en primer lugar al Dr. Luis Fernando Magaña Solís, por toda la paciencia y disposición que mostró siempre hacia mí; sé que muchas veces lo hice enojar y en verdad me arrepiento de ello. Es una de las personas que más admiro y respeto, espero algún día poder llegar a ser tan excelente persona como lo es usted, tanto en calidad humana, y como investigador.

Por otro lado, quiero agradecer de manera muy especial a todos mis profesores, de quienes he aprendido muchas cosas, no solamente en lo académico sino también en valores humanos; ellos son: Dr. Gerardo Jorge Vázquez Fonseca, Maestro Gregorio Ruíz Chavarría, Dr. Eduardo Adalberto Muñoz Picone, Dr. Alejandro Reyes Esqueda, Dr. Pablo de la Mora y Palomar Askinasy, Dr. Rubén Santamaría Ortiz, Dr. Juan Salvador Arellano Peraza, Dr. Marcelo del Castillo Mussot, Dr. Jacques Soullard, Dr. Fernando Matías Moreno, Dr. Rafael Pérez Pascual, Dr. Raúl Alejandro Valenzuela Monjarás y Dr. Víctor Manuel Romero.

Así mismo, agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por haberme dado una beca que me fue de gran ayuda en el doctorado; a la Dirección General de Servicios de Cómputo Académico (DGSCA) de la UNAM por haberme permitido el uso de la supercomputadora Kanbalam; a mis compañeros Eduardo y Juanito con quien compartí muchas cosas; y muy en especial a mi novia y a mi hermano que han estado conmigo en los momentos más difíciles.

Gracias a todos.

## ÍNDICE

|  |           |
|--|-----------|
| <b>RESUMEN.....</b>  | <b>1</b>  |
| <b>1.- INTRODUCCIÓN.....</b>   | <b>2</b>  |
| 1.1.- Contaminación del aire.....  | 2         |
| 1.2.- Métodos tradicionales usados en la remoción de gases contaminantes.....  | 3         |
| 1.3.- Estructuras de carbón para almacenar moléculas.....  | 5         |
| 1.3.1.- Nanotubos de carbón.....   | 5         |
| 1.3.2.- Los fullerenos.....  | 6         |
| 1.3.3.- Aplicación en la adsorción de moléculas.....   | 7         |
| 1.3.4.- Otras estructuras para adsorber moléculas.....   | 8         |
| <b>2.- TÉCNICAS EMPLEADAS EN EL ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN.....</b>   | <b>9</b>  |
| 2.1.- Adsorción desde el punto de vista termodinámico.....   | 9         |
| 2.2.- Estudio de la adsorción usando técnicas computacionales.....   | 11        |
| 2.2.1.- Métodos Mecánica Molecular (MM).....   | 12        |
| 2.2.2.- Métodos de Estructura Electrónica (EE).....  | 13        |
| <b>3.- DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA EMPLEADA.....</b>   | <b>14</b> |
| <b>4.- RECOPIACIÓN DE RESULTADOS TEÓRICOS Y EXPERIMENTALES.....</b>  | <b>21</b> |
| 4.1.- Simulación de una hoja de grafeno.....   | 21        |
| 4.2.- Recopilación de estudios de adsorción de gases en grafeno y en titanio.....  | 23        |
| 4.2.1.- Adsorción de monóxido de carbono (CO) en grafeno.....  | 23        |
| 4.2.2.- Adsorción de dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> ) en grafeno.....   | 24        |
| 4.2.3.- Adsorción de metano (CH <sub>4</sub> ) en grafeno.....   | 25        |
| 4.2.4.- Adsorción de ácido sulfúrico (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) en grafeno.....   | 26        |
| 4.2.5.- Adsorción de monóxido y dióxido de carbono (CO y CO <sub>2</sub> ) en titanio.....   | 27        |
| 4.2.6.- Adsorción de metano (CH <sub>4</sub> ) en titanio.....   | 28        |
| <b>5.- DISEÑO DEL SISTEMA DE GRAFENO CONTAMINADO CON TITANIO (C<sub>2</sub>Ti).....</b>  | <b>29</b> |
| <b>6.- ESTUDIO TEÓRICO DE LA ADSORCIÓN DE MONÓXIDO DE CARBÓN (CO), DIÓXIDO DE CARBÓN (CO<sub>2</sub>), METANO (CH<sub>4</sub>) Y ÁCIDO SULFÚRICO (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) EN UN SISTEMA DE GRAFENO CONTAMINADO CON TITANIO (C<sub>2</sub>Ti).....</b> | <b>37</b> |
| 6.1.- Estudio de la adsorción de monóxido de carbono (CO) en el sistema de grafeno contaminado con titanio (C <sub>2</sub> Ti).....  | 37        |
| 6.2.- Estudio de la adsorción de dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> ) en el sistema de grafeno contaminado con titanio (C <sub>2</sub> Ti).....   | 43        |
| 6.3.- Estudio de la adsorción de metano (CH <sub>4</sub> ) en la superficie de titanio [0 0 1].....  | 52        |
| 6.4.- Estudio de la adsorción de metano (CH <sub>4</sub> ) en el sistema de grafeno contaminado con titanio (C <sub>2</sub> Ti).....   | 53        |
| 6.5.- Estudio de la adsorción de ácido sulfúrico (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) en la superficie de titanio [0 0 1].....  | 58        |
| 6.6.- Estudio de la adsorción de ácido sulfúrico (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) en el sistema de grafeno contaminado con titanio (C <sub>2</sub> Ti).....   | 59        |

|   |            |
|---|------------|
| <b>7.- CONCLUSIONES.....</b>  | <b>66</b>  |
| <b>8.- APÉNDICES.....</b>   | <b>67</b>  |
| 8.1.- APÉNDICE A: LAS APROXIMACIONES LDA Y GGA.....                                   | 67         |
| 8.2.- APÉNDICE B: CONDICIONES A LA FRONTERA PARA LOS ÁTOMOS EN LA CELDA SIMULADA..... | 71         |
| 8.3.- APÉNDICE C: FUNCIONES DE BASE.....  | 74         |
| 8.4.- APÉNDICE D: APROXIMACIÓN DEL PSEUDOPOTENCIAL.....                               | 75         |
| 8.5.- APÉNDICE E: ALGORITMO DE VERLET.....  | 80         |
| 8.7.- APÉNDICE F: DESCRIPCIÓN Y EJEMPLOS DEL USO DEL PROGRAMA QUANTUM-ESPRESSO.....   | 81         |
| 8.7.- APÉNDICE G: ANÁLISIS POBLACIONAL DE MULLIKEN Y LÖWDIN.....                      | 88         |
| 8.8.- APÉNDICE H: SIMETRÍA Y PUNTOS ESPECIALES “MÉTODO DE MONKHORST-PACK”.....        | 90         |
| 8.9.- APÉNDICE I: DIAGRAMAS DE BANDAS EN DIFERENTES TIPOS DE SÓLIDOS.....             | 91         |
| <b>9.- PUBLICACIONES GENERADAS.....</b>   | <b>92</b>  |
| <b>10.-REFERENCIAS.....</b>   | <b>100</b> |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1.- Nanotubo generado a partir del enrollamiento de una hoja de grafeno.....  | 5  |
| Figura 2.- Parámetros de la celda en el grafeno.....   | 5  |
| Figura 3.- Los diferentes tipos de nanotubos.....  | 6  |
| Figura 4.- Propiedades eléctricas de los nanotubos de acuerdo con la quiralidad (Maruyama 2002).....   | 6  |
| Figura 5.- Formas alotrópicas del carbón.....  | 7  |
| Figura 6.- Adsorción de moléculas en las estructuras de carbón.....  | 7  |
| Figura 7.- Estructura del nitruro de boro hexagonal (h-BN).....  | 8  |
| Figura 8.- Curva de energía potencial que muestra por separado fisisorción y quimisorción.....   | 9  |
| Figura 9.- Ejemplo de isotermas de adsorción.....  | 10 |
| Figura 10.- Ilustración esquemática de pseudopotenciales.....  | 18 |
| Figura 11.- Hoja de grafeno en dos perspectivas.....   | 21 |
| Figura 12.- Densidad de estados para la hoja de grafeno con la energía de Fermi en -2.9504eV.....  | 22 |
| Figura 13.- Estructura de bandas y densidad de estados para el grafeno.....  | 22 |
| Figura 14.- Figura 9 de la referencia [92], en ella se ven las curvas de energía potencial para la adsorción de la molécula de CO <sub>2</sub> en grafeno para tres diferentes orientaciones ..... | 24 |
| Figura 15.- Figura 1 de la referencia [101], fisisorción de metano en grafeno.....   | 26 |
| Figura 16.- Figura 7 de la referencia [111], en ella se muestran las configuraciones del estado base para una hoja de grafeno saturada de ácido sulfúrico (vistas lateral y superior).....         | 27 |
| Figura 17.- Perfil topográfico de nanotubos dopados con titanio, imagen por Microscopía Electrónica de Transmisión TEM.....  | 30 |
| Figura 18.- Perfil topográfico del grafito dopado con titanio, imagen por Microscopía Electrónica de Barrido SEM.....  | 31 |
| Figura 19.- Grafeno contaminado con titanio en celda unitaria.....   | 32 |
| Figura 20.- Grafeno contaminado con titanio en sistema periódico, vistas lateral y superior.....   | 33 |
| Figura 21.- Superficie de titanio [0 0 1] en sistema periódico, vistas lateral y superior.....   | 33 |
| Figura 22.- Densidad de estados y principales puntos de simetría de las zonas de Brillouin correspondientes a la celda que se usó en el sistema C <sub>2</sub> Ti.....                             | 34 |
| Figura 23.- Estructura de bandas y densidad de estados para el sistema C <sub>2</sub> Ti.....  | 34 |
| Figura 24.- Zoom de bandas alrededor de la energía de Fermi para el sistema C <sub>2</sub> Ti.....   | 35 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 25.- Contribución parcial de los orbitales a la densidad de estados en el sistema $C_2Ti$ .....   | 35 |
| Figura 26.- Diferencia de densidad de carga en el sistema de $C_2Ti$ .....   | 36 |
| Figura 27.- Configuración inicial del $C_2Ti$ y molécula de CO, en celda unitaria y en sistema periódico.....                                      | 38 |
| Figura 28.- Configuración inicial y final de la dinámica molecular para la interacción de la molécula de CO y el $C_2Ti$ .....                     | 39 |
| Figura 29. Densidad de estados en el sistema de $C_2Ti-CO$ , el nivel de Fermi está en 3.084eV.....  | 39 |
| Figura 30.- Estructura de bandas y densidad de estados para el $C_2Ti-CO$ .....  | 40 |
| Figura 31.- Zoom de la región de bandas alrededor del nivel de Fermi para el sistema $C_2Ti-CO$ .....  | 40 |
| Figura 32. Densidad Parcial de estados de la molécula de CO.....   | 40 |
| Figura 33.- Diferencia de densidad de carga en el sistema $C_2Ti-CO$ .....   | 41 |
| Figura 34.- Configuración inicial y final de la dinámica molecular para la saturación con la molécula de CO en el $C_2Ti$ .....                    | 41 |
| Figura 35. Densidad de estados en el sistema de $C_2Ti-2CO$ , el nivel de Fermi está en 0.3014eV.....  | 42 |
| Figura 36.- Estructura de bandas y densidad de estados para el $C_2Ti-2CO$ .....   | 42 |
| Figura 37.- Zoom de la región de bandas alrededor del nivel de Fermi para el $C_2Ti-2CO$ .....   | 43 |
| Figura 38.- Configuración inicial del $C_2Ti$ y molécula de $CO_2$ , en celda unitaria y en sistema periódico.....                                 | 44 |
| Figura 39.- Configuración inicial y final de la dinámica molecular para la interacción de la molécula de $CO_2$ y el $C_2Ti$ .....                 | 45 |
| Figura 40.- Densidad de estados en el sistema de $C_2Ti-CO_2$ el nivel de Fermi está en 0.2523eV.....  | 46 |
| Figura 41.- Estructura de bandas y densidad de estados para el $C_2Ti-CO_2$ .....  | 46 |
| Figura 42.- Zoom de la región de bandas alrededor del nivel de Fermi para el $C_2Ti-CO_2$ .....  | 47 |
| Figura 43.- Diferencia de densidad de carga en el sistema $C_2Ti-CO_2$ .....   | 47 |
| Figura 44. Densidad parcial de estados para el sistema $C_2Ti-CO_2$ .....  | 48 |
| Figura 45.- Configuración inicial y final de la dinámica molecular para la saturación con la molécula de $CO_2$ en el $C_2Ti$ .....                | 49 |
| Figura 46.- Densidad de estados en el sistema de $C_2Ti-2CO_2$ el nivel de Fermi está en 3.2410eV.....   | 50 |
| Figura 47.- Estructura de bandas y densidad de estados para el $C_2Ti-2CO_2$ .....   | 50 |
| Figura 48.- Zoom de la región de bandas alrededor del nivel de Fermi para el $C_2Ti-2CO_2$ .....   | 51 |
| Figura 49. Densidad parcial de estados para el sistema $C_2Ti-2CO_2$ .....   | 51 |
| Figura 50.- Configuración inicial y final de la dinámica molecular para la molécula de $CH_4$ en la superficie de titanio [001].....               | 53 |
| Figura 51.- Configuración inicial del $C_2Ti$ y la molécula de $CH_4$ , en celda unitaria y en sistema periódico.....                              | 54 |
| Figura 52.- Configuración inicial y final de la dinámica molecular para la molécula de $CH_4$ en el $C_2Ti$ .....                                  | 55 |
| Figura 53.- Densidad de estados en el sistema de $C_2Ti-CH_4$ el nivel de Fermi está en 0.7013eV.....  | 55 |
| Figura 54.- Estructura de bandas y densidad de estados para el $C_2Ti-CH_4$ .....  | 56 |
| Figura 55.- Zoom de la región de bandas alrededor del nivel de Fermi para el $C_2Ti-CH_4$ .....  | 56 |
| Figura 56.- Diferencia de densidad de carga en el sistema $C_2Ti-CH_4$ .....   | 55 |
| Figura 57.-Desorción de la molécula de $CH_4$ a 600 K.....   | 57 |
| Figura 58.- Vista superior de la configuración final de la dinámica molecular para la molécula de $H_2SO_4$ en la superficie de titanio [001]..... | 58 |
| Figura 59.- Configuración inicial y final de la dinámica molecular para la molécula de $H_2SO_4$ en la superficie de titanio [001].....            | 59 |
| Figura 60.- Configuración inicial del $C_2Ti$ y la molécula de $H_2SO_4$ en celda unitaria y en sistema periódico.....                             | 60 |
| Figura 61.- Configuración inicial y final de la dinámica molecular para la molécula de $H_2SO_4$ (posición arbitraria) en $C_2Ti$ .....            | 60 |
| Figura 62.- Diferencia de densidad de carga en el sistema $C_2Ti-H_2SO_4$ (posición arbitraria).....   | 61 |
| Figura 63.- Densidad de estados en el sistema de $C_2Ti-H_2SO_4$ (posición arbitraria) el nivel de Fermi está en 1.2727eV.....                     | 62 |
| Figura 64.- Estructura de bandas y densidad de estados para el $C_2Ti-H_2SO_4$ (posición arbitraria).....  | 62 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 65.- Zoom de la región de bandas alrededor del nivel de Fermi para el C <sub>2</sub> Ti-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (posición arbitraria).....                        | 63 |
| Figura 66.- Configuración inicial y final de la dinámica molecular para la molécula de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (posición hidrógenos paralelos) en C <sub>2</sub> Ti..... | 63 |
| Figura 67.- Diferencia de densidad de carga en el sistema C <sub>2</sub> Ti-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (posición hidrógenos paralelos).....                                 | 64 |
| Figura 68.- Densidad de estados en el sistema de C <sub>2</sub> Ti-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (posición hidrógenos paralelos) el nivel de Fermi está en 0.2883eV.....       | 64 |
| Figura 69.- Estructura de bandas y densidad de estados para el C <sub>2</sub> Ti-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (posición hidrógenos paralelos).....                            | 65 |
| Figura 70.- Zoom de la región de bandas alrededor del nivel de Fermi para el C <sub>2</sub> Ti-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (posición hidrógenos paralelos).....              | 65 |

## ÍNDICE DE TABLAS

|  |    |
|--|----|
| Tabla 1.- Características de los procesos de adsorción.....  | 9  |
| Tabla 2.- Tabla I de la referencia [90], energías, distancias y transferencia de carga del CO al grafeno.....                                  | 23 |
| Tabla 3.- Tabla II de la referencia [90], comparación con resultados experimentales.....   | 24 |
| Tabla 4.- Tabla I de la referencia [97], productos y energías de desorción del CO y CO <sub>2</sub> adsorbido en grafito.....                  | 25 |
| Tabla 5.- Tabla 3 de la referencia [98], resultados de otros autores.....  | 25 |
| Tabla 6.- Tabla II de la referencia [99], energía de adsorción del metano en la superficie (0001) del grafito.....                             | 26 |
| Tabla 7.- Tabla 4 de la referencia [111], energías de enlace y transferencia de carga hacia el grafeno por la molécula de ácido sulfúrico..... | 27 |
| Tabla 8.- Tabla II de la referencia [112], número de moléculas de CO y CO <sub>2</sub> adsorbidas en la saturación del titanio.....            | 28 |
| Tabla 9.- Parámetros para las funciones $\varepsilon_C^P$ y $\varepsilon_C^F$ .....  | 70 |
| Tabla 10.- Redes cristalográficas.....   | 85 |

## RESUMEN.

El incremento en los niveles de contaminación del agua y el aire por metales pesados y gases contaminantes, respectivamente, ha originado un aumento en la investigación y el desarrollo de métodos más efectivos para su eliminación [1-8]. Existen varios métodos para la remoción de metales pesados de efluentes industriales, así como también para el de gases contaminantes del aire, aunque la mayoría crean otro problema ambiental o son poco rentables. Investigaciones recientes [9] han demostrado que las estructuras de carbón constituyen una prometedora solución al problema anterior debido a su eficiente capacidad para adsorber moléculas. El objetivo de este trabajo se basa fundamentalmente en la optimización de estructuras carbonosas (hojas de grafeno) para incrementar al máximo sus capacidades de adsorción, en particular de los gases contaminantes monóxido de carbono (CO), metano (CH<sub>4</sub>) y dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), también se estudia la adsorción de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). En este trabajo doctoral se pretende, mediante técnicas de simulación computacional basadas en la *teoría de funcionales de la densidad*, analizar las capacidades de adsorción del grafeno cuando se encuentra puro o decorado con titanio.

## SUMMARY.

The increase in the levels of pollution of water and air by heavy metals and green house gases respectively, has caused an increase in research and development of more effective methods for disposal [1-8]. There are many methods for the removal of heavy metals of the industrial effluents, as well as gas pollutants, although they create environmental problem or are unprofitable. Recent research [9] has shown that the structures of carbon are a promising solution to the above problem, because their efficient adsorption capacity of molecules. The goal of this work is based mainly on the optimization of structures carbon (graphene sheets) to increase the maximum their adsorption capacities, particularly of the gaseous carbon monoxide (CO), methane (CH<sub>4</sub>) and carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), also we studied the adsorption of sulfuric acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Through computer simulation techniques based on density functional theory, we will analyze the adsorption capacity of pure graphene or decorated graphene with titanium molecules.

# 1.- INTRODUCCIÓN.

## 1.1.- Contaminación del aire [10].

Es fácil entender la importancia de disponer de un aire limpio si tenemos en cuenta que una persona utiliza unos 20m<sup>3</sup> de aire diarios (alrededor de 24kg) y también es cierto que la preocupación por la contaminación atmosférica no es nueva, ya que a finales del siglo XIII el rey Eduardo I de Inglaterra prohibió la combustión de carbón en Londres cuando el parlamento estaba en sesión. La razón era el elevado número de problemas respiratorios causados por los gases y partículas producidos en la combustión del carbón. Las emisiones a la atmósfera son en forma de gases o de partículas. Los gases llenan el volumen disponible, son muy móviles y ejercen presión. Las partículas son líquidas o sólidas, con una variedad de tamaños y pueden adsorber gases en su superficie.

Los óxidos CO y CO<sub>2</sub> son los contaminantes gaseosos que se producen en mayor cantidad en emisiones naturales y antropogénicas. Se originan en procesos de oxidación tales como la descomposición de materia orgánica, oxidación de metano, combustión de combustibles fósiles o madera, etc. Los procesos naturales producen diez veces más CO que las demás fuentes de la actividad humana, siendo la principal producción debida a la oxidación de metano por la descomposición anaeróbica de la materia orgánica. Esto quiere decir que la cantidad que se emite por los procesos industriales y de combustión no son muy significativos, aunque es importante controlar dichas emisiones para evitar el crecimiento de la cantidad en el aire. Este no es el caso para el CO<sub>2</sub>, cuya concentración en el aire está creciendo constantemente desde finales del siglo XIX. El aumento en la concentración de CO<sub>2</sub> se estima (por medidas en lugares lejanos a centros industriales) en 0.6 ppm/año, equivalente al 0.2%/año, y se corresponde con la cantidad de CO<sub>2</sub> formado en la combustión de los combustibles fósiles. Este crecimiento va acompañado por un ligero aumento en la temperatura del planeta, hecho que se ha denominado “efecto invernadero”. De toda la energía que se recibe del sol, el 47% alcanza la superficie de la tierra y atmósfera cercana y el balance térmico se produce porque la tierra emite a su vez radiación. Si toda la energía que se emite se perdiera, la temperatura de la tierra sería entre -20 y -40°C. Sin embargo, parte de esa energía emitida es absorbida por el vapor de agua, dióxido de carbono y otras especies y re-emitida en todas direcciones; parte vuelve a la tierra y mantiene una temperatura media de unos 14°C. Debe quedar claro que el efecto invernadero está compensado en cierta manera por otros efectos, dado que en el período 1880-1940 la temperatura media de la tierra subió 0.4°C, pero descendió 0.1°C desde 1945 a 1980. Puede ocurrir que los aerosoles presentes en la atmósfera reduzcan la radiación que llega a la tierra y el aumento de estos aerosoles conduciría a un enfriamiento de la atmósfera.

El metano no es tóxico, su principal peligro para la salud son las quemaduras que puede provocar si entra en ignición. Es altamente inflamable y puede formar mezclas explosivas con el aire. El metano reacciona violentamente con oxidantes, halógenos y algunos compuestos halogenados. El metano es también un asfixiante y puede desplazar al oxígeno en un espacio cerrado. La asfixia puede sobrevenir si la concentración de oxígeno es reducida por debajo del 19.5% por desplazamiento. Las concentraciones a las cuales se forman las barreras explosivas o inflamables son mucho más pequeñas que las concentraciones en las que el riesgo de asfixia es significativo. Si hay estructuras construidas sobre o cerca de vertederos, el metano desprendido puede penetrar en el interior de los edificios y exponer a los ocupantes a niveles significativos de metano. Algunos edificios tienen sistemas por debajo de sus cimientos para capturar este gas y expulsarlo del edificio.

Por otro lado, el  $\text{SO}_2$  y el  $\text{SO}_3$  son contaminantes importantes, siendo el segundo secundario y un 1-2% del total de óxidos de azufre emitidos. Alrededor del 70% del  $\text{SO}_2$  descargado a la atmósfera es debido a la actividad humana; el resto es de origen natural (arrastres de los océanos, volcanes y procesos anaerobios). Más del 70% del  $\text{SO}_2$  producido por el hombre procede de la combustión del carbón y productos del petróleo. El ciclo del azufre comienza con el  $\text{H}_2\text{S}$  de origen volcánico y anaerobio, que se oxida rápidamente a  $\text{SO}_2$  en la atmósfera por mecanismos heterogéneos (partículas) u homogéneos (fotooxidación) y posteriormente a  $\text{SO}_3$  que, con agua, se convierte en ácido sulfúrico (o sulfato), que se presenta en forma de aerosoles. Estos aerosoles tienen un efecto perjudicial en las vías respiratorias, los cuales se agravan en poblaciones de riesgo, producen decoloración, clorosis y ralentización del crecimiento de las plantas y causan problemas de corrosión en los materiales. Por otra parte, la disolución del  $\text{SO}_2$  en agua conduce al ácido sulfuroso y posteriormente al ácido sulfúrico que, junto a otros ácidos formados por óxidos de nitrógeno, constituyen la llamada lluvia ácida.

### **1.2.- Métodos tradicionales usados en la remoción de gases contaminantes [11].**

Actualmente, se están desarrollando nuevas tecnologías para la eliminación de metales pesados, y gases contaminantes, las cuales se pretende que tengan bajos costos de operación y sean fáciles de implementar. Estos dos factores son necesarios para hacerlas atractivas para pequeñas y medianas empresas, las cuales cuentan con recursos económicos muy restringidos para tener un sistema de protección ambiental adecuado y que se ven en la necesidad de tratar sus efluentes y emisiones para que estos cumplan con la normatividad vigente. Una de estas líneas de investigación va enfocada hacia las estructuras de carbón.

La molécula de dióxido de carbón es extraordinariamente estable, casi tanto como la del agua: la reducción del dióxido de carbón a monóxido y la descomposición térmica del agua para producir hidrógeno necesitan un aporte de energía de alrededor de los 300kJ/mol y temperaturas elevadas. Ambos procesos tienen, además, un grave inconveniente que es la tendencia a recombinarse de los productos en el caso de no realizarse una separación inmediata, lo que reduce en gran medida su eficiencia.

Al ser reacciones que necesitan un gran aporte de calor, estos procesos únicamente tienen sentido desde el punto de vista energético si la fuente de energía que se utiliza es renovable, suponiendo el proceso una transformación de una energía difícilmente almacenable o transportable (viento, radiación solar) en un combustible líquido o gaseoso que pueda utilizarse en sistemas convencionales de producción de electricidad o calor. Lógicamente, al igual que la captura y almacenamiento, esta tecnología va dirigida a grandes plantas de producción de energía eléctrica en las que la cantidad de dióxido de carbón generado es considerable y está concentrado, quedando excluido en principio el sector transporte que consta de multitud de pequeñas fuentes móviles.

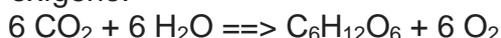
Otra posibilidad partiendo de  $\text{CO}_2$  y metano es la obtención de gas de síntesis ( $\text{CO}+\text{H}_2$ ), o metanol, mediante procesos térmicos de reformado seco y ciclos termoquímicos, aportando el calor necesario con tecnología solar o nuclear.

El "reformado seco de metano" consiste en la reacción  $\text{CH}_4+\text{CO}_2=2(\text{CO}+\text{H}_2)$ , (247kJ/mol,  $T=900^\circ\text{C}$ ). El producto es un gas de síntesis con menor proporción  $\text{H}_2/\text{CO}$  que el obtenido mediante reformado convencional (con vapor de agua), muy adecuado para procesos como Fisher-Tropsch que va dirigido a la obtención de hidrocarburos. El principal inconveniente de este proceso, y en el que deben incidir investigaciones futuras, es que la

ausencia de agua provoca la formación de carbón que lleva a una rápida desactivación del catalizador. La sustitución de los catalizadores convencionales por otros más novedosos podría resolver el problema.

En cuanto a la producción de metanol mediante un ciclo termoquímico híbrido (los ciclos termoquímicos son reacciones de oxidación-reducción sucesivas que rebajan los requerimientos energéticos, la temperatura necesaria y aumentan la eficiencia con respecto a las reacciones directas), se parte de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>O, y en cuatro fases (una de ellas electrolítica), se logra obtener metanol a temperaturas alrededor de los 700°C, muy inferiores a las que requiere el proceso directo. Se logra así incorporar la energía solar (térmica y fotovoltaica) o nuclear en un combustible líquido.

Por último, y como más novedoso, mediante procesos fotoquímicos se intenta reproducir en laboratorio el proceso de la fotosíntesis, el cual a partir de dióxido de carbón y agua, con el aporte de luz solar (fotones), produce hidratos de carbón como por ejemplo glucosa y como subproducto oxígeno:



El problema de la fotosíntesis artificial es encontrar una molécula artificial que se mantenga polarizada suficiente tiempo para reaccionar.

El Proyecto ELCAT, financiado por la Comisión Europea, y en el que colaboran institutos de investigación y universidades de Francia, Italia, Alemania y Grecia, intenta reproducir este proceso. En una primera etapa se rompe la molécula de agua en protones, oxígeno y electrones, utilizando energía solar y un catalizador de titanio. Los electrones liberados se emplean en una segunda etapa para reducir el CO<sub>2</sub> y unir los átomos de carbón, obteniéndose moléculas largas de hidrocarburo. En esta segunda fase se utilizan catalizadores de platino y paladio en el interior de nanotubos de carbón. En la actualidad se logran obtener cadenas de hasta 8 o 9 carbonos con una eficiencia del 1% a temperatura ambiente (eficiencia de la fotosíntesis 3-5%). Los investigadores consideran que, en un futuro, la utilización de sistemas solares de concentración mejorará la eficiencia del proyecto y que en una década podría ser viable el proceso a nivel industrial.

Por otro lado los métodos generales de reducción de los niveles de SO<sub>2</sub> en gases de chimeneas industriales se dividen en desechables, regenerativos y procesos secos. Como el SO<sub>2</sub> es un gas ácido, casi todos los procesos de depuración utilizan una solución acuosa o una lechada de un material alcalino. Los diseños desechables se deshacen del azufre formado eliminándolo en forma de algún lodo residual del tipo de calcio. El producto de los procesos regenerativos es azufre o ácido sulfúrico, y la solución alcalina se recircula. En la depuración en seco se remueve el SO<sub>2</sub> poniéndolo en contacto con una solución absorbente adecuada, generándose sulfitos y sulfatos.

En el caso del metano, el principal mecanismo para eliminarlo de la atmósfera es mediante la reacción con el radical hidroxilo, el cual se forma por el bombardeo de los rayos cósmicos sobre las moléculas de vapor de agua.



Esta reacción en la tropósfera da al metano una vida de 9.6 años. Dos sumideros más son el suelo (160 años de vida) y la pérdida estratosférica por la reacción con los elementos químicos ·OH, Cl y O en la estratósfera (120 años vida), dando lugar a una vida neta de 8.4 años.

### 1.3.- Estructuras de carbón para almacenar moléculas.

#### 1.3.1.- Nanotubos de carbón [12].

Los nanotubos de carbón (que en inglés se abrevian CNT's), descubiertos en 1991, [13] están formados por varias hojas de grafito enrolladas, con un diámetro interior mínimo que va de 0.5 nanómetros hasta varios nanómetros y una longitud de 10 a 100 micrómetros. Los tubos formados por sólo una capa sencilla de grafito se llaman nanotubos de pared simple (SWNT). Los tubos que contienen múltiples capas concéntricas de grafito son llamados nanotubos de multipared (MWNT). La distancia entre capas en un MWNT es más próxima que la distancia entre capas en el grafito puro, El grafito tiene una estructura HCP con parámetros de  $a=b=0.24612\text{nm}$  y  $c=0.6709\text{nm}$ , por lo tanto el plano de separación cumple la relación  $0.5c=0.3355\text{nm}$  y la longitud del enlace C-C es  $a/\sqrt{3}=0.1415\text{nm}$  a  $298.15\text{K}$ .

El diámetro de los SWNT's varía de 0.671 a 3 nanómetros, mientras que los MWNT's muestran diámetros típicos de 30 a 50 nanómetros. La helicidad de los nanotubos se describe usualmente por el vector Hamada, el cual indica cómo las hojas de grafito se enrollan a lo largo de un vector reticulado con componentes (n, m). El valor de n y m define la geometría del SWNT. El nanotubo con  $n=m$  es llamado "armchair", y los tubos con  $n=0$  o  $m=0$  son llamados "zigzag". Los SWNT's tienden a crecer y formar paquetes (manojos). Los nanotubos en los paquetes tienen distancias entre tubos de 0.334 nanómetros.

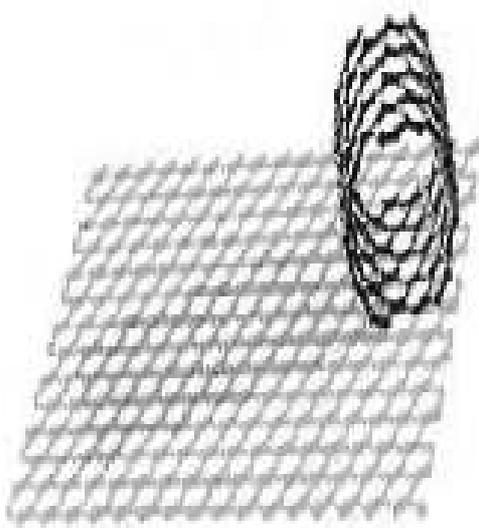


Figura 1.- Nanotubo generado a partir del enrollamiento de una hoja de grafeno.

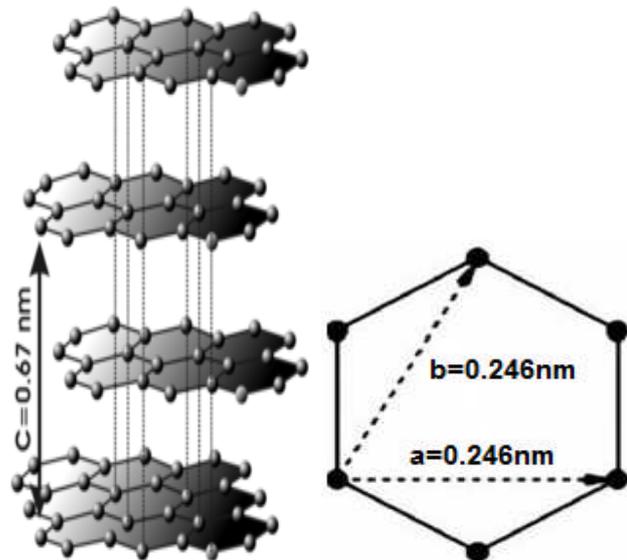


Figura 2.- Parámetros de la celda en el grafito.

Las propiedades físicas y eléctricas de los nanotubos dependen fuertemente de su quiralidad (esto es, de acuerdo a la forma en que habríamos de enrollar una monocapa de grafito para obtener el nanotubo correspondiente). Sin embargo, en el caso de las últimas, resulta por demás sorprendente que exista una regularidad como la que se muestra en las Figuras 3 y 4.

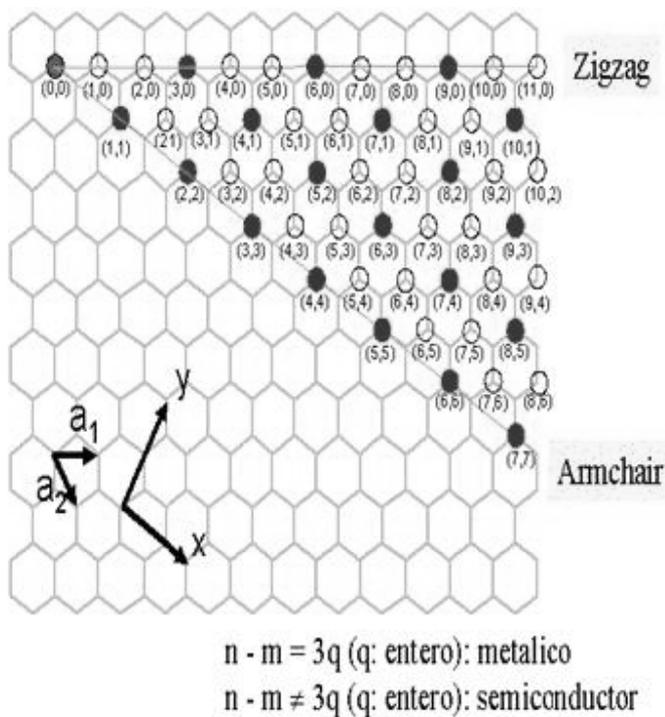


Figura 3.- Propiedades eléctricas de los nanotubos de acuerdo con la quiralidad (Maruyama 2002).

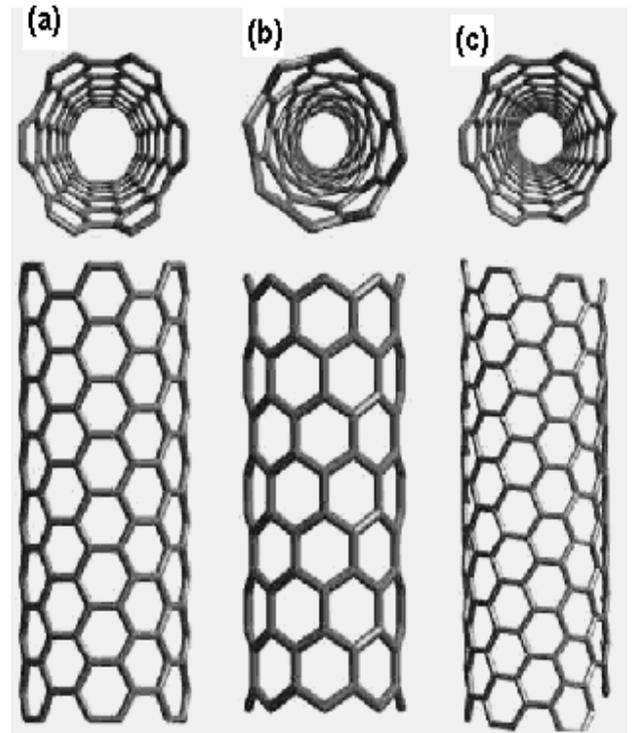


Figura 4.- Los diferentes tipos de nanotubos: (a) armchair, (b) zigzag, (c) chiral.

### 1.3.2.- Los fullerenos.

Los fullerenos son moléculas de carbón individuales, con estructuras cerradas formadas por varias decenas de átomos de carbón únicamente, por lo que son formas alotrópicas del carbón. Fueron descubiertos accidentalmente por los grupos de Smalley y de Kroto en 1985, siendo galardonado su descubrimiento con el premio Nobel de química en 1996. En un sistema a vacío con He a una presión de 200 torr con dos electrodos de grafito a una distancia de 1 mm, encontraron un depósito carbonoso en el ánodo al hacer saltar el arco.

Además del hollín o carbón evaporado de un electrodo al otro, estos investigadores encontraron resultados extraños (un 15% en peso) en los espectros de masas de muestras de carbón evaporado. Tras ser aislados por disolventes y tras numerosos estudios, se obtuvo que la mayoría de este material eran moléculas de  $C_{60}$ , con estructura de balón de fútbol, recibiendo el nombre de fullerenos en honor al arquitecto Buckminster Fuller, un arquitecto alemán que diseñaba cúpulas con este tipo de estructuras.

También se encontraron cantidades menores de  $C_{70}$ . Desde hace varios años se ha aprendido bastante sobre la estructura y propiedades del carbón en sus formas alotrópicas conocidas: el grafito, el diamante y fullerenos.

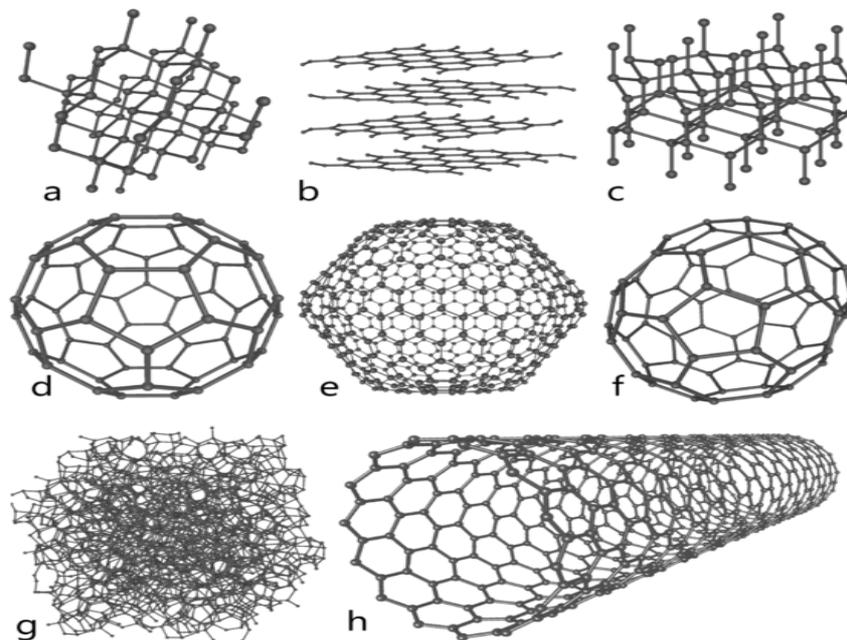


Figura 5.- Formas alotrópicas del carbón: **a:** diamante, **b:** grafito, **c:** diamante hexagonal, **d:** fullereno  $C_{60}$ , **e:** fullereno  $C_{540}$ , **f:** fullereno  $C_{70}$ , **g:** carbono amorfo, y finalmente, **h:** nanotubo.

### 1.3.3.- Aplicación en la adsorción de moléculas.

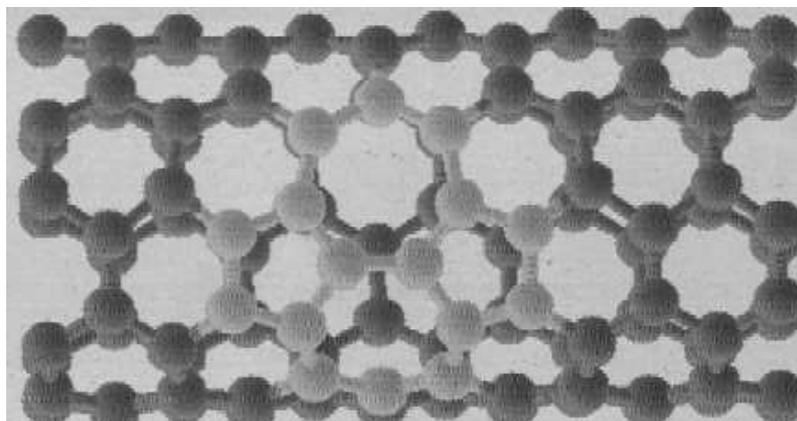


Figura 6.- Adsorción de moléculas en las estructuras de carbón.

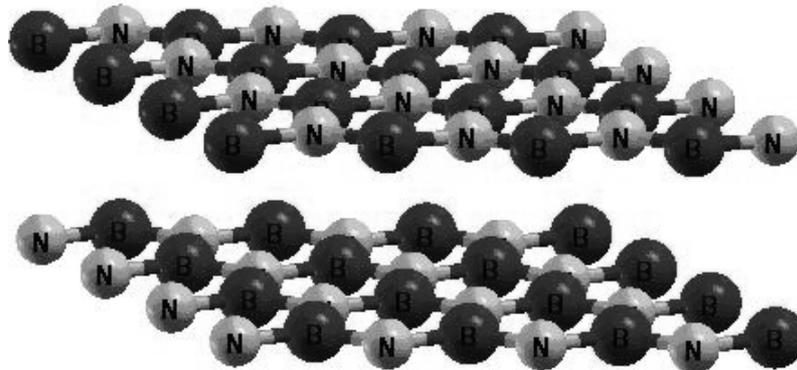
La posibilidad de introducir metales, carburos u óxidos metálicos dentro de nanotubos de carbón así como en sus demás alotropos, puede alterar significativamente sus propiedades mecánicas y electrónicas. Algunas de las aplicaciones que tendrían lugar al sintetizar nanotubos llenos con ciertos metales serían: 1) Producir dispositivos de alta densidad de almacenamiento de datos utilizando nanotubos llenos con materiales magnéticos en su interior, formando así nanoalambres. 2) El uso de nanotubos de carbón como emisores de electrones para pantallas de TV y monitores de computadoras ultra delgados. Sin embargo, para poder emplear de forma comercial los nanotubos de carbón vacíos o llenos, es necesario controlar su crecimiento, longitud, diámetro y cristalinidad, así como reducir sus costos de producción.

Recientemente, Froudakis reportó en un trabajo teórico que, aplicando un modelo mixto de Mecánica Cuántica combinado con Mecánica Molecular (QM/MM) se puede lograr un incremento significativo en la capacidad de almacenamiento de los nanotubos de carbón al doparlos con algún metal alcalino.

Concretamente hablando, se sabe que los SWNT's tienen sitios con una gran banda de energía de adsorción tanto en su interior, superficie y en los espacios intersticiales. Las grandes bandas de energía son el resultado de las efectivas interacciones tipo Van der Waals causadas por la proximidad de la curvatura de las paredes del nanotubo en los sitios de adsorción. La adsorción molecular en los nanotubos se ha observado en varios estudios empleando técnicas experimentales [14-39].

#### **1.3.4.- Otras estructuras para adsorber moléculas.**

El Nitruro de Boro es un material sintético, fue descubierto a finales del siglo XIX, sin embargo, su comercialización se inició hasta mediados del siglo XX. El boro y el nitrógeno son vecinos del carbón en la tabla periódica, en combinación el boro y el nitrógeno tienen el mismo número de electrones exteriores, y además su radio atómico es similar al del carbón. No es sorpresa entonces que el nitruro de boro y el grafito exhiban similitudes en su estructura cristalina. Así como el carbón existe como grafito y diamante, el nitruro de Boro puede ser sintetizado en formas hexagonales y cúbicas.



*Figura 7.- Estructura del nitruro de boro hexagonal (h-BN).*

La síntesis de nitruro de boro hexagonal se puede realizar por nitridización de óxido bórico a temperatura elevada. El nitruro de boro cúbico se forma a partir del nitruro de boro hexagonal mediante un tratamiento de alta presión y de alta temperatura. El nitruro de boro hexagonal (h-BN) es equivalente en estructura al grafito [40].

Los nanotubos de nitruro de boro son en particular atractivos debido a que, a diferencia de los nanotubos de carbón, sus propiedades electrónicas son independientes de su helicidad, diámetro y número de paredes, y además con ellos también se pueden formar nanotubos en forma de zig-zag [41,42]. A diferencia de las estructuras de carbón, el nitruro de boro puede almacenar hidrógeno a temperaturas altas [43,44]. La contaminación con nanopartículas de metales, tales como el platino, causa la creación de huecos y otros tipos de defectos puntuales en los tubos, que impulsan la capacidad de almacenamiento de hidrógeno hasta aproximadamente 4.2% en peso [45].

## 2.- TÉCNICAS EMPLEADAS EN EL ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN.

### 2.1.- Adsorción desde el punto de vista termodinámico [46].

La adsorción es el proceso mediante el cual un sólido poroso (a nivel microscópico) es capaz de retener partículas de gas en su superficie tras entrar en contacto con éste. Por otro lado, las moléculas pueden enlazarse de dos formas a una superficie: adsorción física o fisorción y adsorción química o quimisorción. La adsorción física consiste en un enlace débil originado por fuerzas de Van der Waals, y en principio no hay una redistribución de carga en la molécula/átomo y la superficie. La adsorción química implica un cambio sustancial en la densidad electrónica entre sustrato y adsorbato. La naturaleza del enlace puede ser intermedia entre iónico y covalente.

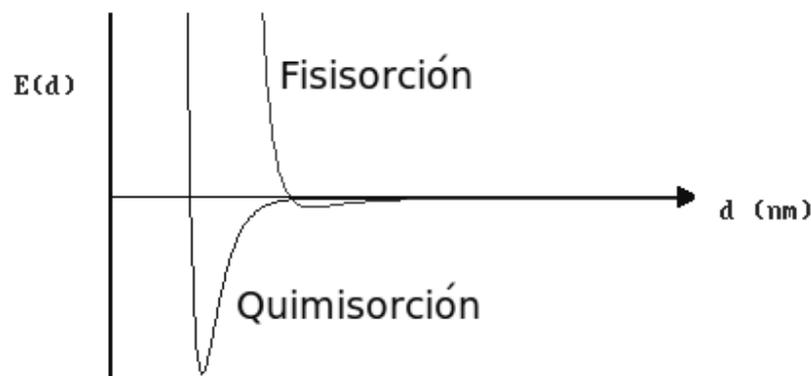


Figura 8.- Curva de energía potencial que muestra por separado fisorción y quimisorción.

La tabla siguiente muestra algunas características de los procesos de adsorción.

| Propiedad   | Quimisorción   | Fisorción   |
|---|--|---|
| Rango de temperaturas   | limitado (depende de cada molécula)                    | Próximo al punto de condensación del gas                    |
| Entalpías de adsorción  | Amplio rango (40-800 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) | Bajas, entre 5-40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$           |
| Especificidad cristalográfica (variación entre diferentes planos del mismo cristal) | Alta, varía mucho dependiendo del plano                | Virtualmente independiente de la geometría de la superficie |
| Naturaleza de la adsorción  | A menudo disociativa. Puede ser irreversible.          | No disociativa. Reversible                                  |
| Saturación  | Monocapa   | Multicapa   |
| Cinética de adsorción   | Variable, suele ser un proceso activado                | Rápida, no es un proceso activado                           |

Tabla 1.- Características de los procesos de adsorción.

El adsorbente dispone de nanoporos, los que se conocen como centros activos, en los que las fuerzas de enlace entre los átomos no están saturadas. Estos centros activos admiten que se instalen moléculas de naturaleza distinta a la suya, procedentes de un gas en contacto con su

superficie. La adsorción es un proceso exotérmico y se produce por tanto de manera espontánea si el adsorbente no se encuentra saturado. La aplicación más importante de la termodinámica de la adsorción es la de calcular los equilibrios de fase entre un sólido adsorbente y una mezcla gaseosa. La base de todo este cálculo son las isotermas de adsorción, las cuales dan la cantidad de gas adsorbido en los nanoporos como una función de la presión externa (del gas). La termodinámica sólo puede aplicarse a las isotermas de adsorción en el equilibrio. Esto significa que se debe poder llegar a cualquier punto de la curva elevando o disminuyendo la presión; en otras palabras, las curvas de adsorción y desorción tienen que coincidir. Esto ocurre sólo si no existe histéresis. La histéresis no se da en poros menores de 2nm, sin embargo, se observa en poros lo suficientemente grandes como para que en su interior se condense gas para formar líquido.

La isoterma de adsorción para un gas puro es la relación entre la cantidad adsorbida específica  $n$  (moles de gas por kilogramo de sólido) y  $P$ , la presión exterior de la fase gaseosa. La mayor parte de isotermas se puede ajustar mediante una ecuación del virial modificada:

$$P(n) = \frac{n}{K} \left[ \frac{m}{m-n} \right] e^{[C_1n + C_2n^2 + C_3n^3 + \dots]} \quad \text{para } n < m$$

Donde  $K$  es la constante de Henry (el valor de la isoterma de adsorción,  $dn/dP$ , cuando la presión tiende a cero),  $m$  la capacidad de saturación del medio sólido ( $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) y  $C_i$  son los coeficientes del virial. Normalmente tres coeficientes bastan para ajustar la curva a los datos experimentales, (véase la figura 8).

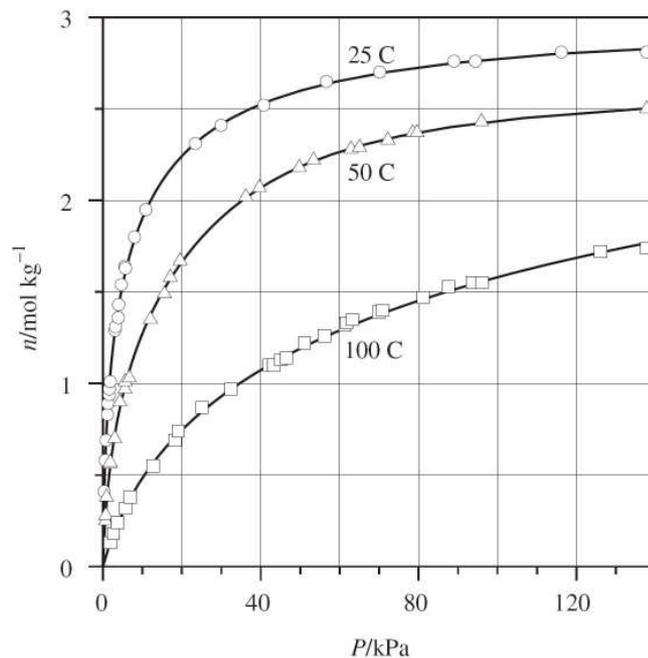


Figura 9.- Ejemplo de isotermas de adsorción.

Nótese que las isotermas han de obtenerse a partir de la interpolación de datos experimentales, aunque existen también modelos moleculares, al margen de la termodinámica, de los que se pueden obtener teóricamente las propiedades del sistema. La interpolación de las isotermas de adsorción respecto de la temperatura se basa en la ecuación:

$$\bar{h} = R \left[ \frac{\partial \ln P}{\partial (1/T)} \right]_n$$

Donde  $\bar{h}$  es la entalpía de adsorción diferencial, negativa porque la adsorción es un proceso exotérmico, como ya hemos comentado. El valor absoluto de  $\bar{h}$  se denomina "calor isostérico".

Normalmente la entalpía diferencial se calcula a partir de la ecuación anterior, haciendo uso de dos o más isotermas de adsorción. El gran potencial juega un papel fundamental en la termodinámica de la adsorción. Se define como

$$\Omega = F - \sum_i n_i \mu_i = -PV$$

Donde F es la energía libre de Helmholtz. Las variables independientes son temperatura, volumen y potencial químico. Para adsorción en un gas puro, el gran potencial se obtiene a partir de la integración de una isoterma:

$$\Omega = -RT \int_0^R \frac{n}{P} dP = -RT \int_0^n \left[ \frac{\partial \ln P}{\partial n} \right]_T dn$$

$\Omega$  se expresa en  $J \cdot kg^{-1}$  de adsorbente sólido. El significado físico del gran potencial es la variación de energía libre asociada a la inmersión isotérmica del adsorbente 'virgen' en el volumen del gas.

La entalpía de inmersión H es la integral de la entalpía diferencial:

$$H = \int_0^n \bar{h} dn, \text{ al igual que } \Omega, \text{ tiene unidades de } J \cdot kg^{-1}.$$

Una vez obtenidas la energía de inmersión ( $\Omega$ ) y la entalpía de inmersión (H), la entropía de inmersión es:

$$S = \frac{H - \Omega}{T}$$

A partir de estas ecuaciones se puede hacer todo el análisis termodinámico en un sistema formado por un adsorbente y un gas. No debemos dejar de tener en cuenta que la determinación de la ecuación  $P(n)$ , de donde hemos derivado todas las demás, se hace a partir de mediciones experimentales.

## **2.2.- Estudio de la adsorción usando técnicas computacionales.**

La físico-química computacional simula estructuras y reacciones químicas numéricamente, basándose en las leyes fundamentales de la física. Los químicos y físicos tienden a estudiar los fenómenos químicos calculando en una computadora el comportamiento de un sistema. Algunos métodos no sólo permiten explorar moléculas inestables, sino que se pueden estudiar estados de transición e intermediarios de corta vida media, difíciles de aislar experimentalmente.

Hay dos áreas principales en la físico-química computacional orientadas al estudio de las moléculas y su reactividad, éstas son la mecánica molecular (MM) y la teoría de estructura electrónica (EE). Ambas tienen en común los siguientes aspectos:

1. Cálculos de energía de una estructura particular, es decir, para un arreglo espacial de átomos.
2. Optimización de geometría, encuentra el mínimo de energía para una estructura molecular cercana a la estructura de partida. La optimización de geometría depende de la primera derivada de la energía con respecto a las posiciones de los núcleos.

3. Cálculos de frecuencias vibracionales, resultado del movimiento interatómico en la molécula. Las frecuencias dependen de la segunda derivada de la energía con respecto a las posiciones de los núcleos.
4. Predicciones en procesos catalíticos.

### **2.2.1.- Métodos de Mecánica Molecular (MM) [47-58].**

Los cálculos de mecánica molecular, o campo de fuerza, están basados en modelos simples de mecánica clásica de estructura molecular. La mecánica molecular nunca puede ser considerada como una aproximación exacta a la estructura química de una molécula.

La mecánica molecular trata a las moléculas como una matriz de átomos gobernados por un grupo de funciones de potencial de mecánica clásica y se basa fundamentalmente en la consideración del oscilador, armónico o anarmónico, para la descripción del enlace molecular, aplicándolo a la distancia de enlace, al ángulo de enlace e incluso a los ángulos diedros. Esto se puede complementar con algún tratamiento de interacciones electrostáticas o de dipolo entre las cargas puntuales de los átomos que forman el enlace.

Existen programas computacionales basados en MM como son: MM3, HyperChem, Quanta, Sybyl, Alchemy. Cada método de MM está caracterizado por:

A) Un campo de fuerza (FF por sus siglas en inglés) particular, compuesto por un conjunto de ecuaciones que define cómo varía el potencial con la posición de los átomos en la molécula.

B) Una serie de átomos tipo que definen las características de un elemento en un contexto químico específico. Por ejemplo, el átomo de carbón en un carbonilo es tratado de diferente forma que el átomo de carbón enlazado a tres hidrógenos. Por lo tanto, el tipo de átomo depende de su hibridación, carga y del tipo de átomos a los que se encuentra enlazado.

C) Uno o más conjuntos de parámetros que ajustan las ecuaciones y tipos de átomos a los datos experimentales. Estos parámetros están definidos como constantes de fuerza, las cuales dan los valores utilizados en las ecuaciones que relacionan las características atómicas con las componentes de energía y los datos estructurales como longitudes y ángulos de enlace.

En términos generales podemos decir que los cálculos en MM no tratan a los electrones de un sistema molecular explícitamente, pero están optimizados en el cálculo basado en la interacción electrón-núcleo. Los efectos electrónicos se encuentran implícitos en los campos de fuerza (FF). Esto hace que la MM sea muy eficiente computacionalmente, y pueda ser utilizada para hacer cálculos en moléculas muy grandes (del orden de  $10^3$  átomos), pero está limitado en la clase de sistema molecular, no todos los FF pueden ser usados para los sistemas de interés; y por otro lado, los efectos electrónicos no son los predominantes, por lo que no se pueden hacer estudios sobre procesos que involucren formación o rompimiento de enlaces; y las propiedades moleculares que dependan del ambiente electrónico no son reproducibles. Los mejores resultados se obtienen cerca del límite clásico.

### **2.2.2.- Métodos de Estructura Electrónica (EE)**

Los métodos de cálculo de estructura electrónica, están basados principalmente en las leyes de la mecánica cuántica, más que en mecánica clásica. Los estados cuánticos, energía y otras propiedades relacionadas, se obtienen resolviendo la ecuación de Schrödinger:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Pero sólo para muy pocos sistemas esta ecuación puede ser resuelta exactamente. Los métodos de cálculo de estructura electrónica se caracterizan por las aproximaciones matemáticas para resolver esta ecuación, estos pueden ser métodos semi-empíricos o métodos ab-initio.

Los métodos semi-empíricos, utilizan parámetros experimentales para simplificar el cálculo computacional. Estos métodos resuelven en forma aproximada la ecuación de Schrödinger, que depende de parámetros apropiados al tipo de sistema químico bajo estudio.

Los métodos ab-initio (primeros principios), a diferencia de MM y métodos semi-empíricos, no utilizan parámetros experimentales en el cálculo, están basados únicamente en las leyes de la mecánica cuántica y valores de las constantes físicas fundamentales (velocidad de la luz, masas y cargas de electrones y núcleos, constante de Plank).

Los métodos semi-empíricos tienen un bajo costo computacional y proveen una descripción cualitativa razonable, pero la exactitud en la predicción cuantitativa de la energía y las estructuras moleculares depende de qué tan buenos sean los conjuntos de parámetros, el tamaño del sistema y tipo de átomos que lo conformen. Los métodos ab-initio, a diferencia de los semi-empíricos, predicen con mayor exactitud desde el punto de vista cuantitativo y cualitativo, pero el costo computacional aumenta sustancialmente.

En principio, desde la formulación de la Mecánica Cuántica, se conoce formalmente la manera de obtener de forma exacta la información estructural que queramos de un sistema molecular, pero, como ya dijo Dirac, aunque formalmente conozcamos la teoría, las matemáticas necesarias para desarrollarla aún no están disponibles, y es preciso recurrir a diversas aproximaciones.

Esto hace que sea muy costoso el cálculo mecano-cuántico de los sistemas moleculares, por lo que se simplifica, y esas simplificaciones se pueden hacer dentro del formalismo de la Mecánica Cuántica, (métodos semi-empíricos) o aún más, podemos aproximar también los modelos y pasar a utilizar la Mecánica Clásica (Mecánica Molecular).

### 3.- DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA EMPLEADA.

El método que usaremos en nuestra descripción se basa en una combinación del método semi-empírico y el de ab-initio, (método híbrido) el cual describiremos a continuación:

El sistema físico en consideración (grafeno+metal) está constituido por un conjunto de iones y electrones que interactúan entre sí, y el problema que se pretende resolver es el del cálculo de la energía de interacción para una configuración estructural dada (problema de muchos cuerpos), cuyo hamiltoniano y ecuación de Schrödinger respectivamente son:

$$H = T + V = T^n + T^e + V^{en} + V^{ee} + V^{nn}$$

$$H\psi = E\psi$$

Con:

$$T^n = \sum_A^N \left( -\frac{1}{2m_A} \nabla_A^2 \right) ; \quad T^e = \sum_\mu^n \left( -\frac{1}{2} \nabla_\mu^2 \right) ; \quad V^{en} = \sum_\mu^n \sum_A^N \frac{Z_A}{r_{\mu A}} ; \quad V^{ee} = \sum_{\mu < \nu}^n \frac{1}{r_{\mu\nu}} ; \quad V^{nn} = \sum_{A < B}^N \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}$$

Donde  $T^n$  y  $T^e$  son las energías cinéticas de los núcleos y electrones respectivamente y  $V^{en}$ ,  $V^{ee}$ ,  $V^{nn}$  son las energías potenciales de la interacción electrón-núcleo, electrón-electrón y núcleo-núcleo respectivamente. Además se asumió que  $\hbar = 1$ ,  $|e| = 1$ ,  $m_e = 1$  y  $4\pi\epsilon_0 = 1$  con lo anterior se obtienen energías en Hartrees (1 Hartree=27.21eV) y longitudes en bohr (1 bohr=0.5292Å).

Para hacer cálculos energéticos en un sistema tan complejo resulta necesario considerar algunas simplificaciones y aproximaciones.

La primera simplificación que se introduce es la aproximación de Born-Oppenheimer [59], que se basa en el hecho de que los electrones responden casi instantáneamente al movimiento de los núcleos debido a la gran diferencia de masas que existe entre ambos, es decir, la energía cinética electrónica es mucho mayor que la de los núcleos. Esto permite separar las coordenadas electrónicas de las nucleares en la función de onda del problema de muchos cuerpos. De esta forma, la energía total del sistema puede ser considerada como una función de las posiciones  $R$  de los iones.

$$E_{tot}(R) = E_{ion-ion}(R) + E_{el}(R)$$

Donde  $E_{ion-ion}$  es la energía de interacción entre los iones (núcleos) y  $E_{el}$  es la energía total de los electrones de valencia en el campo creado por los iones y por ellos mismos. Aún con esta simplificación el problema sigue siendo muy complejo. Se deben introducir más aproximaciones.

La segunda simplificación que se introduce está basada en la TEORÍA DE FUNCIONALES DE LA DENSIDAD.

En vez de intentar conocer la función de onda de un sistema, y a partir de ella obtener toda la información posible sobre su estructura, ya desde los comienzos de los estudios cuánticos se pensó en utilizar la densidad electrónica, algo que se puede detectar experimentalmente, para con ella obtener esa información estructural del sistema, con la ventaja de que la densidad depende únicamente de las tres coordenadas del espacio, mientras que la función de onda depende de las coordenadas de cada una de las  $N$  partículas que componen el sistema.

A pesar de ser un planteamiento antiguo, este formalismo permite calcular, en principio, la energía del estado fundamental de un sistema de  $n$  electrones inter actuantes en un potencial externo, sólo en los últimos años se ha generalizado su utilización, fundamentada en los teoremas de Hohenber y Kohn [60] y desarrollada a partir de las ecuaciones de Kohn-Sham [61].

**Teorema 1: La densidad electrónica como variable básica:**

La función de onda completa  $\Psi$  del estado fundamental de un sistema de muchos electrones es una funcional única  $\Psi[\rho(r)]$  de la densidad de carga electrónica  $\rho(r)$ .

**Teorema 2: El principio variacional:**

Existe una funcional única  $E_{el}[V_{ext}, n]$  que toma su valor mínimo (la energía del estado fundamental) para la densidad de carga electrónica correcta ( $n(r) = \rho(r)$ ) de entre todas las densidades de carga  $n(r)$  correspondientes a un sistema de  $n$  electrones en un potencial externo  $V_{ext}$ .

A partir de los teoremas anteriores se puede deducir que la funcional tiene la forma:

$$E_{el}[\{\Psi_i\}] = T_0[n] + \int dr V_{ext}(r)n(r) + \frac{1}{2} \iint dr dr' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} + E_{xc}[n]$$

Donde  $T_0[n] = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \int \Psi_i^*(r) \nabla^2 \Psi_i(r) dr$  es la energía cinética de un sistema de electrones

libres,  $V_{ext}(r)$  es el potencial externo al que están sujetos los electrones,  $n(r) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(r)|^2$  es la

densidad electrónica,  $\frac{1}{2} \iint dr dr' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|}$  es el llamado término de Hartree el cual representa la

energía electrostática de una distribución de densidad de carga y  $E_{xc}[n]$  es la energía de intercambio y correlación que representa las correcciones al modelo de Hartree-Fock<sup>1</sup> y cuya forma funcional exacta todavía es desconocida.

El funcional anterior se puede minimizar encontrando los orbitales que lo minimizan, si tomamos la diferencial del funcional obtenemos las ecuaciones de Kohn-Sham.

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_H(r) + v_{xc}(r) + v_{ext}(r) \right] \Psi_i(r) = \tilde{H}_{KS} \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r)$$

<sup>1</sup> El método de Hartree-Fock (HF) es una forma aproximada de las ecuaciones de mecánica cuántica para fermiones, utilizada en física y química (donde también se conoce como método de campo auto consistente). Esto se debe a que sus ecuaciones, basadas en orbitales de una partícula, son más accesibles computacionalmente que los métodos basados en funciones de onda de muchas partículas.

La aproximación de Hartree-Fock es el equivalente, en física computacional, a la aproximación de orbitales moleculares. Este esquema de cálculo es un procedimiento iterativo para calcular la mejor solución monodeterminantal a la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, para moléculas aisladas, tanto en su estado fundamental como en estado excitado. La interacción de un único electrón en un problema de muchos cuerpos con el resto de los electrones del sistema se aproxima promediándola como una interacción entre dos cuerpos (tras aplicar la aproximación de Born-Oppenheimer). De esta forma, se puede obtener una aproximación a la energía total de la molécula. Como consecuencia, calcula la energía de intercambio de forma exacta, pero no tiene en absoluto en cuenta el efecto de la correlación electrónica.

La base del método de Hartree-Fock es suponer que la función de onda de muchos cuerpos es un determinante de Slater de orbitales de una partícula. Esto garantiza la antisimetría de la función de onda y considera la energía de intercambio. Sin embargo, no considera efectos de correlación que no necesariamente son despreciables. A partir de esta suposición, se puede aplicar el principio variacional de mecánica cuántica, se encuentra una ecuación de autovalores para los orbitales de una partícula.

El punto de partida para el cálculo Hartree-Fock es un conjunto de orbitales aproximados. Para un cálculo atómico, estos son típicamente los orbitales de un átomo hidrogenoide (un átomo con una carga nuclear cualquiera pero con un sólo electrón). Para cálculos moleculares o cristalinos, las funciones de ondas iniciales son típicamente una combinación lineal de orbitales atómicos. Esto da una colección de orbitales monoeléctricos, que por la naturaleza fermiónica de los electrones, debe ser antisimétrica, lo que se consigue mediante el uso del determinante de Slater. El procedimiento básico fue diseñado por Hartree, y Fock añadió el antisimetrizado.

Una vez se ha construido una función de onda inicial, se elige un electrón. Se resume el efecto de todos los demás electrones, que se usa para generar un potencial. (Por este motivo, se llama a veces a este método un procedimiento de campo promedio). Esto da un electrón en un campo definido, para el que se puede resolver la ecuación de Schrödinger, dando una función de onda ligeramente diferente para este electrón. Entonces, el procedimiento se repite para cada uno de los otros electrones, hasta completar un paso del procedimiento. De esta forma, con la nueva distribución electrónica se tiene un nuevo potencial. El procedimiento se repite, hasta alcanzar la convergencia (hasta que el cambio entre un paso y el siguiente es lo suficientemente pequeño).

Donde

$$v_H(r) = \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' \quad v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(r)} \quad n(r) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(r)|^2$$

El Hamiltoniano actuando sobre los orbitales de partícula simple depende de la densidad de carga (dada por la suma de los módulos al cuadrado) y la densidad de carga es una función de los orbitales mismos. Además, el Hamiltoniano es autoconsistente (es decir, el operador depende de su propia solución).

La tercera simplificación que se introduce está basada en LA APROXIMACIÓN DE DENSIDAD LOCAL<sup>2</sup>.

Como se dijo en la parte anterior, el término que da la contribución a la energía debida a los efectos cuánticos de intercambio y correlación de los electrones,  $E_{xc}[\rho]$ , es todavía desconocido. Este término es tratado utilizando la aproximación de densidad local o LDA [61], que es casi universal en todo cálculo de energía total con pseudopotenciales. En esta aproximación se asume que la distribución espacial de la densidad de carga electrónica del sólido varía suavemente, de tal forma que se le puede considerar localmente como la de un gas homogéneo de electrones. Según esto,  $E_{xc}[\rho]$  se puede aproximar por  $E_{xc}[\rho] \approx \int dr \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ .

Donde  $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$  es la energía de intercambio y correlación por electrón de un gas de electrones homogéneo de densidad  $\rho(r)$ . La razón principal que justifica esta aproximación es que proporciona resultados aceptables con la máxima sencillez.

Existen varias parametrizaciones [62, 63, 64] para la energía de intercambio y correlación de un gas homogéneo de electrones  $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ . La más adecuada, y que será la que usaremos, es en principio, la de Ceperley y Alder (parametrizada por Perdew y Zunger) [64].

Con la LDA se está asumiendo que el funcional de intercambio y correlación es puramente local, es decir, no se están teniendo en cuenta las correcciones en cada punto  $\mathbf{r}$  debidas a las inhomogeneidades que hay en la densidad de carga electrónica. Más recientemente, se han empezado a incluir estas correcciones usando expansiones de gradientes como la aproximación de gradientes generalizados o GGA [65]. Sin embargo, no hay mejora notable.

La cuarta simplificación que se introduce está basada en el hecho de que tenemos un sistema periódico<sup>3</sup>.

En sistemas periódicos se puede hacer uso del teorema de Bloch [66]. Según este teorema, en un sólido periódico con un grupo de traslaciones  $T \equiv \{R = n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b} + n_3 \mathbf{c}, \text{ con } n_1, n_2 \text{ y } n_3 \text{ enteros}\}$  cada función de onda electrónica se puede escribir de la forma

$$\phi_{n,k}(r) = e^{ik \cdot r} u_{n,k}(r)$$

Donde  $n$  es el índice de banda el cual es un entero que clasifica a los diferentes eigenvectores,  $k$  (momento cristalino) es un vector tridimensional real que etiqueta una de las infinitas representaciones irreducibles de  $T$  y  $u_{n,k}(r)$  es una función con la periodicidad de la red, es decir,  $u_{n,k}(r) = u_{n,k}(r + R)$ . Esto último implica que  $u_{n,k}(r)$  se puede expandir como una combinación lineal de ondas planas<sup>4</sup> de vectores de la red recíproca  $G$ .

$$u_{n,k}(r) = \sum_G C_{n,k+G} e^{iG \cdot r}$$

<sup>2</sup> Véase el Apéndice A donde se habla sobre la LDA y la GGA.

<sup>3</sup> Véase el Apéndice B, para una explicación sobre "condiciones a la frontera en sistemas periódicos".

<sup>4</sup> Véase el Apéndice C, para ver las características de las ondas planas.

Por lo tanto, finalmente se puede escribir

$$\phi_{n,k}(r) = \sum_G C_{n,k+G} e^{i(k+G)\cdot r} \quad (1)$$

Las funciones de onda  $\phi_{n,k}(r)$  están relacionadas con la densidad de carga electrónica. De esta forma, cuando se emplea una base de ondas planas para expandir los orbitales electrónicos, el funcional de energía se convierte en una función  $E$  de los coeficientes  $C_{n,k+G}$ ,

$$E = E\{C_{n,k+G}\} \quad (2)$$

Para minimizar la función (2) directamente y obtener el estado fundamental en la configuración considerada, se puede emplear la técnica de Car-Parrinello, ya que como la energía es una función de los  $\Phi$ , o más específicamente de una función compleja de los coeficientes  $C_1 \dots C_n$  de cada eigenvector, se convierte en un problema de minimización, aunque el número de variables puede llegar a ser de hasta miles. Los  $C_i$ , son los coeficientes de los orbitales ocupados.

Entre más grande sea el sistema más elementos en la base se necesitan usar. Si duplicamos el tamaño del sistema, el número de ondas planas para describir un orbital de partícula simple también se duplica, pero también se duplicará el número de orbitales ocupados. Así por lo tanto el número de coeficientes  $C_i$ , de los vectores base se cuadruplica.

En cada banda  $n$  los estados electrónicos son permitidos en un conjunto de puntos  $k$  determinados por las condiciones de contorno. Por lo tanto, las sumas necesarias para calcular el potencial electrónico o la energía total del sólido habrá que hacerlas sobre esos puntos  $k$ . Sin embargo, las funciones de onda electrónicas en puntos  $k$  muy próximos son casi idénticas y por ello sólo serán necesarios unos pocos para calcular los diversos observables de interés en nuestro sistema. Se han desarrollado diversos métodos [67, 68, 69] para obtener aproximaciones muy precisas del potencial electrónico y de la energía total calculando los estados electrónicos en conjuntos especiales de puntos  $k$  en la zona de Brillouin. De este modo, se evitan grandes sumas de puntos  $k$  y se transforman en sumas fácilmente realizables con la computadora.

Según la ecuación (1),  $\phi_{n,k}(r)$  puede ponerse como combinación lineal de infinitas ondas planas en el espacio recíproco en cada punto  $k$  con infinitos coeficientes  $C_{n,k+G}$ . No obstante, los

$C_{n,k+G}$  para ondas planas con baja energía cinética  $\frac{\hbar^2}{2m}|k+G|^2$  son típicamente más importantes que aquellos con alta energía cinética. Esto quiere decir que la base se puede truncar para incluir sólo aquellas ondas planas que tienen energías cinéticas menores que alguna energía de corte  $E_{cutoff}$ <sup>5</sup> particular, es decir,

$$\phi_{n,k}(r) = \sum_G C_{n,k+G} e^{i(k+G)\cdot r}$$

Donde la suma se extiende únicamente sobre los vectores  $G$  que verifican la condición:

$$\frac{\hbar^2}{2m}|k+G|^2 < E_{cutoff}$$

Con esta simplificación se ha evitado el cálculo de una suma infinita.

<sup>5</sup> Uno de los parámetros fundamentales de estos cálculos es la elección del cutoff para la base de ondas planas, esto es, la elección del radio de la esfera que incluye ondas planas con longitudes de onda compatibles con la periodicidad de la red, arriba de una cierta resolución. Al hacer el radio de la esfera cada vez mayor la resolución mejora, sin embargo, se llega un momento en el cual ya no se verán cambios físicos significativos en la energía como función del volumen, es aquí donde se elige el cutoff.

Y finalmente nuestra última aproximación se basa en el método del pseudopotencial<sup>6</sup>: cuando se resuelve la ecuación de Schrödinger para un agregado condensado de átomos se consideran tres tipos de constituyentes con propiedades bastante diferentes: los núcleos iónicos, los electrones internos y los electrones de valencia. Los electrones de valencia son los principales responsables del enlace químico en el sólido y están localizados en las capas más externas del átomo. Por el contrario, los electrones internos se comportan como si fueran inertes, es decir, el estado de estos electrones prácticamente no se ve alterado cuando el átomo aislado es introducido en un sólido. Estos están localizados en las capas más profundas del átomo. La aproximación del pseudopotencial [70] hace uso de estas ideas.

Una base de ondas planas es muy poco adecuada para expandir los orbitales correspondientes a electrones internos (fuertemente ligados). Tampoco es adecuada para dar cuenta de las rápidas oscilaciones de las funciones de onda de valencia en la región de coraza. El gran número de vectores  $G$  de la red recíproca necesarios en la expansión de tales orbitales harían que el cálculo fuese muy lento. La aproximación del pseudopotencial explota los hechos mencionados en el párrafo anterior y elimina los electrones internos representándolos por un pseudopotencial  $V_{ps}$  más suave que el potencial iónico original actuando sobre unas pseudofunciones de onda suaves  $\Psi_{ps}(r)$  (ver figura (10)). Estas pseudofunciones se pueden expandir con un número mucho más pequeño de ondas planas, lo que hace que el tiempo de cálculo quede reducido considerablemente.

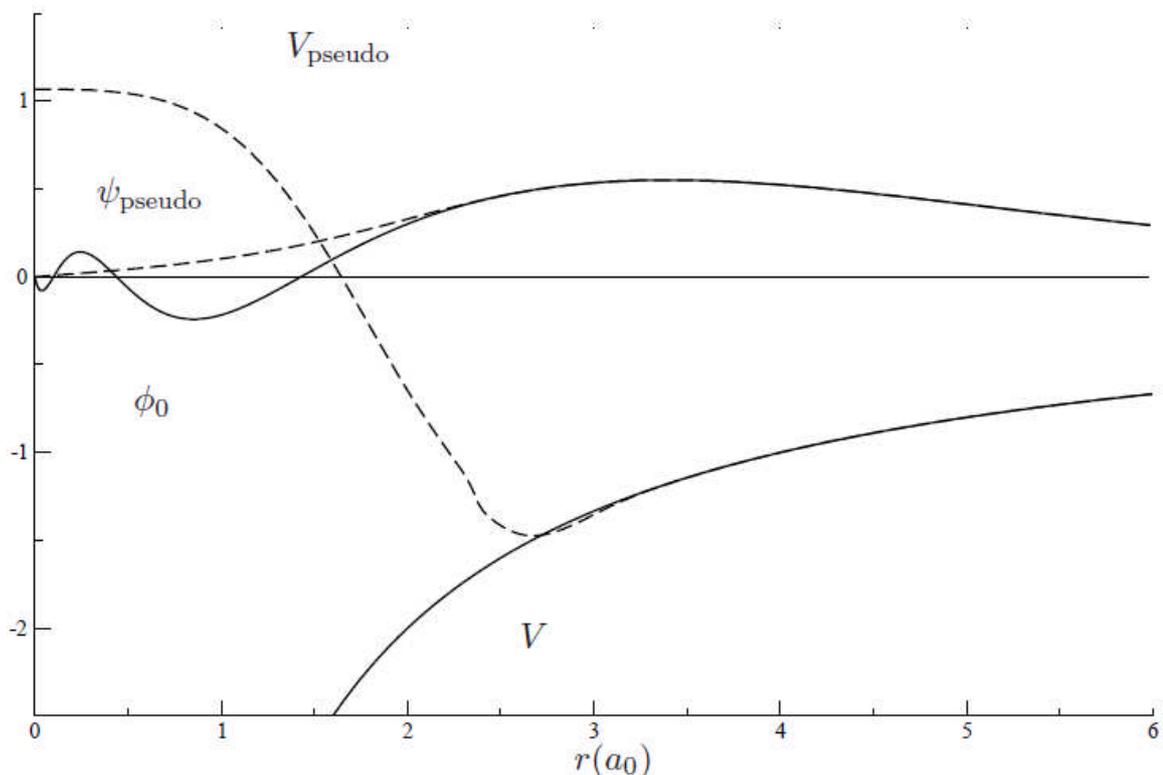


Figura 10.- Ilustración esquemática de los potenciales de un electrón real (línea continua) y de un pseudoelectrón (línea discontinua) y de sus correspondientes funciones de onda. Vemos que el pseudopotencial y la pseudofunción de onda del electrón son funciones suaves fáciles de expandir con ondas planas.

<sup>6</sup> Véase el Apéndice D para una explicación detallada.

La construcción de cualquier pseudopotencial busca que las propiedades de dispersión de éste sean idénticas a las propiedades de dispersión del potencial iónico original. También se necesita que el mismo pseudopotencial sea válido en los distintos sólidos en los que se encuentre este átomo. Se dice entonces que el pseudopotencial es transferible.

Entonces en la expresión

$$E_{el} = T_0[n] + \int dr V_{ext}(r)n(r) + \frac{1}{2} \iint dr dr' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} + E_{xc}[n]$$

El Potencial  $V_{ext}$  externo se sustituye por un pseudopotencial.

Se han aplicado diversos tipos de pseudopotenciales a cálculos de estructura electrónica y propiedades del estado fundamental de los sólidos: (i) pseudopotenciales empíricos, (ii) pseudopotenciales semi-empíricos, (iii) pseudopotenciales generados a partir de primeros principios [71, 72, 73, 74, 75]. Serán estos últimos los que se empleen para el estudio del sistema grafeno+metal. Éstos han demostrado ser muy útiles en sistemas con orbitales de valencia muy localizados (átomos de la primera fila de la tabla periódica y metales de transición, por ejemplo).

Es importante señalar que el término  $E_{ion-ion}(R)$  de  $E_{tot}(R) = E_{ion-ion}(R) + E_{el}(R)$  es igual a  $V^{nn} = \sum_{A<B}^N \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}$ . Los núcleos evolucionan en el tiempo (Born-Oppenheimer), regidos clásicamente por la ecuación de Newton, usando dinámica molecular, la cual es una técnica de simulación que nos permite predecir la evolución temporal de un sistema de partículas interactuantes (átomos y moléculas). Para resolver numéricamente las ecuaciones de Newton para el sistema se emplea el algoritmo de Verlet<sup>7</sup>.

Además con el propósito de poder hacer dinámicas a temperatura distinta de cero así como con presión variable se usará el Termostato<sup>8</sup> de “Rescalamiento de Velocidades” y el Barostato de “Berendsen”. Temperatura constante quiere decir que hemos fijado una energía cinética promedio total sobre los iones. Cuando integramos la ecuación de movimiento en cada paso tenemos la velocidad de cada átomo. Si nuestra energía cinética promedio está por arriba o por abajo de la temperatura establecida, lo que el termostato hace es cambiar las velocidades en pro de satisfacer la restricción requerida, de que en cada paso de tiempo la energía cinética sea constante.

En este caso la presión es controlada dinámicamente por el Barostato acoplado al sistema en un baño de presión, el cual ajusta el tamaño de la celda unitaria y reescala todas las coordenadas atómicas, para mantener la presión en el valor establecido<sup>9</sup>.

Otra característica de interés de la estructura electrónica que puede obtenerse a partir de los cálculos de primeros principios es la densidad de estados del sistema, que puede calcularse a partir del espectro de autovalores de las ecuaciones de Kohn-Sham. Los autovalores de las ecuaciones de Kohn-Sham se utilizan como una aproximación a la estructura de bandas. La densidad de estados de un sistema se puede definir como:

$$g(\varepsilon) = \sum_n \int_{BZ} \frac{1}{4\pi^3} \delta(\varepsilon - \varepsilon_n(k)) dk$$

Donde la integral se realiza sobre el volumen de la primera zona de Brillouin. Donde  $\varepsilon_n(k)$  representa la energía de la banda n en el punto k. La suma se realiza sobre todas las bandas. En

<sup>7</sup> Véase el Apéndice E.

<sup>8</sup> Un termostato es una herramienta computacional acoplada a la dinámica del sistema, la cual nos permite controlar la temperatura en una simulación.

<sup>9</sup> Cabe señalar que dependiendo el tipo de sistema es posible usar otros Termostatos y Barostatos, como los Termostatos de Berendsen o Nosé-Hoover y los Barostatos de Andersen o Parrinello-Rahman.

la práctica la integral sobre la primera zona de Brillouin se reduce a una suma sobre el número finito de puntos del espacio  $k$  que hayan sido escogidos para el cálculo. Para estimar la densidad de estados total, se ensancha cada uno de los valores obtenidos mediante una gaussiana de un ancho adecuado  $\sigma$  (0.2 eV en nuestro caso):

$$g(\varepsilon) = \sum_n \sum_k w_k \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\varepsilon - \varepsilon_n(k)}{2\sigma^2}\right)$$

Donde  $w_k$  es el peso asignado para cada punto  $k$  de acuerdo al muestreo del espacio  $k$ . La densidad de estados nos da información acerca de la reactividad de las superficies.

Existen varios programas para el cálculo de estructura electrónica, sin embargo, el programa computacional que usaremos es el Quantum-Expresso [76], el cual es un programa<sup>10</sup> basado en la teoría de funcionales de la densidad con pseudopotenciales, además, está diseñado especialmente para trabajar con sistemas grandes (muchos átomos). Está basado en una aproximación interactiva para obtener el estado electrónico base. Para construir los pseudopotenciales de los átomos usaremos el programa FHI98PP. Los pseudopotenciales del tipo "Normas-conservadas" en las formas completamente separables de Kleinman y Bylander se usan para describir el potencial del núcleo y los electrones interiores, actuando sobre los electrones de valencia. El intercambio y correlación es descrito por la aproximación de densidad local. Las ecuaciones de movimiento de los iones son tratadas usando los esquemas conocidos de la dinámica molecular. Opcionalmente se pueden llevar a cabo optimizaciones de estructura.

## DFT en la práctica:

**Expandiremos los orbitales Khon-Sham (partícula simple) en una base. Este conjunto base necesita ser lo bastante flexible para describir todas las posibles oscilaciones de nuestros orbitales pero también necesita ser computacionalmente eficiente.**

**Una vez que tenemos el potencial externo descrito por un pseudopotencial y el conjunto base seleccionado, podemos proceder a resolver de forma autoconsistente las ecuaciones Khon-Sham o minimizar el funcional de energía no lineal (Car-Parrinello).**

### 1. Si optamos por las ecuaciones de Khon-Sham (autoconsistencia):

**Ya que el hamiltoniano depende de la densidad de carga, necesitamos tener una suposición inicial de densidad de carga para construir nuestro operador. Necesitamos empezar con una densidad de carga de prueba así como orbitales de prueba.**

**Podemos calcular la energía cinética cuántica, la energía de Hartree, los términos de intercambio y correlación y resolver nuestro problema.**

**Del Hamiltoniano encontraremos nuevos orbitales. Con estos nuevos orbitales calcularemos la densidad de carga del estado base y obtendremos un nuevo Hamiltoniano y entonces volveremos a iterar para encontrar nuevos orbitales, nuevas densidades de carga, nuevos Hamiltonianos, hasta alcanzar la autoconsistencia.**

### 2. Si se opta por minimización directa (Car-Parrinello):

**Se debe tener presente que es un método más costoso (miles de variables) y que de hecho puede no verse mejoría significativa, con respecto a las ecuaciones de Khon-Sham.**

<sup>10</sup> <http://www.quantum-espresso.org>, véase el Apéndice F para una explicación acerca de la estructura del programa.

## 4.- RECOPIACIÓN DE RESULTADOS TEÓRICOS Y EXPERIMENTALES.

### 4.1.- Simulación de una hoja de grafeno.

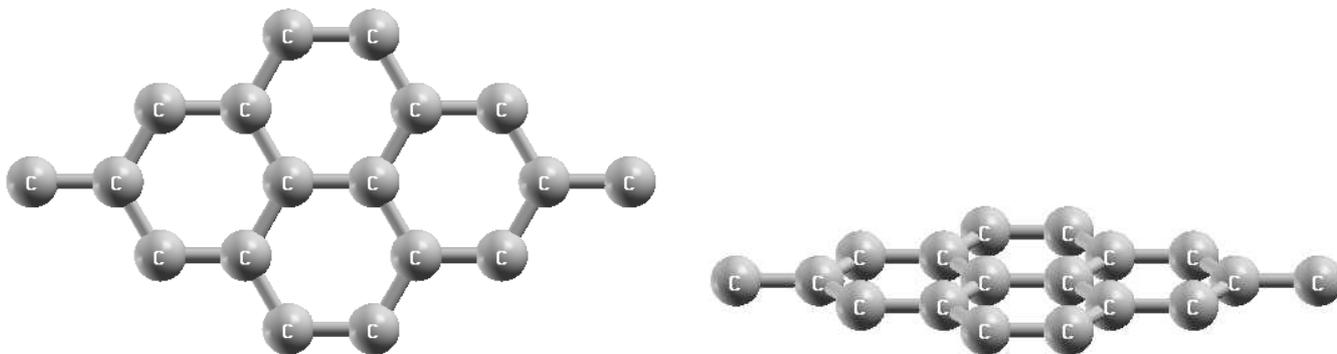


Figura 11.- Hoja de grafeno en dos perspectivas.

Con los recientes progresos en la experimentación [77,78] se ha logrado el aislamiento de hojas de grafito simples llamadas grafeno. Tales experimentos han demostrado que el grafeno presenta el llamado efecto Hall cuántico anómalo, por el cual la conductividad perpendicular a la corriente toma valores discretos, o cuantizados, permitiendo esto medirla con una precisión increíble. Otros semiconductores presentan este efecto a temperaturas muy bajas, pero únicamente el grafeno lo mantiene a temperatura ambiente. Esta propiedad hace de éste un semiconductor de extraordinaria calidad. La cuantización implica que la conductividad del grafeno nunca puede ser cero (su valor mínimo depende de la constante de Planck y la carga del electrón). Las propiedades anteriores le dan al grafeno una estructura electrónica única, y aunque tiene un gap de cero y un desvanecimiento de la densidad de estados en el nivel de Fermi, exhibe un comportamiento metálico debido a las singularidades topológicas en los puntos K en la zona de Brillouin [79, 80] donde las bandas de conducción y de valencia se tocan en los puntos cónicos de Dirac y la dispersión es esencialmente lineal dentro de  $\pm 1$  eV de la energía de Fermi. En una hoja de grafeno la energía de Fermi coincide con los puntos cónicos, pero la adsorción de metales o aislantes puede alterar sus propiedades electrónicas significativamente [81-88].

Con el propósito de analizar las propiedades del grafeno se hizo una simulación utilizando el programa Quantum Espresso y el pseudopotencial tipo LDA del carbono<sup>11</sup>, con el funcional de intercambio y correlación de Perdew-Zunger<sup>12</sup>, obteniendo que la longitud del enlace químico C-C en el grafeno por minimización de la energía es de 1.4076Å, (el valor experimental es de 1.415Å [89]).

Se hizo también un cálculo de densidad de estados así como de la estructura de bandas para el grafeno:

<sup>11</sup> Véase el Apéndice D para información sobre los pseudopotenciales usados en esta tesis.

<sup>12</sup> Véase el Apéndice A para información sobre dicho Funcional.

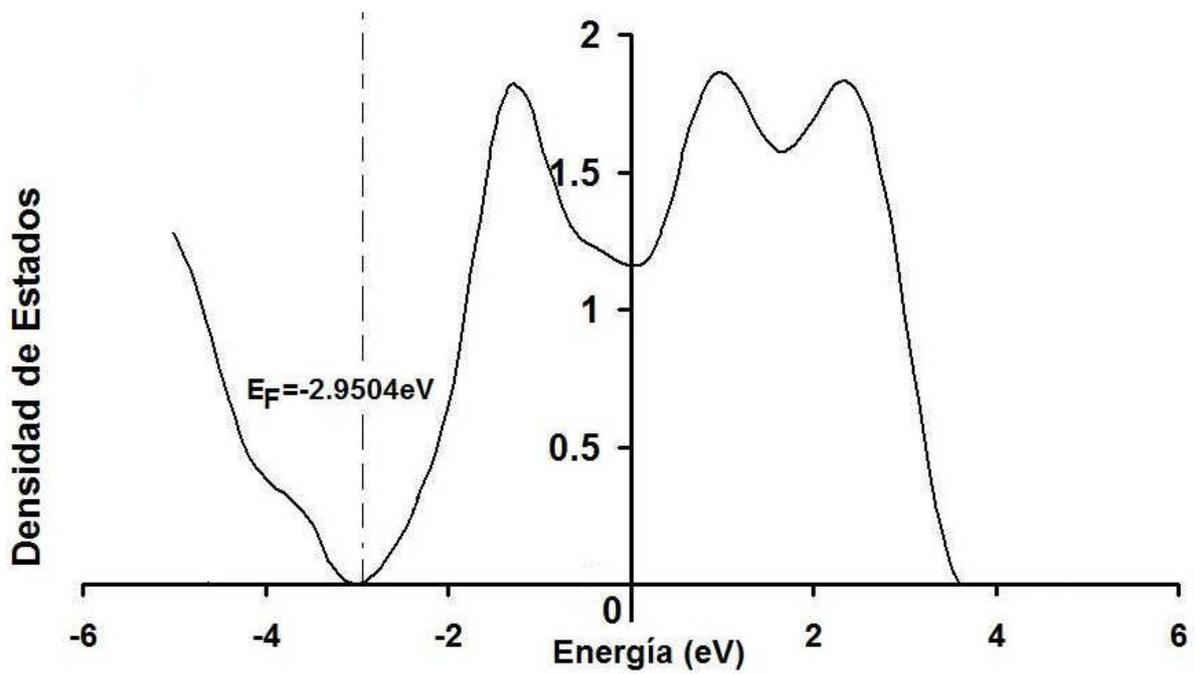


Figura 12.- Densidad de estados para la hoja de grafeno con la energía de Fermi en  $-2.9504 \text{ eV}$ .

A continuación presentamos las zonas de Brillouin correspondientes a las celdas que se usaron. En ellas aparecen señalados los principales puntos de simetría que se han empleado en la descripción de la estructura de bandas.

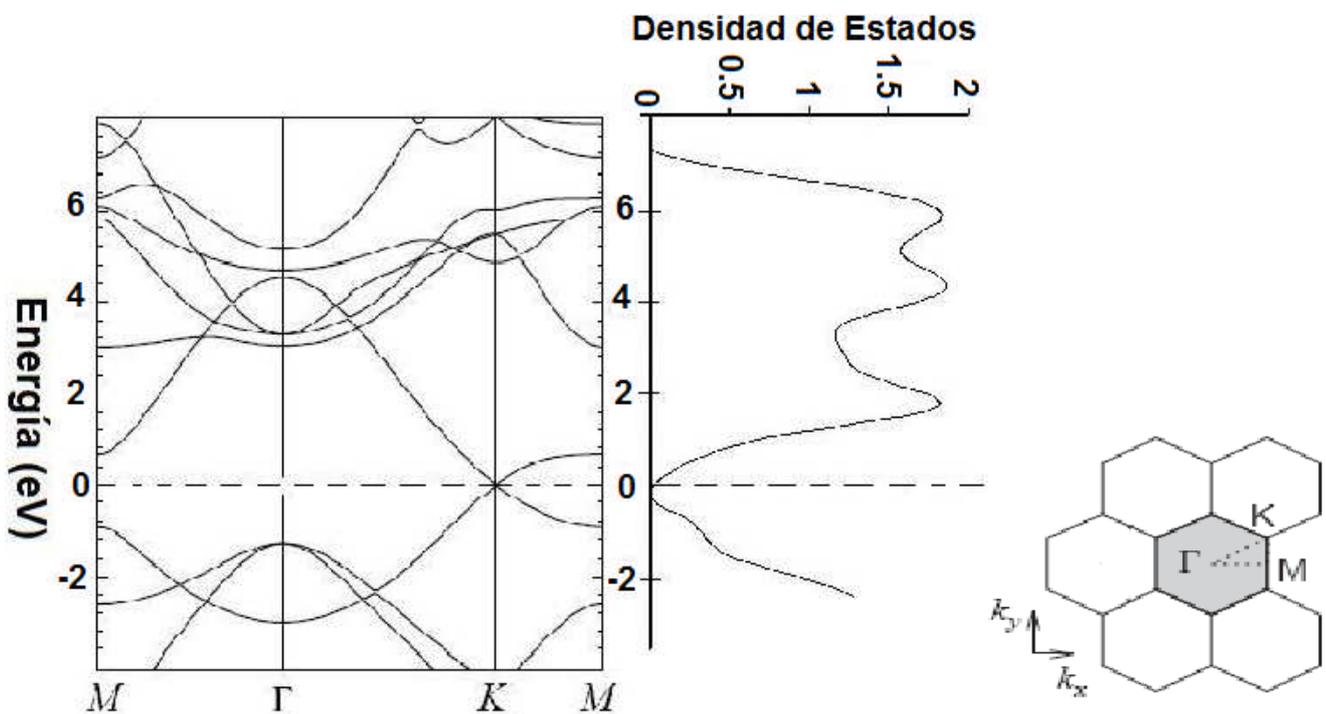


Figura 13.- Estructura de bandas y densidad de estados para el grafeno.

## 4.2.- Recopilación de estudios de adsorción de gases en grafeno y en titanio.

Se pueden encontrar en la literatura trabajos teóricos y experimentales de la adsorción de moléculas de gas en sistemas de grafeno, así como también de titanio, como podrá verse a continuación, la conclusión general es que la mayoría de las moléculas gaseosas se fisisorben en la superficie del grafeno, debido a una débil interacción de tipo Van der Waals, así como también se presenta una muy pequeña transferencia de carga de las moléculas hacia el grafeno, las energías típicas de adsorción están en el rango de 10 a 200 meV, además, para que se de la fisisorción son necesarias temperaturas bajas. En el caso de las moléculas de gas, que interactúan sobre la superficie del titanio, se encuentra una quimisorción debida a una gran transferencia de carga que genera enlaces iónicos o covalentes, sin embargo, la fuerza de la interacción e incluso la posible disociación de las moléculas depende fuertemente de la cara del cristal de titanio que se use, no obstante, es importante señalar el poder de adsorción del titanio incluso a temperatura ambiente.

### 4.2.1.- Adsorción de monóxido de carbón (CO) en grafeno.

En un estudio [90] de Febrero de 2008, se estudió la adsorción de varios gases en una hoja de grafeno, en particular de monóxido de carbón (CO).

Se consideraron tres sitios de adsorción, nombrados de acuerdo a la posición sobre la hoja de grafeno, (T) sobre un átomo de carbón del grafeno, (C) sobre el centro de un hexágono y (B) sobre el enlace de dos átomos C-C. Para cada posición diferentes orientaciones de la molécula de CO fueron examinadas y la energía de adsorción se calculó para todas ellas.

Tres diferentes orientaciones fueron usadas para la molécula de CO. Dos con la molécula perpendicular a la superficie, con el átomo de O hacia arriba (U) y la otra forma con el átomo de O hacia abajo (D) y una paralela a la superficie (N).

En la siguiente tabla se hace referencia a la adsorción de CO en grafeno, la energía de adsorción ( $E_a$ ), la distancia de la molécula de CO a la superficie de grafeno ( $d$ ) y la transferencia de carga del CO al grafeno ( $\Delta Q$ ) para siete diferentes geometrías.

| Posición | Orientación | $E_a$ (meV) | $d$ (Å) | $\Delta Q$ (e) |
|----------|-------------|-------------|---------|----------------|
| B        | U           | 10.0        | 3.75    | 0.019          |
| T        | U           | 9.6         | 3.75    | 0.019          |
| C        | U           | 13.1        | 3.73    | 0.019          |
| T        | D           | 8.4         | 3.72    | 0.009          |
| C        | D           | 9.6         | 3.70    | 0.010          |
| B        | N           | 14.0        | 3.74    | 0.013          |
| C        | N           | 14.1        | 3.74    | 0.012          |

Tabla 2.- Tabla I de la referencia [90], energías, distancias y transferencia de carga del CO al grafeno.

De la tabla anterior se aprecia que la molécula de CO siempre actúa como donador ya que la  $\Delta Q$  es positiva.

La transferencia de carga entre el CO y el grafeno es independiente del sitio de adsorción pero sí depende fuertemente de la orientación de la molécula con respecto a la hoja del grafeno.

Experimentalmente los resultados de la transferencia de carga son compatibles con lo encontrado según la siguiente tabla:

| Molécula         | Teórico | Experimental [91] | $E_a(\text{meV})$ | $\Delta Q(e)$ |
|------------------|---------|-------------------|-------------------|---------------|
| H <sub>2</sub> O | Aceptor | Aceptor           | 47                | -0.025        |
| NH <sub>3</sub>  | Donador | Donador           | 31                | 0.027         |
| CO               | Donador | Donador           | 14                | 0.012         |
| NO <sub>2</sub>  | Aceptor | Aceptor           | 67                | -0.099        |
| NO               | Donador | /                 | 29                | 0.018         |

Tabla 3.- Tabla II de la referencia [90], comparación con resultados experimentales.

Según los autores, sus resultados están en concordancia con los estudios teóricos de adsorción de moléculas en los nanotubos de pared simple, lo cual sugiere que algo del conocimiento de los nanotubos debería ser transferido al grafeno.

#### 4.2.2.- Adsorción de dióxido de carbón (CO<sub>2</sub>) en grafeno.

1.- En un trabajo [92] teórico-experimental de 2003, usando el nivel B3LYP de la teoría DFT, así como también el funcional híbrido de tres parámetros no local de intercambio de Becke [93–95] y además, el funcional no local de correlación electrónica de Lee, Yang y Parr [96], con el conjunto base 6-31G(d); los autores desarrollaron simulaciones de adsorción de una molécula de CO<sub>2</sub> en grafeno libre de oxígeno. Tres diferentes configuraciones fueron estudiadas como se muestra en la figura 14.

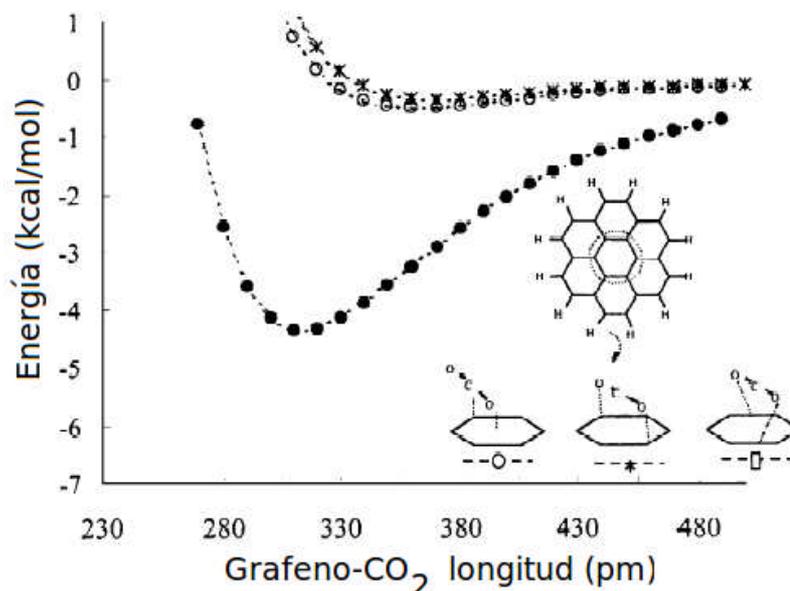


Figura 14.- Figura 9 de la referencia [92], en ella se ven las curvas de energía potencial para la adsorción de la molécula de CO<sub>2</sub> en grafeno para tres diferentes orientaciones.

En los cálculos de energías de adsorción del CO<sub>2</sub>, el modelo de grafeno fue totalmente optimizado. La distancia de la molécula al grafeno es definida como la longitud de la perpendicular del grafeno al átomo de C de la molécula de CO<sub>2</sub>. Se encontró que la energía de adsorción del CO<sub>2</sub> en el grafeno es muy pequeña, menos de 43.3 meV, ya que la adsorción es gobernada principalmente por interacciones de dispersión y para la configuración más favorable (cuando la molécula se puso en el centro del hexágono) es de alrededor de 173.44 meV.

2.- En otro estudio [97], los autores usaron desorción con temperatura programada (TPD) para estudiar la fisisorción y quimisorción de CO y CO<sub>2</sub> en un policristal de grafito reportan que la fisisorción se da a temperatura ambiente. El CO fisisorbido se desorbe entre 400 y 700K y el CO<sub>2</sub> fisisorbido se desorbe entre 423 y 443K.

| Gas Adsorbido   | Temperatura de Adsorción (K) | Producto de la desorción | Temperatura de desorción (K) | E <sub>des</sub> (Kcal/mol) |
|-----------------|------------------------------|--------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| CO              | >800                         | CO                       | 973-1253                     | 64-83                       |
| CO <sub>2</sub> | Temperatura ambiente         | CO                       | 973-1253                     | 64-83                       |
| CO              | 325-600                      | CO                       | 400-700                      | 25-44                       |
| CO              | Temperatura ambiente         | CO <sub>2</sub>          | 443                          | 28                          |
| CO <sub>2</sub> | Temperatura ambiente         | CO <sub>2</sub>          | 423                          | 27                          |
| CO              | 400-750                      | CO <sub>2</sub>          | 443-923                      | 28-60                       |

Tabla 4.- Tabla I de la referencia [97]. Productos y Energías de Desorción del CO y CO<sub>2</sub> adsorbido en grafito (1 kcal/mol = 43.36 meV).

#### 4.2.3.- Adsorción de metano (CH<sub>4</sub>) en grafeno.

1.- En un trabajo experimental [98] de 1980, técnicas de dispersión neutrónica para el estudio de la fisisorción de metano en grafito ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ) fueron empleadas, obteniéndose una energía de enlace de 170 meV, además, los autores hacen una recapitulación acerca de resultados de la adsorción de metano de otros autores en grafito:

| Fuente                | Energía de enlace (meV) |
|-----------------------|-------------------------|
| Kitaigorodskii (1973) | 182.33                  |
| Taddei (1977)         | 181.3                   |
| Williams (1970)       | 171.97                  |

Tabla 5.- Tabla 3 de la referencia [98], resultados de otros autores.

2.- En un estudio [99] del año 2006, se hizo una simulación computacional de la adsorción de metano en grafito (0001), usando teoría de funcionales de la densidad, sin embargo, los autores usaron para efectos de comparación dos programas de computo, que fueron el GAUSSIAN y el VASP, así como también, usaron las aproximaciones LDA y GGA para describir el intercambio y la correlación electrónica. La estructura fue completamente optimizada con estrictos criterios de convergencia en energía y fuerzas. Bajo las dos coberturas estudiadas de grafito ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  y  $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ ), la configuración más favorable para la adsorción fue cuando la molécula de metano se lanzó con el plano que definen tres de sus hidrógenos paralelo al plano basal del grafito, teniendo la molécula el otro hidrógeno hacia abajo. Se encontró una distancia de adsorción de 3.21Å (distancia del C de la molécula al plano del grafeno) por arriba de la superficie del grafito. La conclusión es que el enfoque LDA describe mejor la adsorción, ya el resultado es el más se acerca al valor experimental con el cual comparan, en cambio los enfoques GGA distan mucho del resultado experimental. Sus resultados se resumen a continuación:

| Cobertura                      | GAUSSIAN 03 (GGA) | VASP(LDA) | VASP (GGA) |
|--------------------------------|-------------------|-----------|------------|
| $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$   | 147               | 118       | 24.3       |
| $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})$ | No predijo        | 122       | 13.6       |

Tabla 6.- Tabla II de la referencia [99], se muestran las energías de adsorción en meV del metano en la superficie (0001) del grafito, para las distintas metodologías. Los autores comparan sus resultados con un valor experimental de 126 meV [100].

3.- En otro estudio [101] de 2006, se desarrollaron cálculos a segundo orden en el enfoque de teoría de perturbaciones Möller-Plesset (MP2) con el programa Gaussian. Mencionan los autores que ha habido un considerable interés en comprender el enlace de moléculas en nanotubos de pared simple (SWNT's). Se menciona en este trabajo que la adsorción de metano ha sido el punto central de varias investigaciones [102-110], y mientras al inicio de las investigaciones hubo alguna controversia acerca del sitio de enlace, ahora se acepta que el metano se fisisorbe entre los intersticios de un manojo de nanotubos [106] así como en la superficie del nanotubo [109]. Los autores obtienen estimaciones para la energía de enlace del metano en grafito, en un (9,0) SWNT y en el intersticio entre dos SWNT's (9,0), las cuales respectivamente son 151.76 meV, 125.74 meV y 242.81 meV. Comparan sus resultados con el de otros autores para el caso de la adsorción en grafito: la energía de adsorción de esta fisisorción se ha medido y es de 189.48 meV [102] y 251.48 meV [106]. En la saturación, la energía de enlace es de 116.2 meV por Muris et al. [102] y alrededor de 108.4 meV por Talapatra y Migone [106]. Y para el grafeno fue de 154.36 meV según Muris, et.al.

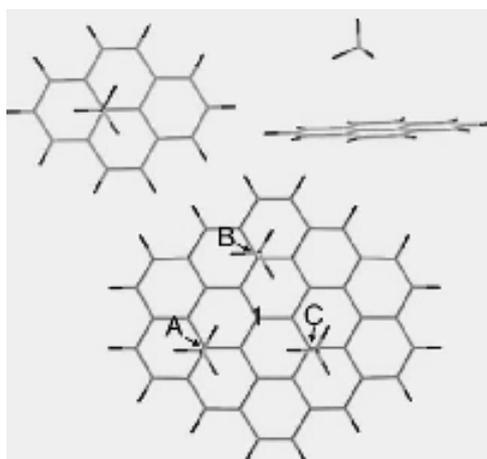


Figura 15.- Figura 1 de la referencia [101], fisisorción de metano en grafeno.

#### 4.2.4.- Adsorción de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) en grafeno.

En un estudio [111] de 2007, la teoría de funcionales de la densidad ha sido usada para analizar la interacción entre el ácido sulfúrico y el grafeno. Para cuatro diferentes coberturas, que van desde una molécula casi aislada de ácido sulfúrico (una molécula de  $H_2SO_4$  por 32 átomos de C) hasta una bicapa (una molécula de  $H_2SO_4$  por 4 átomos de C) han sido estudiadas calculando geometrías, energías de enlace, transferencia de carga y estructura de bandas. Los resultados muestran que hay una protonación de la hoja de grafeno por el ácido, en concordancia con los

resultados experimentales para el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  adsorbido sobre un nanotubo de pared simple en una solución de ácido sulfúrico. Sin embargo, la estructura electrónica del grafeno no se ve fuertemente afectada en su gap cero y el comportamiento de semiconductor se mantiene. Cuando la cobertura se incrementa, las moléculas de ácido rotan prácticamente sus orientaciones hacia el cristal puro, mostrando que el grafeno puede ser la plantilla del crecimiento de un cristal de ácido sulfúrico.

| Cobertura       | $E_b$ | $\Delta Q_1(e)$ |
|-----------------|-------|-----------------|
| Baja (cis)      | 0.36  | 0.41            |
| Baja (trans)    | 0.29  | 0.30            |
| Mediana (cis)   | 0.29  | 0.26            |
| Mediana (trans) | 0.34  | 0.26            |
| Maxima (1capa)  | 0.52  | 0.10            |

Tabla 7.- Tabla 4 de la referencia [111], en ella se muestran las energías de enlace en (eV) y la transferencia de carga hacia el grafeno (en electrones) por la molécula de ácido sulfúrico. (Trans: con los hidrógenos en lados opuestos al doble radical, Cis: con los hidrógenos del mismo lado del doble radical).

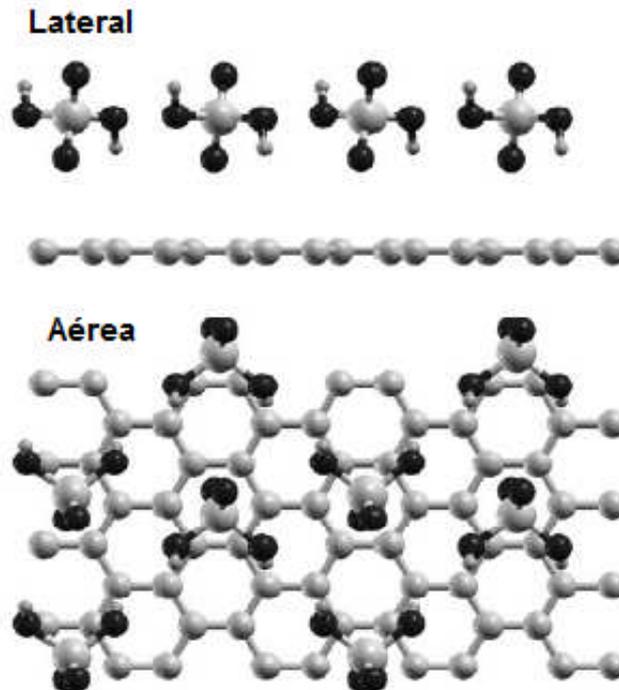


Figura 16.- Figura 7 de la referencia [111], en ella se muestran las configuraciones del estado base para una hoja de grafeno saturada de ácido sulfúrico (vistas lateral y superior).

#### 4.2.5.- Adsorción de monóxido y dióxido de carbón ( $\text{CO}$ y $\text{CO}_2$ ) en titanio

1.- En el trabajo [112] de 1971, se estudió la variación en la resistencia eléctrica de una película de titanio debida a la adsorción de gases tales como el monóxido de carbón y el oxígeno. La resistencia es medida para hacer claros los estados de los gases adsorbidos a través de la interacción electrónica. Además, la adsorción de dióxido de carbón en una película limpia de

titanio a temperatura ambiente es estudiada por espectroscopia de masas y por mediciones simultaneas de la resistencia eléctrica.

De estas mediciones, se considera que el CO<sub>2</sub> se disocia en CO y O sobre la película de titanio y el CO formado por la disociación tiene dos diferentes estados de enlace en el titanio. De sus experimentos, encontraron que la disociación de CO<sub>2</sub> en CO y O ocurre en la película de titanio a temperatura ambiente.

Los autores encuentran que el cambio relativo en la resistencia eléctrica ( $\Delta R/R$ ) es lineal conforme más moléculas de CO y CO<sub>2</sub> hay.

La cantidad de gases adsorbidos para el CO y CO<sub>2</sub> en una película de titanio de 300 cm<sup>2</sup> de área y de un espesor de 300 a 500 Å, es de:

| Sistema            | N <sub>s</sub> (moléculas/cm <sup>2</sup> ) |
|--------------------|---|
| Ti-CO              | (1.4~1.6)x10 <sup>15</sup>                  |
| Ti-CO <sub>2</sub> | (0.9~1.0)x10 <sup>15</sup>                  |

Tabla 8.- Tabla II de la referencia [112], N<sub>s</sub>: Número de moléculas de CO y CO<sub>2</sub> adsorbidas en la saturación del titanio.

2.- En el trabajo [113] de 1985, se estudió la exposición de superficies de óxido de titanio a CO y CO<sub>2</sub> a temperatura ambiente, resultando en una despreciable adsorción de CO. Después de que la superficie se enfrió a 150K, el CO fue débilmente adsorbido en la superficie, se observó que si la superficie de titanio se reduce (gana electrones) se incrementa el porcentaje de adsorción. La energía de adsorción se estimó en 455 meV para los 300K. Así, aparentemente el CO se adsorbe en una oxidada y reducida superficie de titanio con un débil enlace con el carbón hacia abajo. La cobertura de saturación estimada para la superficie a 300K fue baja, de 0.9x10<sup>17</sup> moléculas/m<sup>2</sup>, si consideramos un sitio de densidad 1x10<sup>19</sup> moléculas/m<sup>2</sup>, esto corresponde a una cobertura fraccionaria de 0.009. Posteriormente al analizar el CO<sub>2</sub> los autores encontraron que se adsorbe y disocia en la superficie con una energía de 601.07 meV.

3.- En el trabajo [114] de 1978, la quimisorción de CO en una de las caras limpias del cristal simple de titanio (1011) ha sido investigada por técnicas de rayos X y UV, espectroscopia fotoelectrónica (XPS) y (UPS). La molécula de CO es quimisorbida y disociada a temperatura ambiente. La cara (1011) del Ti es muy reactiva, la probabilidad de adsorción es de 0.6 L (1L=10<sup>-6</sup> Torr-sec) y la superficie es saturada a 2L. Aproximadamente el 1% del CO quimisorbido se desorbe a 300°C. El C y el O sobrantes en la superficie forman carburos de titanio y óxidos. La energía de adsorción en la disociación del CO es de 3.6 eV.

Debido a que la cara del cristal de Ti (1011) tiene 1.25x10<sup>15</sup> átomos/cm<sup>2</sup> en su superficie, los autores calcularon que hay aproximadamente 4x10<sup>14</sup> moléculas de CO/cm<sup>2</sup> sobre la superficie en la saturación.

#### **4.2.6.- Adsorción de metano (CH<sub>4</sub>) en titanio.**

No encontramos en la literatura reportes de adsorción de metano en titanio puro, sólo en dióxido de titanio:

1.-En el trabajo [115] de 1992, la quimisorción de metano ha sido investigada en la superficie de titanio, la policristalina película de TiO<sub>2</sub> y la superficie TiO<sub>2</sub> [1 0 0] con o sin defectos (vacancias de oxígeno), se observó una reacción muy fuerte entre el carbón del metano y el oxígeno de la superficie.

## 5.- DISEÑO DEL SISTEMA DE GRAFENO CONTAMINADO CON TITANIO (C<sub>2</sub>Ti).

Recientes experimentos [116,117] y cálculos [118-121] sugieren que es posible cubrir de metal nanotubos de carbón sin problemas de segregación (formación de cúmulos). En el caso del recubrimiento con titanio se ha demostrado que hay una fuerte interacción química con el carbón, la cual es la responsable del recubrimiento continuo.

Los nanotubos y hojas de grafeno pueden ser dopadas con diferentes metales de transición<sup>13</sup> por la técnica de “deposición con un haz de electrones” (que en inglés es electron beam deposition) en condiciones extremas de vacío. El caso de la deposición continua de titanio ya ha sido reportado [122], véanse las figuras (17 y 18).

Yildirim y Ciraci [123] obtuvieron una energía de adsorción de 2.2 eV para el titanio en el nanotubo (8,0), este valor se reduce a 1.8 eV para el nanotubo (12,0) y a 1.6 eV para un nanotubo (7,7).

Para los sistemas bidimensionales, se han hecho experimentos e investigaciones teóricas acerca de las interacciones entre metales y el plano basal del grafito (grafeno). Aunque existe controversia, algunos autores creen que las interacciones entre metales depositados y el grafeno son débiles [124-132], esto incluye al Ti [125], Ni [132,133] y ciertamente otro tipo de metales [128-132].

Ellos creen que el tipo de interacciones sugiere que se tratan de fuerzas de tipo Van der Waals y no involucran formaciones de enlaces químicos entre el metal y los átomos de carbón en el plano basal del grafito, en contraste al fuerte enlace que nosotros observamos en nuestros cálculos, esta diferencia podría ser debida a una más grande densidad superficial de titanio que usan en sus experimentos a diferencia de nuestros cálculos, ésto podría reducir la interacción grafeno-Ti.

Sin embargo, y a nuestro favor, en estudios más recientes, se ha demostrado que los materiales metálicos, exhiben diferentes tipos de interacciones con el carbón, en general la habilidad de los metales de transición para enlazarse con los átomos de carbón se incrementa con el número de orbitales d sin llenar. Los metales como el Al, Au y Pd no tienen d-vacancias y además tienen una despreciable afinidad por el carbón. Los metales con pocas d-vacancias tales como el Ni, Fe y Co exhiben finita solubilidad por el carbón en ciertos rangos de temperatura. Los metales con muchas d-vacancias del tipo 3d y 4d tales como el Ti y Nb pueden formar fuertes enlaces químicos con el carbón y por lo tanto compuestos de carbón muy estables (tipo carburos).

Varios estudios han sido dirigidos para investigar las interacciones entre metales y el fullereno C<sub>60</sub> [133-135]. En éstos se ha mostrado que ciertos metales interactúan mucho más fuerte con C<sub>60</sub> que con grafito, incluyendo Ti [133] y Ni [135]. La deposición de Ti en C<sub>60</sub> puede llevar a la formación de enlaces tipo carburos Ti-C, revelados por espectroscopia fotoelectrónica usando rayos X desde una fuente sincrotrónica [135].

---

<sup>13</sup> Los metales de transición o elementos de transición son aquellos elementos químicos que están situados en la parte central del sistema periódico, en el bloque d, cuya principal característica es la inclusión en su configuración electrónica del orbital d, parcialmente lleno de electrones. El titanio es uno de los metales de transición más reactivos, se han encontrado muchas aplicaciones tecnológicas en procesos de catálisis. El principal problema del titanio, es que no se encuentra puro en la naturaleza, de hecho, se encuentra principalmente en forma de óxidos como el rutilo (TiO<sub>2</sub>) y la ilmenita (FeO•TiO<sub>2</sub>), su obtención a partir de los compuestos anteriores se hace tradicionalmente por el método de Kroll. Otro gran problema es que la cara de exfoliación natural principalmente es la 001 y el obtener otras caras resulta muy complicado y en general sólo se logran aproximaciones al cortarlo. Debido a lo anterior, resulta más factible el tratar de desarrollar sistemas de titanio con impurezas, para tratar de controlar sus propiedades, para lo cual es necesario realizar investigaciones fundamentales de los mecanismos y cinética de las reacciones de gases simples, con superficies limpias de Ti a un nivel molecular. Un gran número de investigaciones han sido dirigidas a esta área y han resultado en tratamientos detallados de los enlaces de las moléculas quimisorbidas para superficies y la cinética de los procesos.

Las interacciones entre los metales y los cuasi-undimensionales SWNT's podrían ser significativamente diferentes que aquellas entre el metal y el carbón en dos y cero dimensiones. Un nanotubo difiere de una hoja de grafeno en su estructura electrónica y en que además el nanotubo es cilíndrico y no tiene enlaces planos  $sp^2$ .

Un nanotubo difiere del  $C_{60}$  en dimensionalidad, radio y en que  $C_{60}$  contiene pentágonos en su estructura, mientras que un nanotubo contiene sólo hexágonos.  $C_{60}$  debería entonces ser más reactivo con metales que un nanotubo.

No obstante, en un reciente estudio teórico de Menon y sus colaboradores [136], usando un modelo ab-initio y dinámica molecular para calcular las configuraciones de enlace del Ni con un SWNT, se compararon los resultados con las interacciones de Ni con las hojas de grafeno. Los característicos enlaces covalentes de Ni (en ciertos sitios) con átomos de carbón en los nanotubos fueron identificados por los cálculos. Las interacciones que se encontraron tienden a ser más fuertes que en el Ni y la hoja de grafeno. La fuerte interacción Ni-SWNT se atribuye a la curvatura que induce una rehibridación de los orbitales  $sp^2$  con los orbitales d del Ni [136]. Entonces la interacción Ni-SWNT podría tener ciertas características de enlace covalente.

Por otro lado, se han hecho experimentos acerca de la interacción Ti-SWNT y se ha demostrado que es muy fuerte e involucra sin duda un enlace covalente. Ésto puede ser atribuido a la gran afinidad del Ti por la formación de carburo y al efecto de la curvatura del nanotubo en la rehibridación de orbitales. Sin embargo, en dichos experimentos se cree que también está presente una interacción metal-oxígeno, porque a pesar de las condiciones extremas de vacío, usadas durante la deposición del metal en el nanotubo, en realidad siempre queda una pequeña cantidad presente de oxígeno.

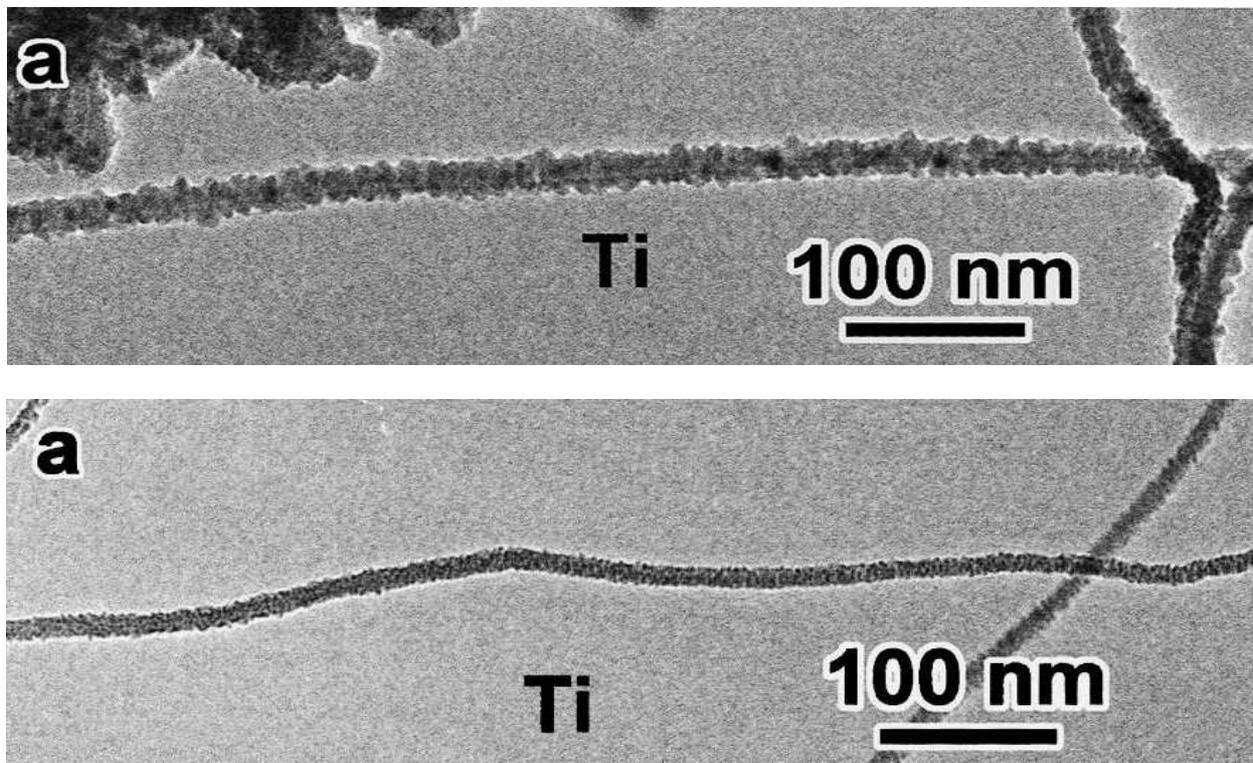


Figura 17.- Perfil topográfico de nanotubos dopados con titanio, imagen por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) [86].

Ya que una hoja de grafeno puede ser considerada como un nanotubo de carbón de radio infinito, la interacción química entre el grafeno y un metal se puede esperar que sea similar a aquella entre un nanotubo y el metal, así que podemos considerar que los presentes cálculos son comparables.

El uso de una hoja de grafeno alivia el problema de los grandes requerimientos computacionales que se requieren para trabajar con nanotubos y entrega cualitativamente resultados similares al de los nanotubos. Entonces estimamos que las presentes conclusiones pueden ser cualitativamente extrapoladas al caso de los nanotubos.

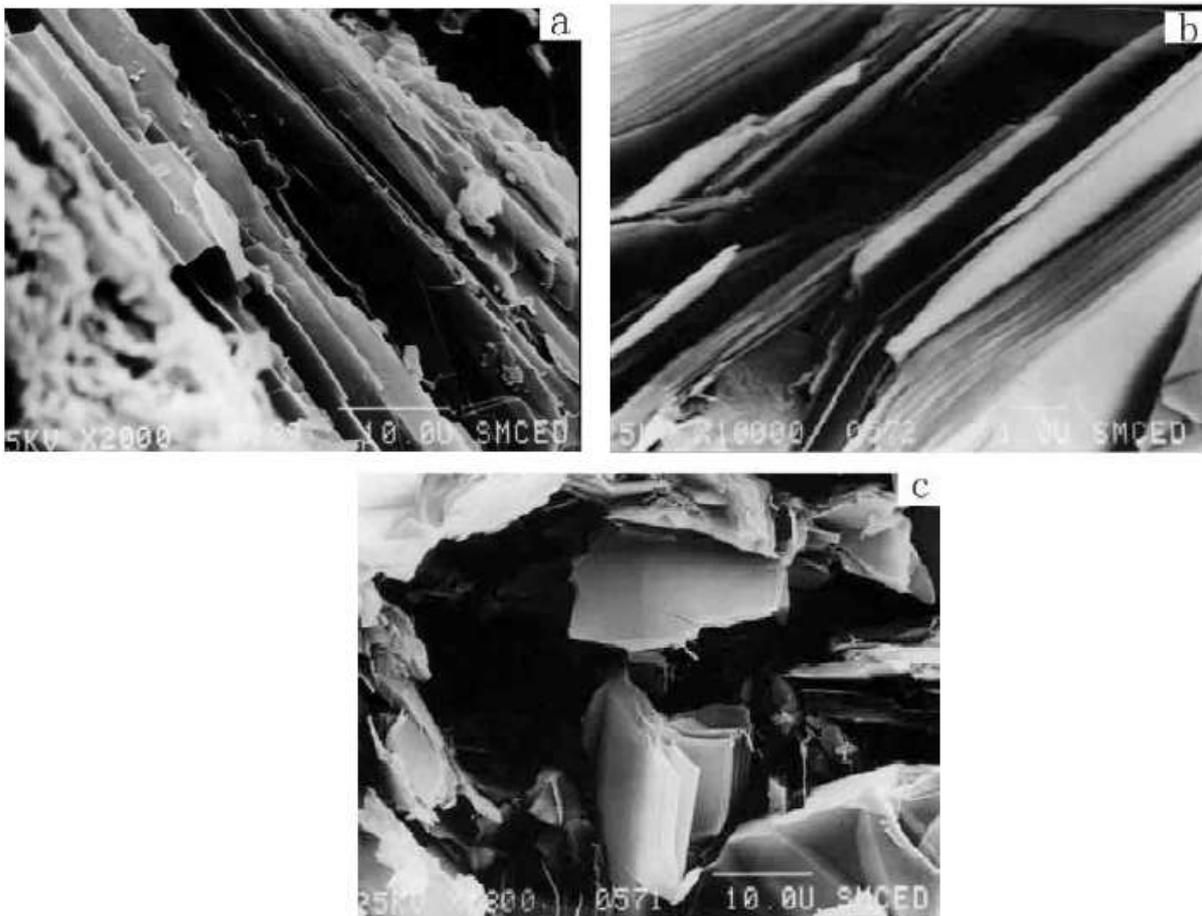


Figura 18.- Perfil topográfico del grafito dopado con titanio, imagen por Microscopía Electrónica de Barrido SEM [85].

Los metales dopantes se pueden dividir en dos clases: la primera corresponde a aquellos que alteran significativamente la estructura electrónica del grafeno y la de los que la preservan. La característica estructura electrónica del grafeno es significativamente alterada por la quimisorción de titanio, pero es preservada por la débil adsorción de otros metales. Incluso cuando el enlace es débil, sin embargo, el metal sustrato causa que el nivel de Fermi se mueva lejos de los puntos cónicos en el grafeno resultando un dopaje con electrones o agujeros. El signo y cantidad de dopantes pueden ser deducidos de un análisis Löwdin<sup>14</sup> de cargas.

<sup>14</sup> Véase el Apéndice G.

Diseñamos un sistema de grafeno contaminándolo con titanio en condiciones normales de temperatura y presión (300K, 1 atm), el resultado fue una estructura distinta al carburo de titanio<sup>15</sup>. Lo anterior se hizo mediante una relajación, simulando la interacción a través de pseudopotenciales del tipo Troulier-Martins (construidos con el programa), además, con el funcional de intercambio y correlación de Perdew-Zunger (LDA), se encontró que era estable, pero que además presenta enlaces muy fuertes entre el carbón y el titanio, al sistema lo llamamos  $C_2Ti$ , (el nombre viene del arreglo 2x2 de grafeno que se eligió).

En la optimización de la geometría, las posiciones de los átomos de carbón, así como la de los átomos de metal son dejadas a que se relajen. La energía de corte fue de 1100 eV y además tomamos 40 puntos k con el esquema especial de puntos k de Monkhorst-Pack<sup>16</sup> con una malla de  $4 \times 4 \times 1$  [69].

El criterio de auto consistencia electrónica se estableció en  $10^{-5}$  eV. Dicho criterio tan estricto de convergencia es requerido para obtener estructuras optimizadas confiables. Las energías totales son convergidas hasta  $10^{-6}$  eV con respecto a la relajación iónica.

El sistema (celda unitaria) que diseñamos, se muestra en la figura 19 y en total consiste de 12 átomos; 8 átomos de carbón y 4 átomos de titanio<sup>17</sup>.

Representamos por tanto al sistema usando una celda unitaria hexagonal con  $a=b=4.875 \text{ \AA}$  ( $2 \times 2$ ) y  $c=20 \text{ \AA}$ , con condiciones de frontera periódicas, en la dirección c (que es la misma que z) se tomó un valor grande para que se pudiera considerar un sistema aislado.

En el caso de los átomos de titanio, éstos están contenidos en dos planos diferentes separados una distancia  $d_3=1.42$ . El átomo de titanio más cercano al grafeno está a  $d_4=1.83 \text{ \AA}$ . El otro plano de los átomos de titanio está a una distancia de  $d_3+d_4=3.25 \text{ \AA}$  del plano del grafeno. De esta forma la distancia entre un átomo de titanio del plano inferior a uno del superior es de  $d_2=2.82 \text{ \AA}$ . La distancia Ti-Ti es  $d_1=4.219 \text{ \AA}$  y  $d_5=2.438 \text{ \AA}$  (ver figura 19 y 20) en el plano superior.

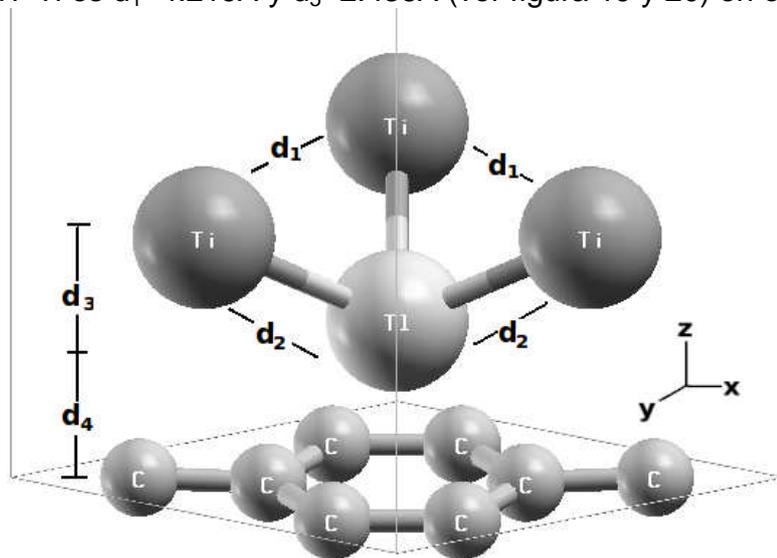


Figura 19.- Grafeno contaminado con titanio en celda unitaria ( $C_2Ti$ ).

<sup>15</sup> El carburo de titanio (TiC), es un sólido cristalino, negro, brillante, muy duro (9-9.5 en la escala de Mosh) que conduce la corriente eléctrica y es estable frente a los ácidos. Se utiliza en la fabricación de sierras. El carburo de titanio es uno de los carburos metálicos más estudiados, es una estructura cúbica análoga a la sal (NaCl). Las bandas de valencia del TiC muestran una fuerte hibridación entre los estados 3d del Ti y los 2p del C. Sin embargo, también hay un grado de ionización en los enlaces Ti-C con una transferencia de carga del Ti al C. La cara 001 del TiC, tiene el mismo número de átomos de titanio que de carbón.

<sup>16</sup> Véase el Apéndice H para una explicación.

<sup>17</sup> Los átomos de titanio se ligan entre sí en el sistema  $C_2Ti$  ya que la distancia entre vecinos más cercanos es de  $2.82 \text{ \AA}$  (plano superior-inferior) y  $2.438 \text{ \AA}$  (plano superior), la cual es menor que en el cristal de titanio que es  $2.95 \text{ \AA}$ .

Es claro que la configuración  $C_2Ti$  tiene una distribución hexagonal (véase la figura 20) después de la optimización; cada Ti está sobre un hexágono de carbón. Por otro lado se sabe que la superficie Ti [0 0 1] es hexagonal con los átomos en un solo plano y una distancia Ti-Ti de 2.95 Å. De este modo la superficie  $C_2Ti$  es parecida a la superficie Ti [0 0 1], pero no idéntica.

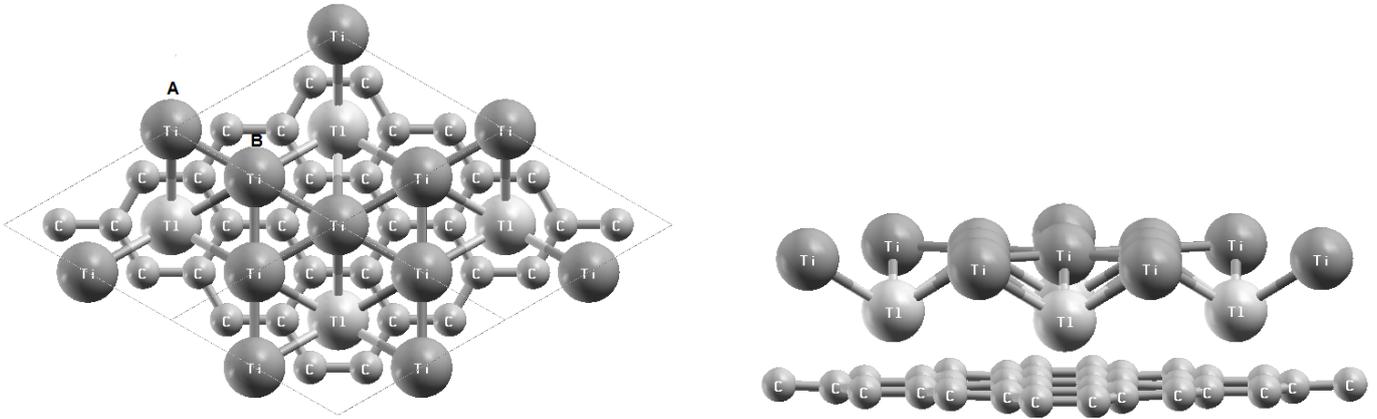


Figura 20.- Grafeno contaminado con titanio ( $C_2Ti$ ) en sistema periódico, vistas superior y perspectiva respectivamente, los átomos de titanio en color claro son los que están en el plano inferior,  $d_5=2.438\text{\AA}$  es la distancia entre los átomos de titanio A y B.

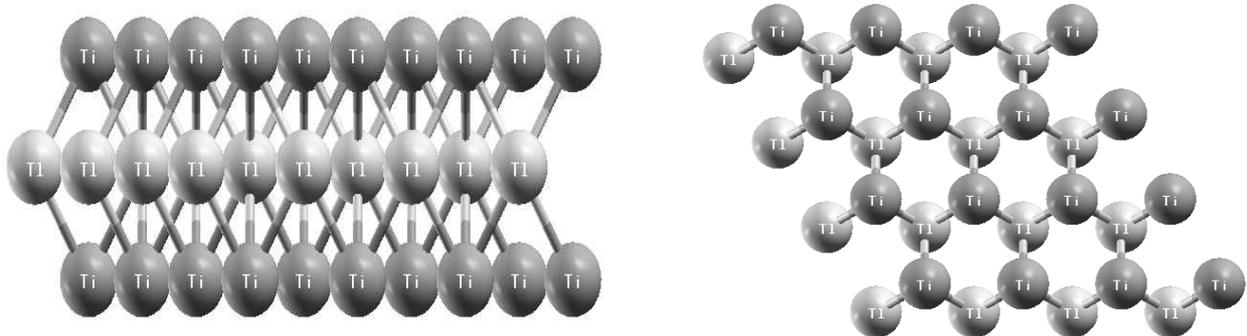


Figura 21.- Superficie de titanio [0 0 1] en sistema periódico, vistas lateral y superior, los átomos de titanio en color claro son los que están en el plano medio.

Así, se espera que la interacción de moléculas con  $C_2Ti$  sea similar a la interacción con la superficie Ti [0 0 1].

Con un análisis de carga Löwdin, se encontró que el 75% de los átomos de carbón presentan carga neta de  $-0.039e$  y el 25% tienen una carga neta de  $+0.011e$ . El átomo de titanio en el plano inferior presenta una carga neta de  $+0.548e$  y la carga neta para los átomos en el plano superior es de  $+0.335e$ .

Para identificar los cambios en la estructura electrónica del grafeno inducida por la adsorción del titanio, calculamos la estructura de bandas<sup>18</sup> como se ilustra en la figura 23. Cuando el titanio es quimisorbido en el grafeno las bandas son fuertemente perturbadas y adquiere un carácter de mezcla grafeno-metal. En particular los característicos puntos cónicos en K son destruidos.

<sup>18</sup> Véase el Apéndice I para comparar las bandas en conductor, semiconductor y aislante.

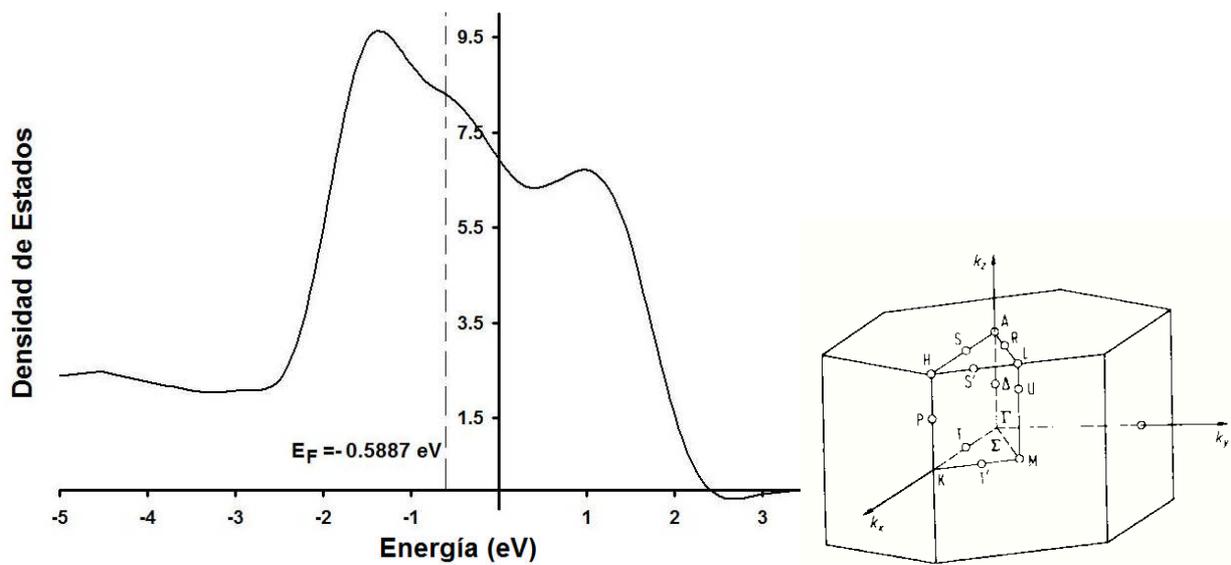


Figura 22.- Densidad de estados y principales puntos de simetría de las zonas de Brillouin correspondientes a la celda que se usó en el sistema  $C_2Ti$ , se observa la energía de Fermi con un valor de  $-0.5887\text{eV}$ .

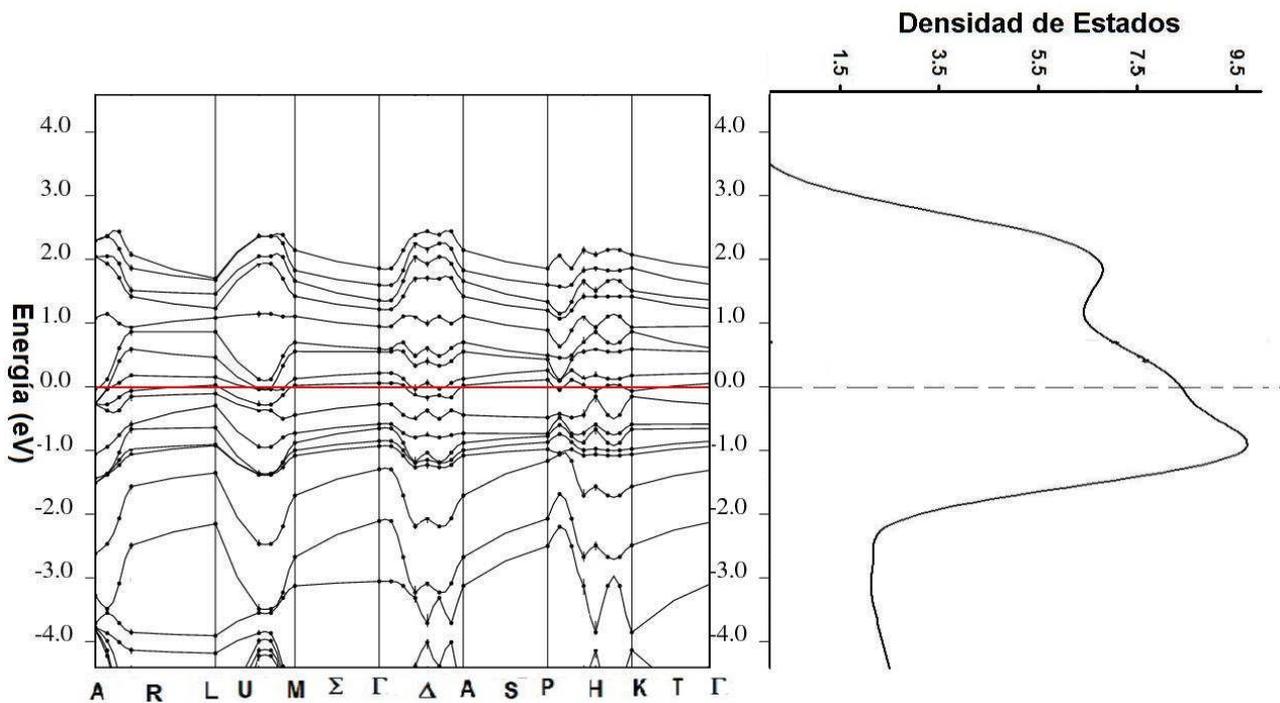


Figura 23.- Estructura de bandas y densidad de estados para el  $C_2Ti$ .

Al comparar las figuras 13 y 23 vemos que la estructura de bandas del grafeno con Ti, ha cambiado dramáticamente con respecto a la del grafeno puro, teniendo varias bandas cruzando el nivel de Fermi. Lo cual implica que el grafeno cubierto por Ti es un buen conductor con una alta densidad de estados en el nivel de Fermi. Una importante característica en la densidad de estados (DOS) del sistema  $C_2Ti$  es la fuerte hibridación de los orbitales d del titanio con los estados del

grafeno para formar enlaces covalentes. La fuerte hibridación de los orbitales 3d del Ti y los estados del grafeno es evidente de los prominentes picos en la DOS. Los cambios en la estructura electrónica del sistema Ti-grafeno sugieren que el sistema es muy reactivo. Los iones de Ti están cargados y están sometidos al control de los electrones 3d cuyas energías se encuentran cerca del nivel de Fermi.

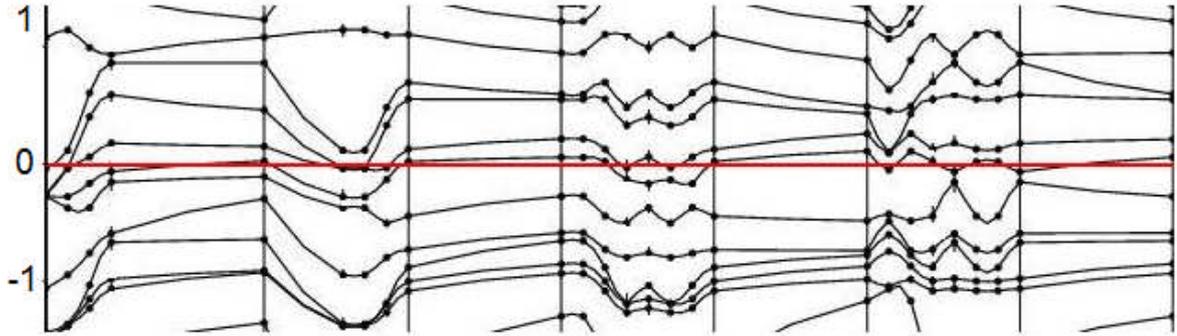


Figura 24.- Zoom de bandas alrededor de la energía de Fermi para el  $C_2Ti$ .

Esto claramente demuestra que la redistribución de la carga en la interface grafeno-metal no es solamente el resultado de una transferencia de electrones entre el metal y los niveles del grafeno. Hay también una contribución de una interacción química metal-grafeno. Esta interacción tiene una contribución repulsiva, se ha encontrado que juega un papel importante en la descripción de la formación del dipolo cuando se acercan los átomos de la celda y las moléculas son adsorbidas sobre la superficie del metal [137,138].

La hoja de grafeno fue decorada con titanio, con una energía de adsorción de  $-1.67$  eV. Los orbitales 3d del Ti juegan un rol crucial en el enlace y los electrones que son transferidos desde el Ti al grafeno.

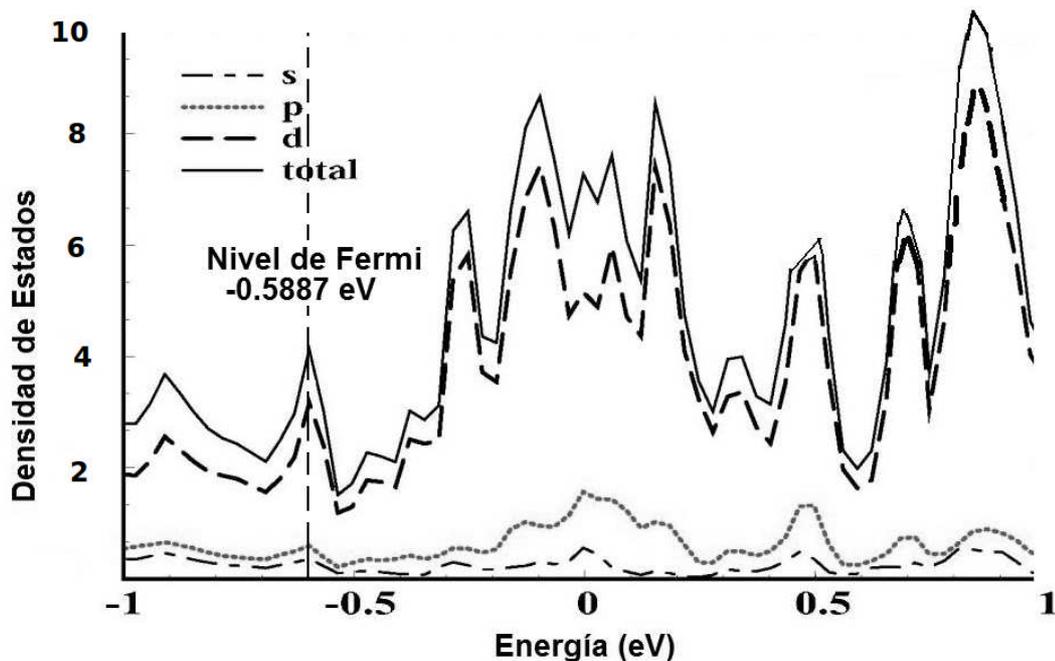


Figura 25.- Contribución parcial de los orbitales a la densidad de estados en el sistema  $C_2Ti$ .

Se calculó la diferencia de densidad de carga para ver la transferencia de carga, la diferencia de densidad de carga cuantifica la redistribución de carga electrónica debido a la interacción grafeno-Ti:

$$\rho_{dif}(r) = \rho(C_2Ti) - \rho(\text{grafeno}) - \rho(Ti)$$

Las dos isosuperficies mostradas en la figura 26 corresponden a los valores  $\rho_{dif}(r) = \pm 0.001 e/\text{\AA}^3$ . La parte oscura es donde la diferencia de carga es positiva (ganancia de electrones) y por lo tanto es la región donde se concentra la carga de los átomos de titanio después de la interacción con los átomos de carbono del grafeno, es claro que hay transferencia de carga, por lo tanto se trata de quimisorción.

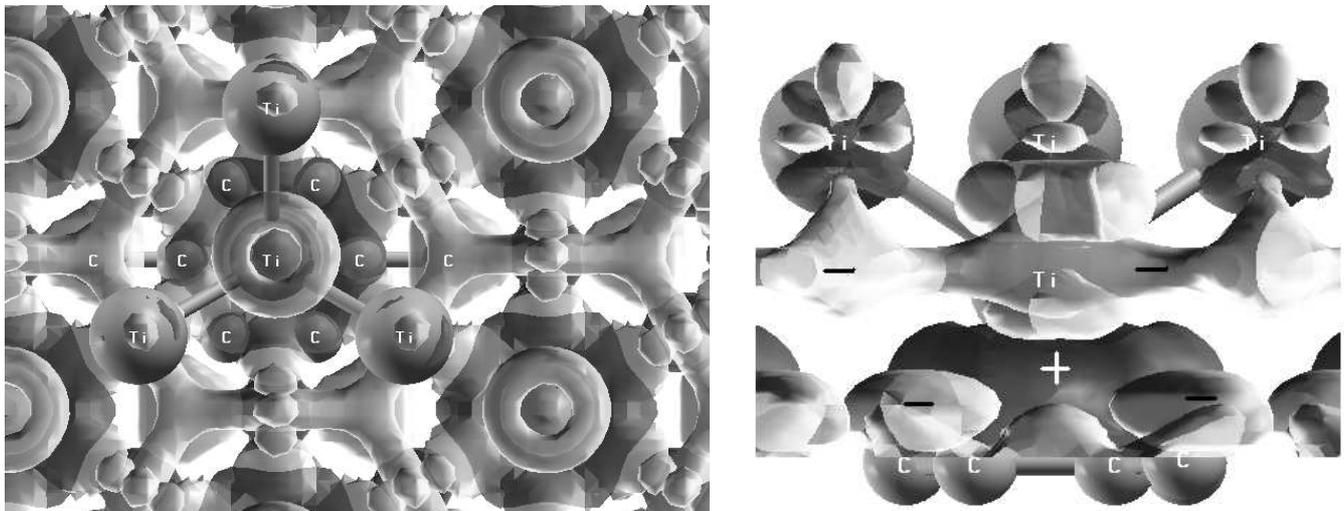


Figura 26.- Diferencia de densidad de carga en el sistema de  $C_2Ti$ , la parte clara y oscura corresponden  $-0.001$  y  $+0.001 e/\text{\AA}^3$

Hemos mostrado que una hoja de grafeno puede ser cubierta uniformemente por átomos de titanio y formar complejas pero regulares estructuras atómicas. El sistema se convierte en metálico con una alta densidad de estados en el nivel de Fermi. La metalicidad es inducida no sólo por el acoplamiento metal-metal, sino también por el gap tan estrecho del grafeno. Además, un punto importante emerge y es el hecho de que los átomos de Ti se enlazan fuertemente al grafeno vía transferencia de carga a la hoja. El resultado es un ión de Ti parcialmente ionizado, adsorbido sobre la superficie de la hoja de grafeno.

Sin embargo, se debe ser cuidadoso, ya que de la química general se sabe que la molécula de oxígeno es una especie muy reactiva, presente en el aire con una concentración de aproximadamente 20%. Los nanotubos modificados se desarrollan en condiciones de ultra alto vacío. Sin embargo, incluso cuando el sistema es evacuado, éste nunca llega a estar completamente libre de oxígeno (quedando una presión de aire de  $10^{-15}$  atm). Por esta razón, el estudio de la interacción del sistema con la molécula de oxígeno es de potencial interés tecnológico, ya que las pequeñas cantidades de oxígeno presentes en la fase gaseosa, podrían dar lugar al óxido de titanio. Si este proceso ocurre antes del almacenamiento de moléculas, entonces el titanio oxidado en la superficie de la hoja de grafeno podría tener propiedades muy diferentes de aquellas que se esperarían con sólo titanio. Por esta razón, la oxidación en la decoración del titanio necesita ser considerada. Otras moléculas en el aire tales como nitrógeno o agua podrían ser quimisorbidas en la superficie del titanio también.

## 6.- ESTUDIO TEÓRICO DE LA ADSORCIÓN DE MONÓXIDO DE CARBÓN (CO), DIÓXIDO DE CARBÓN (CO<sub>2</sub>), METANO (CH<sub>4</sub>) Y ÁCIDO SULFÚRICO (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) EN UN SISTEMA DE GRAFENO CONTAMINADO CON TITANIO (C<sub>2</sub>Ti).

Motivados por la posible aplicación del titanio modificando nanotubos de carbón para almacenar altas densidades de moléculas de ciertos gases, desarrollamos cálculos de tipo DFT de hojas de grafeno modificadas con titanio con diferentes adsorbentes.

La técnica usada fue una dinámica molecular (DM) a 300 K y presión atmosférica, usando el software Quantum Espresso, se usó la teoría de funcionales de la densidad (DFT), con la aproximación de densidad local (LDA) y además se usó la aproximación de Born–Oppenheimer. Para la energía de intercambio y correlación se usó la expresión de Perdew–Zunger [64]. Se usaron pseudopotenciales que preservan la norma del tipo Troullier–Martins [74]

Los sistemas se dejaron evolucionar 1000 pasos en la dinámica (debido a que la curva de energía contra tiempo ya era lo suficientemente plana). La energía de corte fue de 1100 eV y además tomamos 40 puntos k con el esquema especial de puntos k de Monkhorst–Pack, con una malla de 4×4×1 [69]. El criterio de auto consistencia electrónica (energía de los electrones) se estableció en 10<sup>-5</sup> eV. Las energías totales son convergidas hasta 10<sup>-6</sup> eV.

Es importante mencionar que cada paso de tiempo consiste de 0.9676 Femto-segundos. El total de tiempo de cómputo usando 32 procesadores fue aproximadamente de 2 meses.

En este trabajo se utilizó la definición siguiente para la energía de adsorción:

$$\Delta E = E(\text{grafeno+titanio+molécula}) - E(\text{grafeno+titanio}) - E(\text{molécula})$$

Bajo esta definición, un valor negativo de  $\Delta E$  corresponde al caso donde si hay adsorción.

### 6.1.- Estudio de la adsorción de monóxido de carbón (CO) en el sistema de grafeno contaminado con titanio (C<sub>2</sub>Ti).

El monóxido de carbón es un gas inodoro y venenoso. Una vez inhalado, el CO inhibe la capacidad de la sangre de transportar oxígeno, al reemplazarlo. El oxígeno entonces no llega a los órganos del cuerpo. Esta falta de oxígeno puede causar varios niveles de daño, dependiendo de la intensidad de la exposición [139].

El monóxido de carbón (CO) es conocido por su habilidad de poblar diferentes sitios de adsorción, dependiendo del sustrato, el recubrimiento de CO, la temperatura y la influencia de especies coadsorbidas [140-142].

Para nuestro estudio de adsorción del CO en el sistema C<sub>2</sub>Ti, la molécula de CO se orientó en varias posiciones, encontrándose los mismos resultados en cada caso, sin embargo, se apreció que la configuración que tiende a la estabilidad más rápido es aquella donde la molécula se coloca con su eje paralelo al plano del grafeno, la distancia a la que se arrojó la molécula fue de  $d = 6.9 \text{ \AA}$  (véase la figura 27).

Se mostró que la molécula de CO es adsorbida y disociada en el titanio superficial quedando en un átomo de C y otro de O, esto es consistente con los resultados experimentales mencionados en la parte 4.2.5.

Para la molécula aislada de monóxido de carbón con los pseudopotenciales LDA se obtuvo que la longitud del enlace C–O vale 1.151 Å (el valor experimental es 1.128 Å [143]).

Del análisis Löwdin de las cargas se encontró que en la molécula de CO el átomo de C tiene carga negativa y el de O carga positiva.

En la simulación se aprecia que los átomos de titanio, cargados positivamente, jalan al átomo de C, cargado negativamente, hacia la superficie de titanio y repelen al de oxígeno. De esta forma la molécula se rota de tal forma que el átomo de carbón queda más cerca de la superficie de titanio-grafeno que el de oxígeno. En este punto, la fuerza atractiva en el átomo de carbón es más grande que la repulsión en el de oxígeno por los átomos de titanio. El átomo de oxígeno adquiere carga electrónica desde los átomos de titanio del plano superior, convirtiéndose en negativo y terminando enlazado a tres átomos de titanio. La molécula de CO es disociada. El átomo de carbón también atrapa electrones, quedando más negativo y es adsorbido en la superficie de tal forma que queda enlazado a cuatro átomos de titanio.

La energía de adsorción para la molécula de CO es de -5.22 eV. Las distancias O-Ti son 2.12 Å, 1.86 Å y 1.86 Å, respectivamente. Las distancias C-Ti son 2.07 Å, 1.96 Å, 1.92 Å y 2.12 Å, respectivamente. La distancia final C-O es de 3.08 Å. Los ángulos Ti-C-Ti son 109.35°, 94.99°, 92.97° y 157.79°, respectivamente; los ángulos Ti-O-Ti son 90.67°, 103.58° y 81.37°, respectivamente. El ángulo C-Ti-O es de 91.74°.

Del análisis Löwdin, la carga final del átomo de C es de -0.027e (la carga inicial antes de la adsorción fue de -0.015e); la carga final del átomo de O es de -0.011e (la carga inicial antes de la adsorción fue de 0.015e). Es claro que los átomos de titanio transfirieron carga electrónica al átomo de C y al átomo de O, (véase la diferencia de carga en la figura 33).

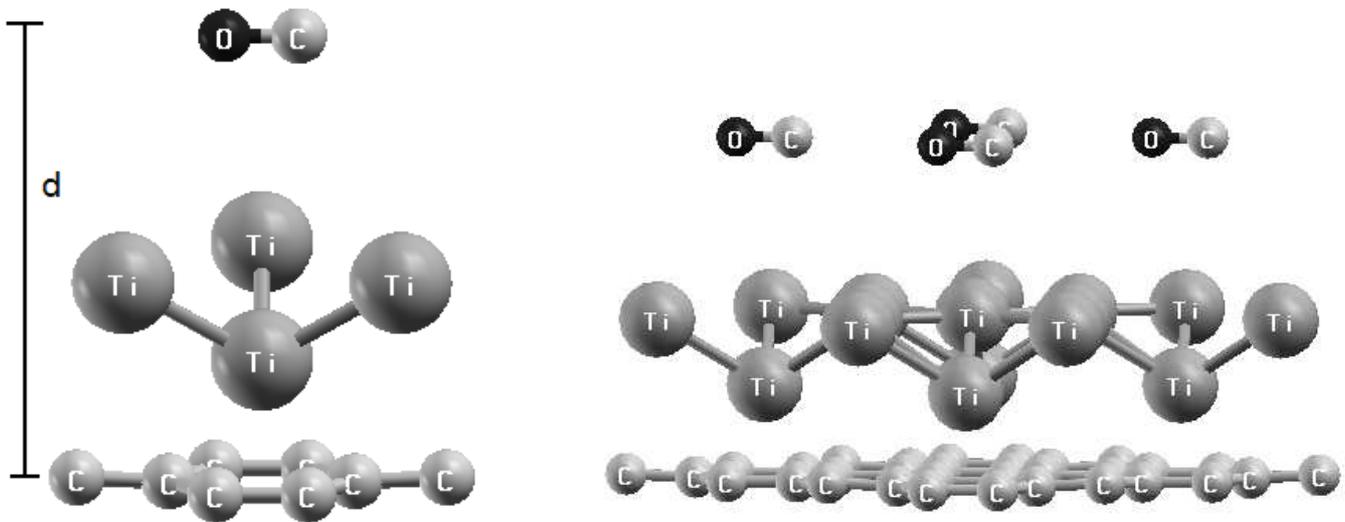


Figura 27.- Configuración inicial del  $C_2Ti$  y molécula de CO, en celda unitaria y en sistema periódico.

Los resultados de las dinámicas fueron:

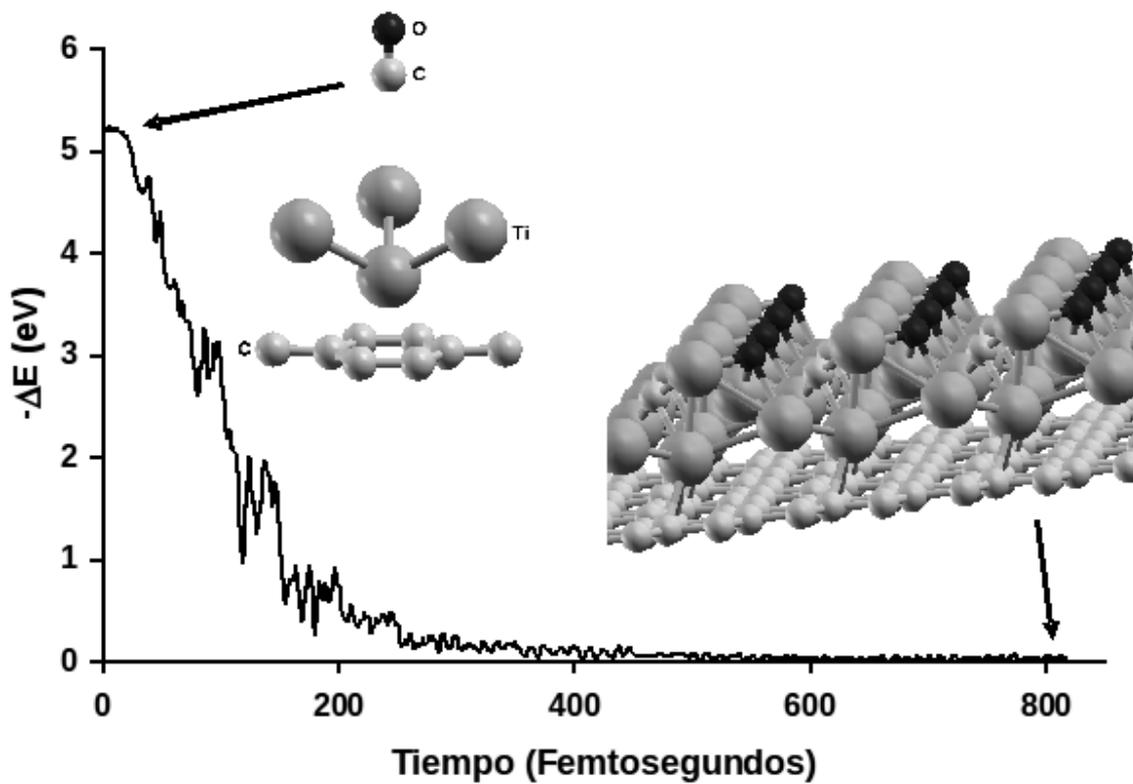


Figura 28.- Configuración inicial y final de la dinámica molecular para la interacción de la molécula de CO y el C<sub>2</sub>Ti.

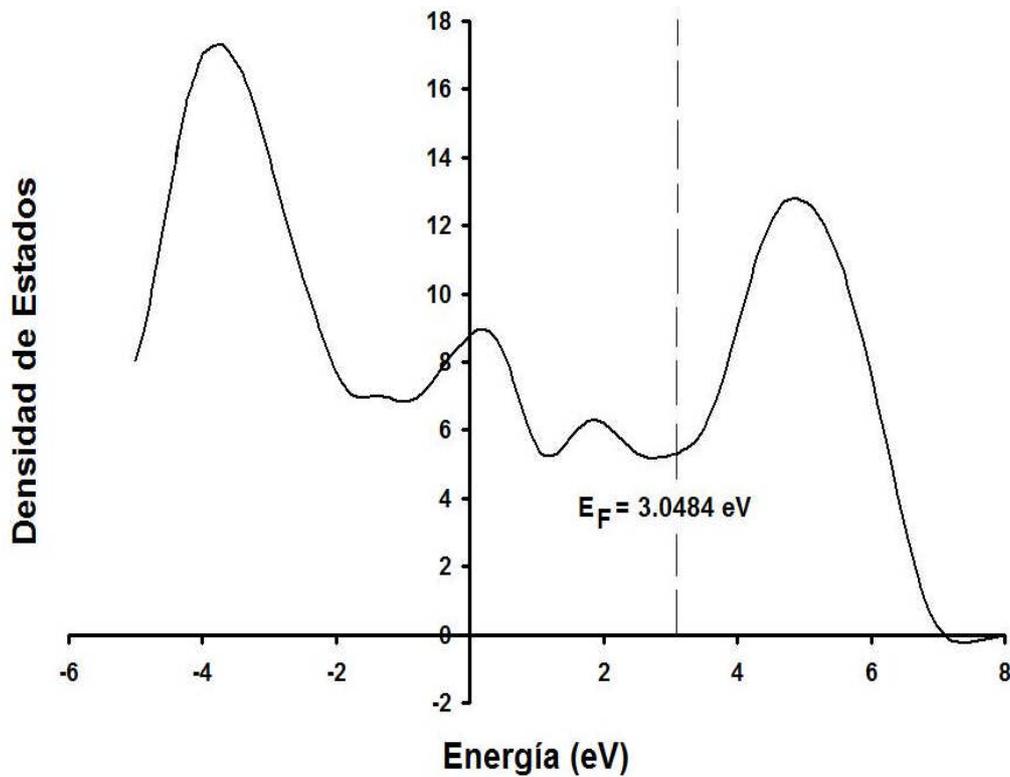


Figura 29. Densidad de estados en el sistema de C<sub>2</sub>Ti-CO, el nivel de Fermi está en 3.084eV.

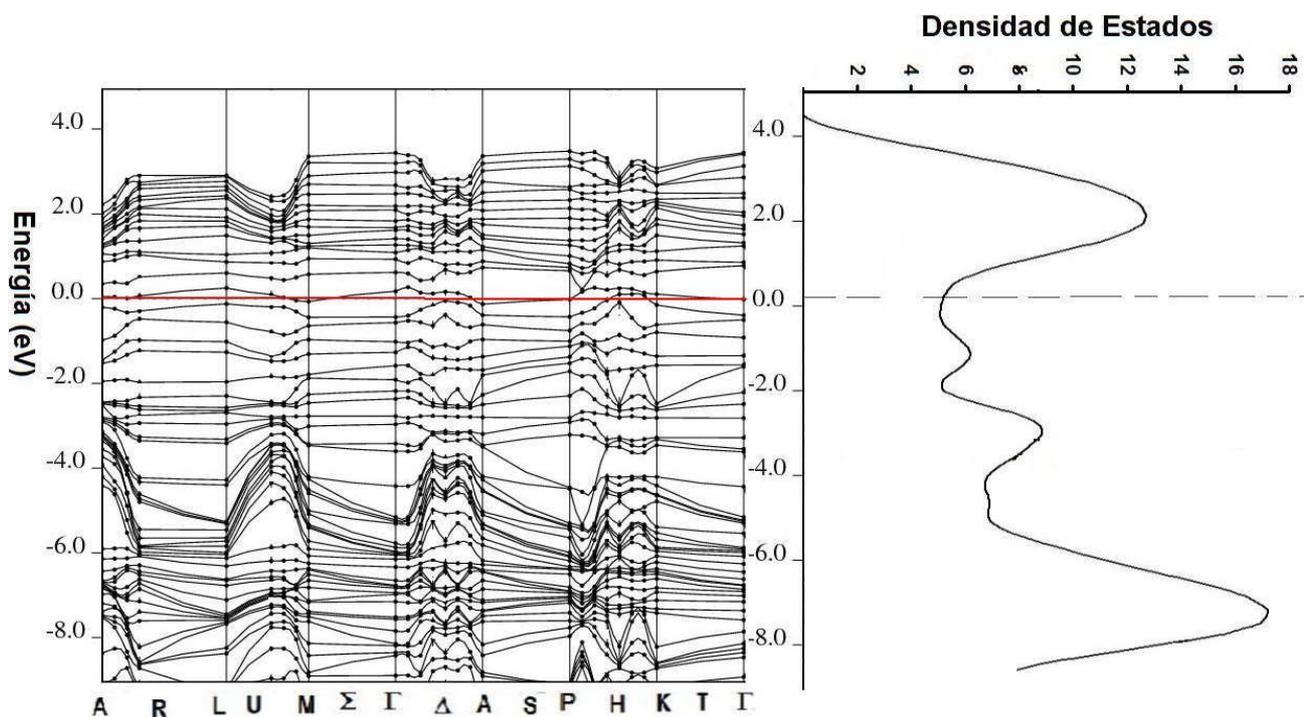


Figura 30.- Estructura de bandas y densidad de estados para el  $C_2Ti$  y CO.

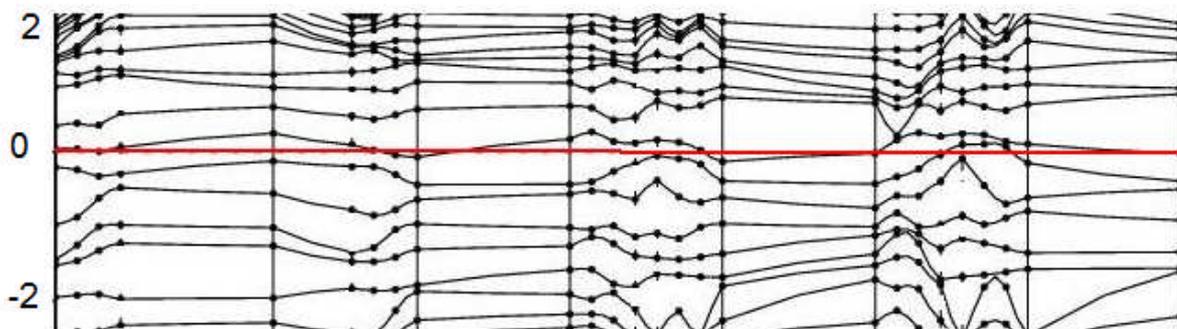


Figura 31.- Zoom de la región de bandas alrededor del nivel de Fermi para el  $C_2Ti$ -CO.

Una fuerte interacción  $C_2Ti$ -CO es encontrada, caracterizada por una significativa hibridación de los orbitales iniciales del CO y las bandas del Ti.

En esta interacción juegan un rol crucial los orbitales más externos del CO, llamados el HOMO (el orbital molecular más alto ocupado)  $5\sigma$ , y el LUMO (el orbital molecular más bajo no ocupado)  $2\pi$ , los cuales se hibridizan con los orbitales d de los átomos de Ti.

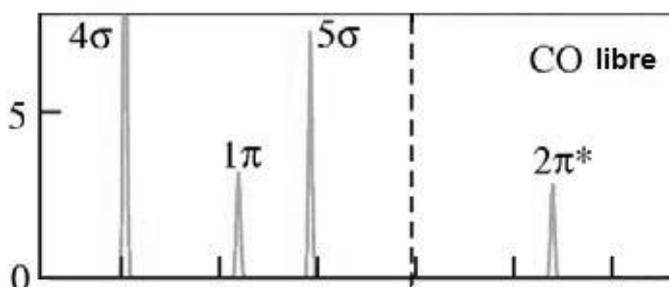


Figura 32.- Densidad Parcial de estados de la molécula de CO.

A pesar de la reducción de la metalicidad del sistema grafeno-titanio ( $C_2Ti$ ) debido a la adsorción de la molécula de CO como se aprecia por la poca densidad de estados en el nivel de Fermi, el sistema aún posee características metálicas.

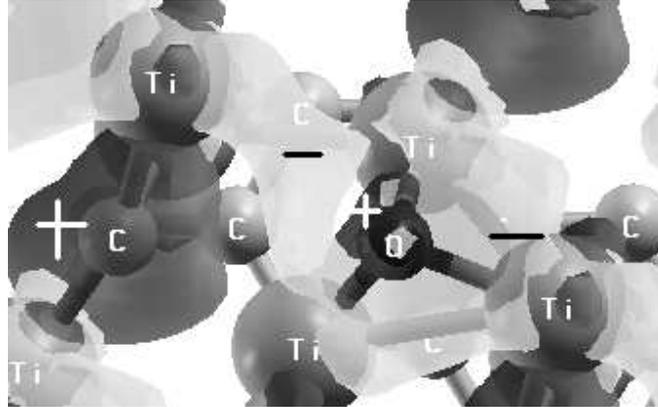


Figura 33.- Diferencia de densidad de carga en el sistema  $C_2Ti$ -CO, se aprecia la transferencia de carga del titanio a los átomos de C y O, la parte clara y oscura corresponden a las isosuperficies  $-0.003$  y  $+0.003$   $e/\text{Å}^3$  respectivamente.

El sistema es capaz de adsorber dos moléculas de CO independientemente de la orientación inicial, disociando a la primera y adsorbiendo a la segunda (figura 34), teniendo un porcentaje de adsorción en peso de 16.3%.

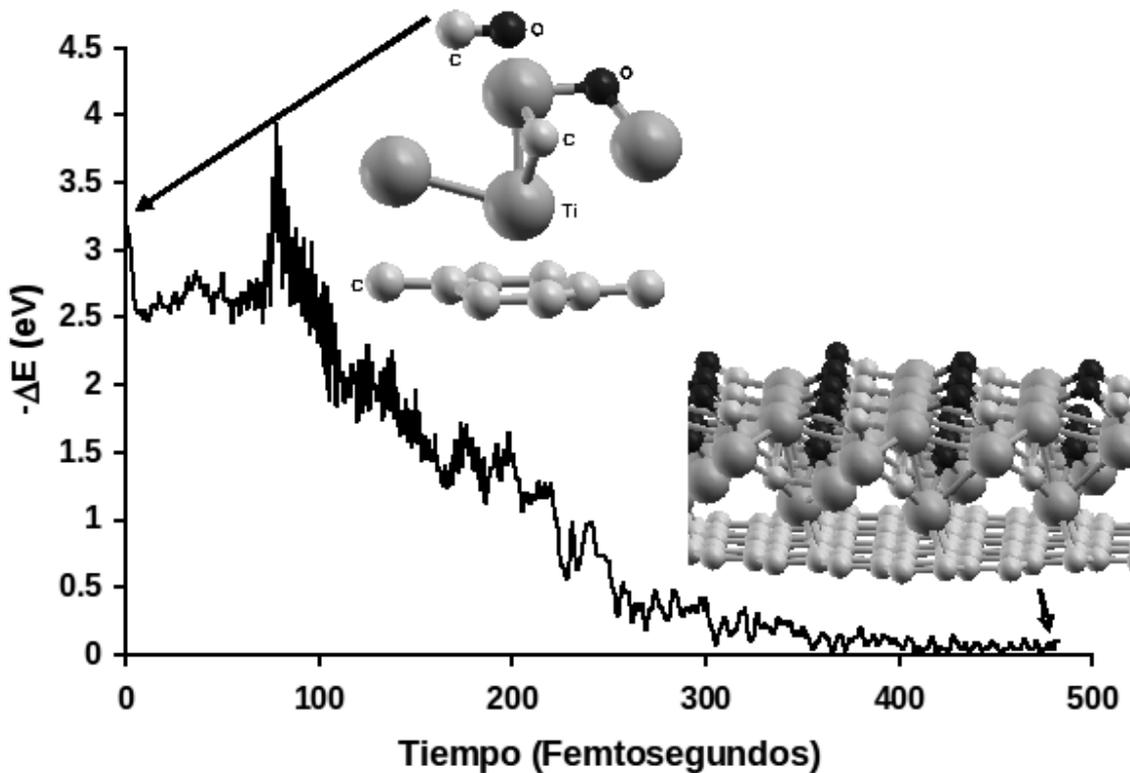


Figura 34.- Configuración inicial y final de la dinámica molecular para la saturación con la molécula de CO en el  $C_2Ti$ .

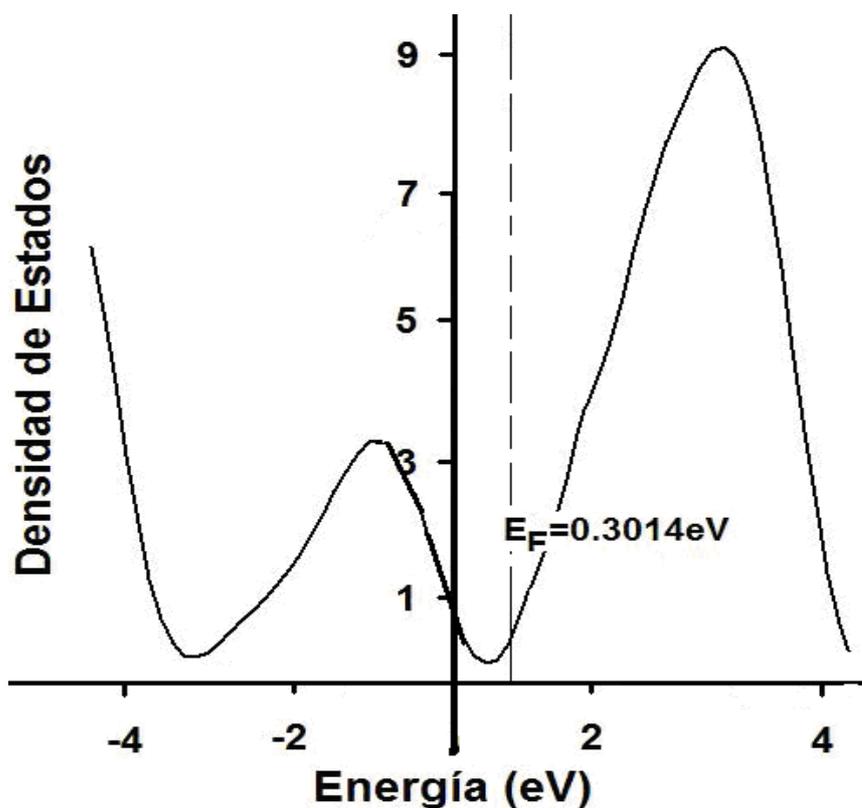


Figura 35. Densidad de estados en el sistema de  $C_2Ti-2CO$  el nivel de Fermi está en 0.3014eV.

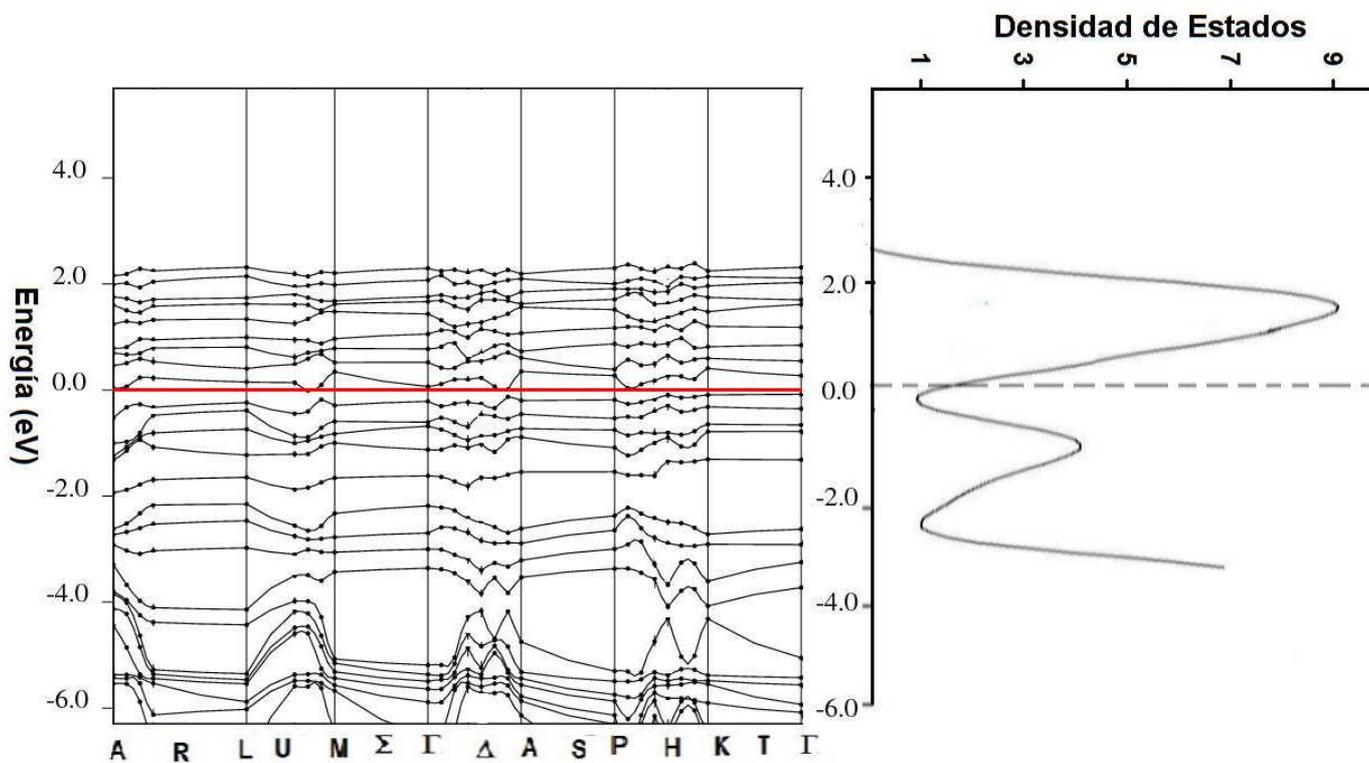


Figura 36.- Estructura de bandas y densidad de estados para el  $C_2Ti-2CO$

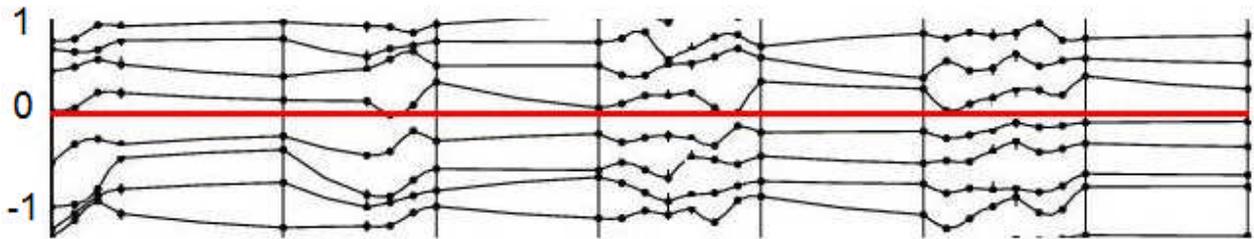


Figura 37.- Zoom de la región de bandas alrededor del nivel de Fermi para el  $C_2Ti-2CO$ .

En el caso de la adsorción de la segunda molécula de CO, el sistema prácticamente se convierte en un semiconductor de gap cero análogo al grafeno puro. La energía de adsorción para la segunda molécula es de  $-3.1\text{eV}$ , de igual forma como hay una transferencia de carga de los átomos de titanio, hacia el C y el O de la segunda molécula, a pesar de no ser disociada si se quimisorbe.

Se observa que la razón principal para la transición del sistema  $C_2Ti$ , el cual es originalmente metálico, y que gradualmente se convierte en semiconductor, está asociada con la fuerza de las interacciones de los átomos de titanio con las moléculas de CO y con los átomos de C del grafeno, a medida que las interacciones con las moléculas de CO se vuelven más fuertes, la interacción de los átomos de titanio con la hoja de grafeno resulta más débil, permitiéndole al grafeno recobrar paulatinamente su estructura original de semiconductor.

Entonces, considerando la estructura electrónica original del grafeno, la del  $C_2Ti$  sin CO, la del  $C_2Ti-1CO$  y la del sistema saturado  $C_2Ti-2CO$ , podemos observar que dependiendo de la concentración de CO, tres distintos pasos (semiconductor-metal-semimetal) son posibles. Más específicamente, basados solamente en la variación de la concentración de CO sobre el sistema  $C_2Ti$ , es posible aplicar la propiedad anterior como punto de partida para la creación de un sensor de CO.

El compuesto formado es extremadamente estable, después de calentarlo a  $1000\text{K}$ , no se recupera ni el átomo de C, ni el de O.

## 6.2.- Estudio de la adsorción de dióxido de carbono ( $CO_2$ ) en el sistema de grafeno contaminado con titanio ( $C_2Ti$ ).

En los últimos años se ha producido un incremento significativo en la concentración de gases de efecto invernadero en la atmósfera [144].

En particular gases tales como el dióxido de carbono ( $CO_2$ ) y el metano ( $CH_4$ ), los cuales afectan la temperatura del planeta. Es urgente buscar métodos eficientes que permitan la eliminación de estos gases de la atmósfera.

En el caso de nuestro estudio, nuevamente sobre el sistema  $C_2Ti$  se colocó una molécula de  $CO_2$  la cual se orientó en varias posiciones, siendo equivalentes los resultados, se observó también que la configuración más favorable para la adsorción es la de la molécula paralela al plano de los carbonos del grafeno, la distancia inicial a la que se arrojó la molécula fue de  $d=7\text{\AA}$  entre el C de la molécula y los C del grafeno, (véase la figura 38).

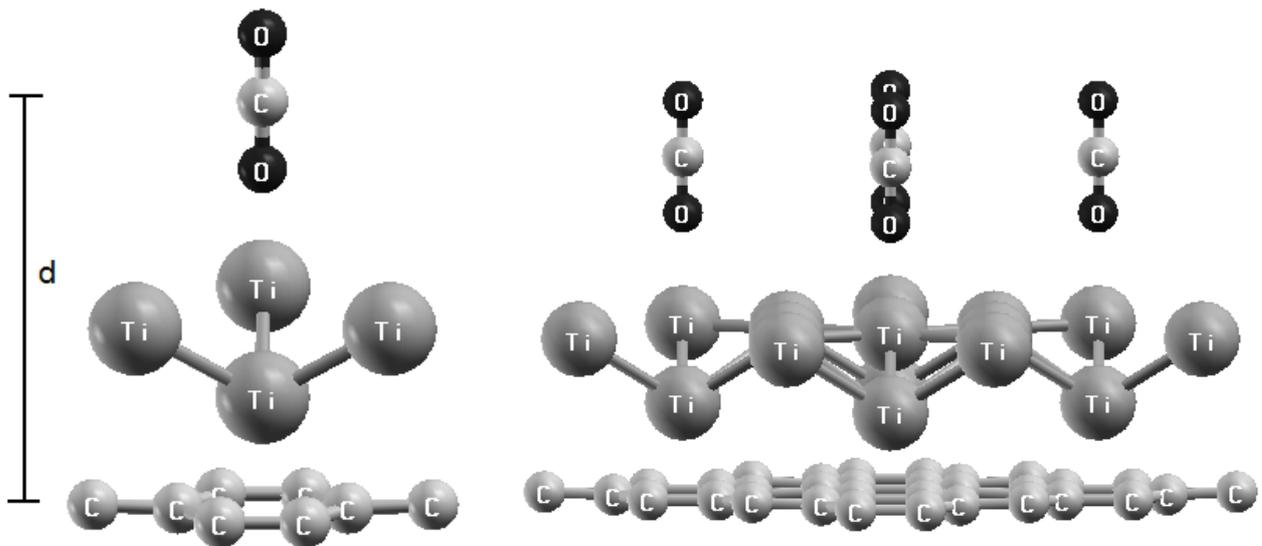


Figura 38.- Configuración inicial del  $C_2Ti$  y molécula de  $CO_2$ , en celda unitaria y en sistema periódico.

Con los pseudopotenciales del oxígeno y carbón obtuvimos, por minimización de la energía para la molécula de  $CO_2$ , una longitud de enlace C-O de 1.193 Å y un ángulo de 179.9° (los valores experimentales son de 1.163 Å y 180° respectivamente [143]). Tras un análisis Löwdin se encontró que los oxígenos quedan cargados negativamente con -0.348e y el de carbón positivamente con +0.696e.

Los átomos de titanio Ti cargados positivamente jalen a los átomos de oxígeno que están cargados negativamente hacia la superficie. Esta fuerza es más grande que la repulsión inicial entre el átomo de C y los Ti. Cuando la molécula de  $CO_2$  se aproxima a la superficie, se dobla por la fuerte interacción. Los átomos de oxígeno están bajo diferentes campos de fuerza, la molécula interactúa muy fuertemente con los átomos de titanio del plano superior. Un átomo de O atrapa carga electrónica de los átomos de titanio del plano superior y termina enlazado a cuatro átomos de titanio (véase la diferencia de densidad de carga de la figura 43).

La molécula de  $CO_2$  es disociada en dos partes: un átomo de oxígeno y una molécula de CO. La molécula de CO es adsorbida en la superficie de tal forma que el átomo de C se enlaza a tres titanios y el átomo de oxígeno se enlaza al otro átomo de titanio.

La energía de adsorción para la molécula de  $CO_2$  es de -4.96 eV. Las distancias O-Ti para el átomo de oxígeno separado son 2.02 Å, 2.08 Å, 2.03 Å y 1.82 Å, respectivamente. En la molécula de CO, la distancia C-O es de 1.32 Å. Las distancias C-Ti son de 2.27 Å, 2.22 Å, y 2.10 Å, respectivamente. La distancia O-Ti de la molécula de CO, es 1.89 Å. La distancia final entre los átomos de oxígeno es de 3.64 Å. El ángulo Ti-CO es de 88.37°.

En el apartado 4.2.5 de la parte 4 se tienen reportes experimentales de la adsorción de  $CO_2$  en la superficie Ti [001] con la respectiva disociación en CO y O. Lo anterior es consistente con nuestros resultados.

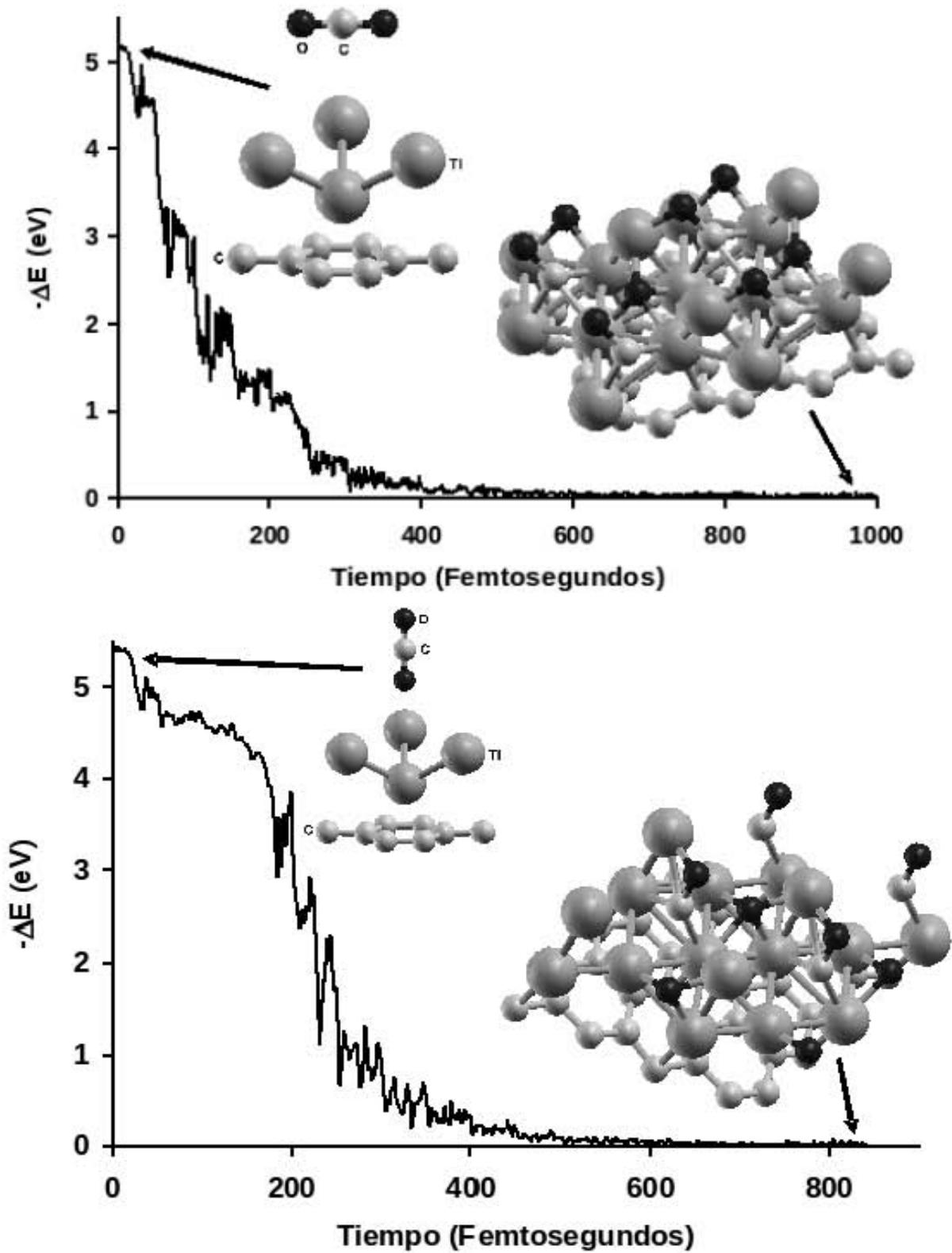


Figura 39. Configuración inicial y final de la dinámica molecular para la interacción de la molécula de CO<sub>2</sub> y el sistema C<sub>2</sub>Ti, como puede verse en el primer caso la molécula se orientó en forma paralela y en el segundo perpendicular.

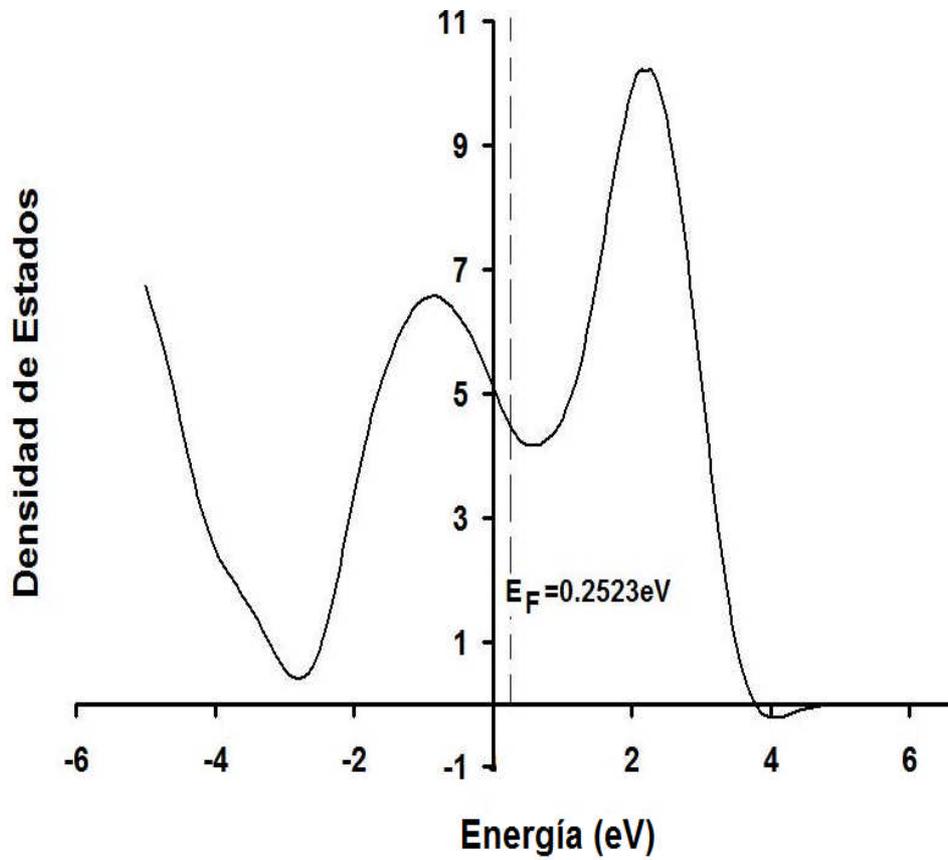


Figura 40.- Densidad de estados en el sistema de  $C_2Ti-CO_2$  el nivel de Fermi está en 0.2523eV.

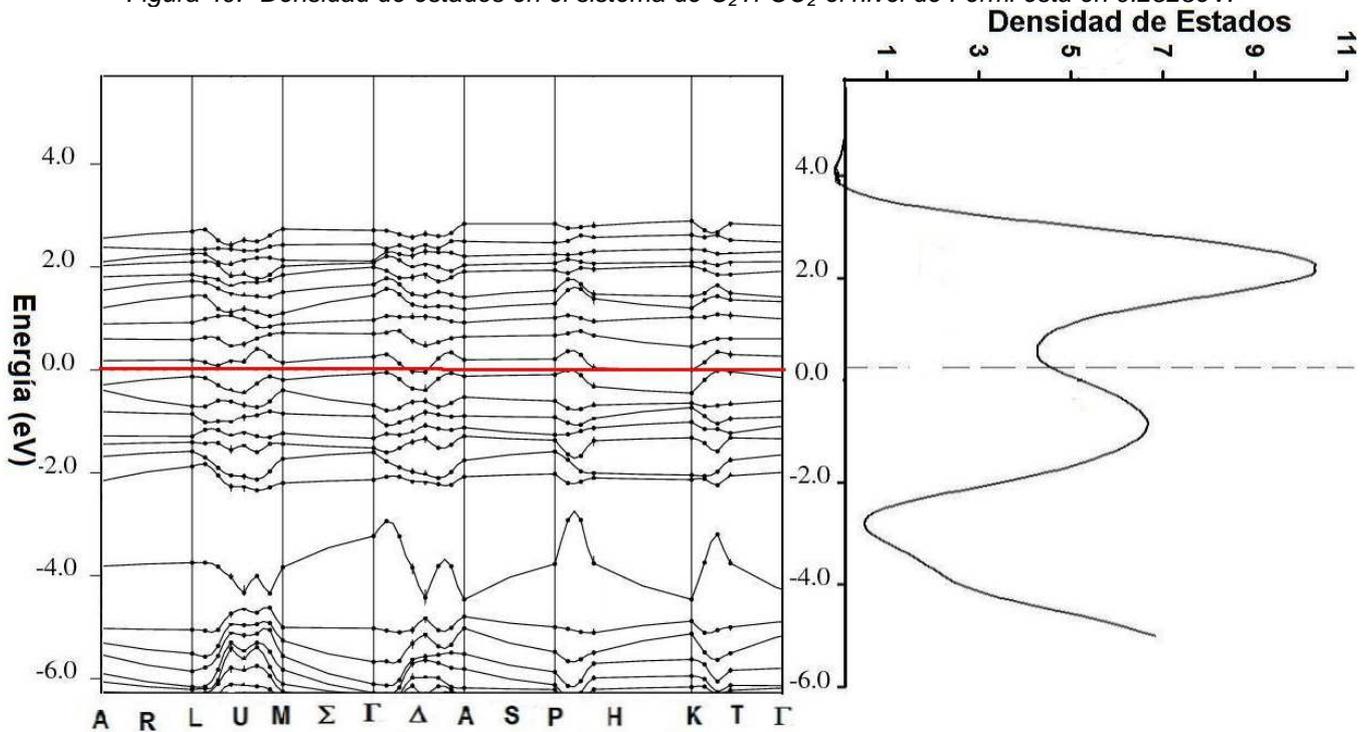


Figura 41.- Estructura de bandas y densidad de estados para el  $C_2Ti-CO_2$ .

El carácter metálico del sistema  $C_2Ti$  se reduce al adsorber una molécula de  $CO_2$ , esto se observa por la disminución de la densidad de estados en el nivel de Fermi.

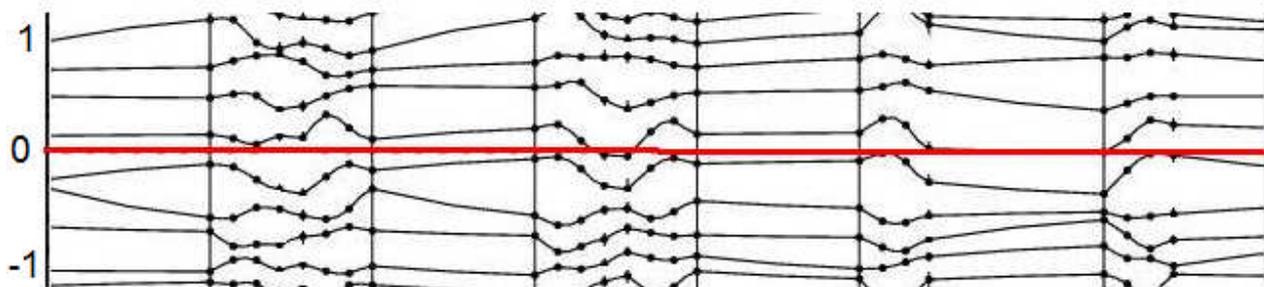


Figura 42.- Zoom de la región de bandas alrededor del nivel de Fermi para el  $C_2Ti-CO_2$ .

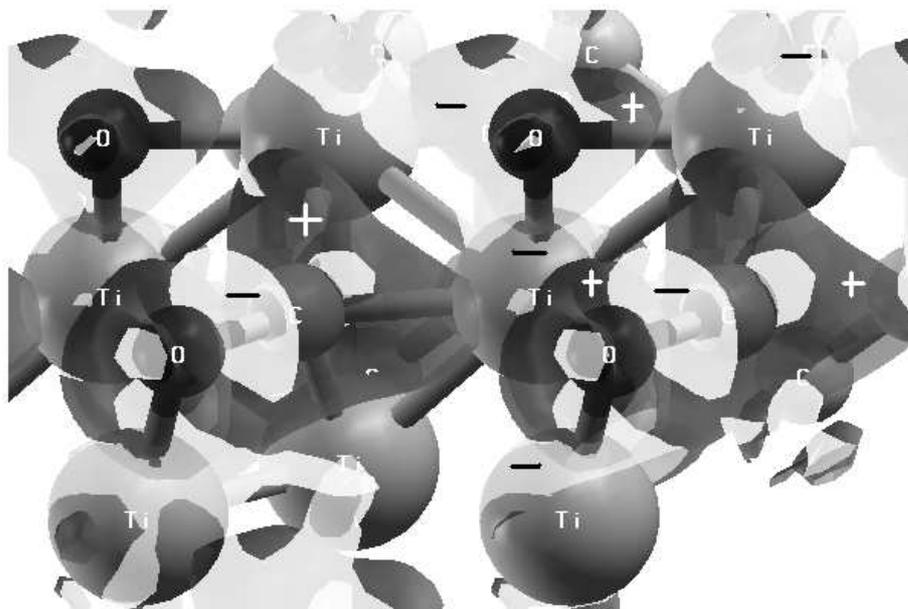


Figura 43.- Diferencia de densidad de carga en el sistema  $C_2Ti-CO_2$ , la parte clara y oscura corresponden a las isosuperficies  $-0.004$  y  $+0.004 e/\text{Å}^3$

De la figura 44, claramente se ve que el LUMO  $2\pi^*$ , que está inicialmente vacío, es ocupado y se reduce, además se mueve hacia abajo del nivel de Fermi e hibridiza con los estados 3d de los titanios. El LUMO 2p del oxígeno es ocupado después de la adsorción y, junto con el HOMO, se reducen hacia abajo y forman estados híbridos con los orbitales  $1\pi$  y  $5\sigma$  del CO. El estado  $4\sigma$  del CO se estabiliza alrededor de 2eV de su posición en la molécula libre pero permanece químicamente inerte. Con respecto a los estados 3d de los titanios, la forma permanece casi igual excepto por la reducción de la densidad de estados en el nivel de Fermi, comparada con el sistema  $C_2Ti$  puro, lo que indica un cruce de los electrones 3d del titanio dentro de la banda de conducción para participar en el enlace. Lo anterior implica que los electrones 3d del titanio están muy localizados. La quimisorción de  $CO+O$  se debe al doblamiento del LUMO  $2\pi^*$  del CO y al LUMO 2p del oxígeno por los electrones 3d de los titanios.

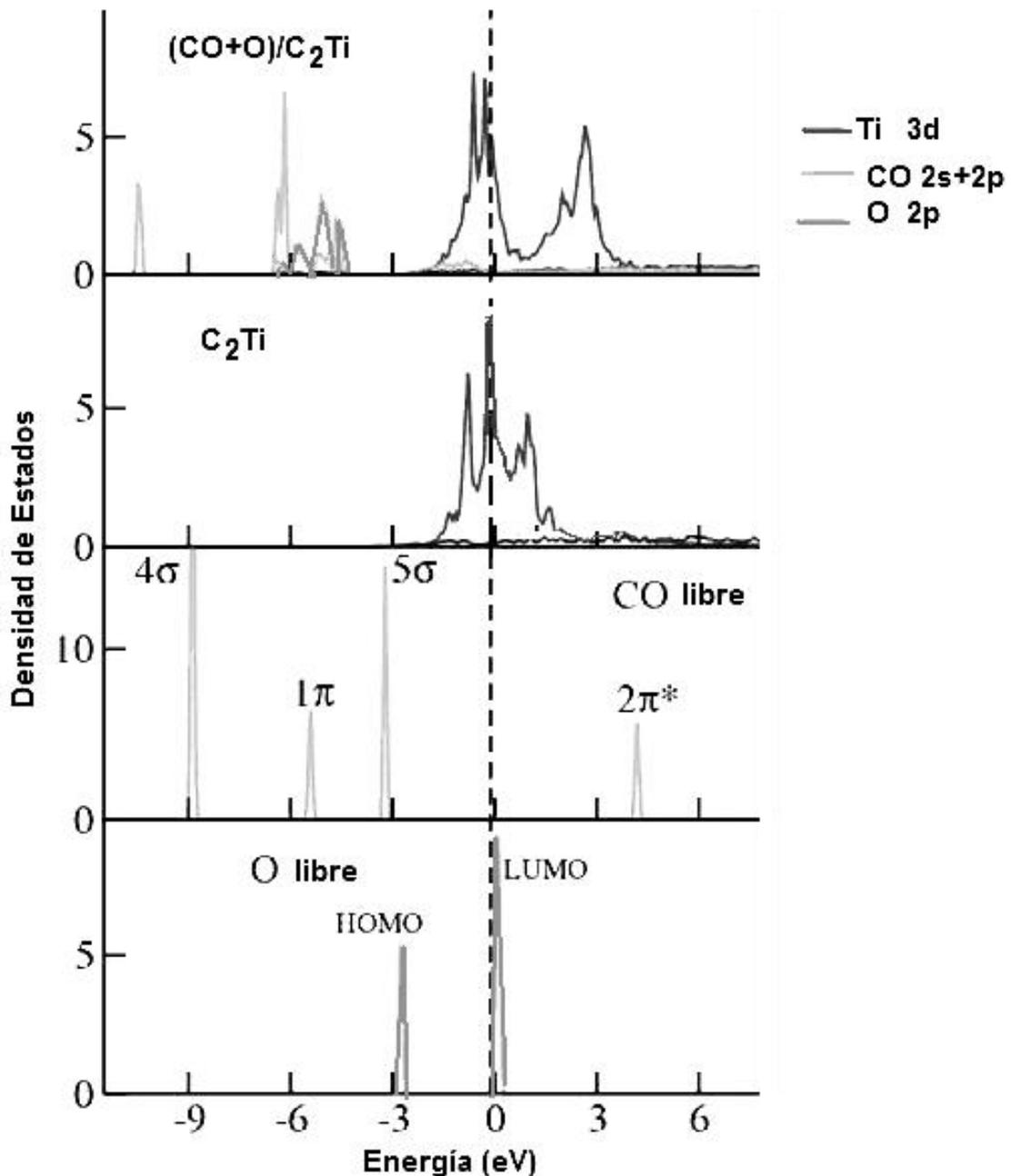


Figura 44.- Aquí se muestran la densidad de estados parcial 2p HOMO y LUMO para un átomo de oxígeno libre (O), los estados 2s+2p para una molécula de CO libre, los estados 3d para el sistema  $C_2Ti$  con una molécula de CO+O adsorbida. La densidad parcial para el CO libre claramente muestra la posición de los tres orbitales moleculares más altos ocupados HOMO:  $4\sigma$ ,  $1\pi$  y  $5\sigma$  y el orbital molecular más bajo no ocupado (LUMO)  $2\pi^*$ .

El sistema se satura al adsorber dos moléculas de  $CO_2$  con un porcentaje en peso de 23.43%. Para una sola molécula el sistema la disocia en una de CO y un átomo de O, al arrojarle la segunda, si ésta se lanza paralela o perpendicular el sistema sólo la adsorbe con una energía de -1.9 eV (véase la figura 45).

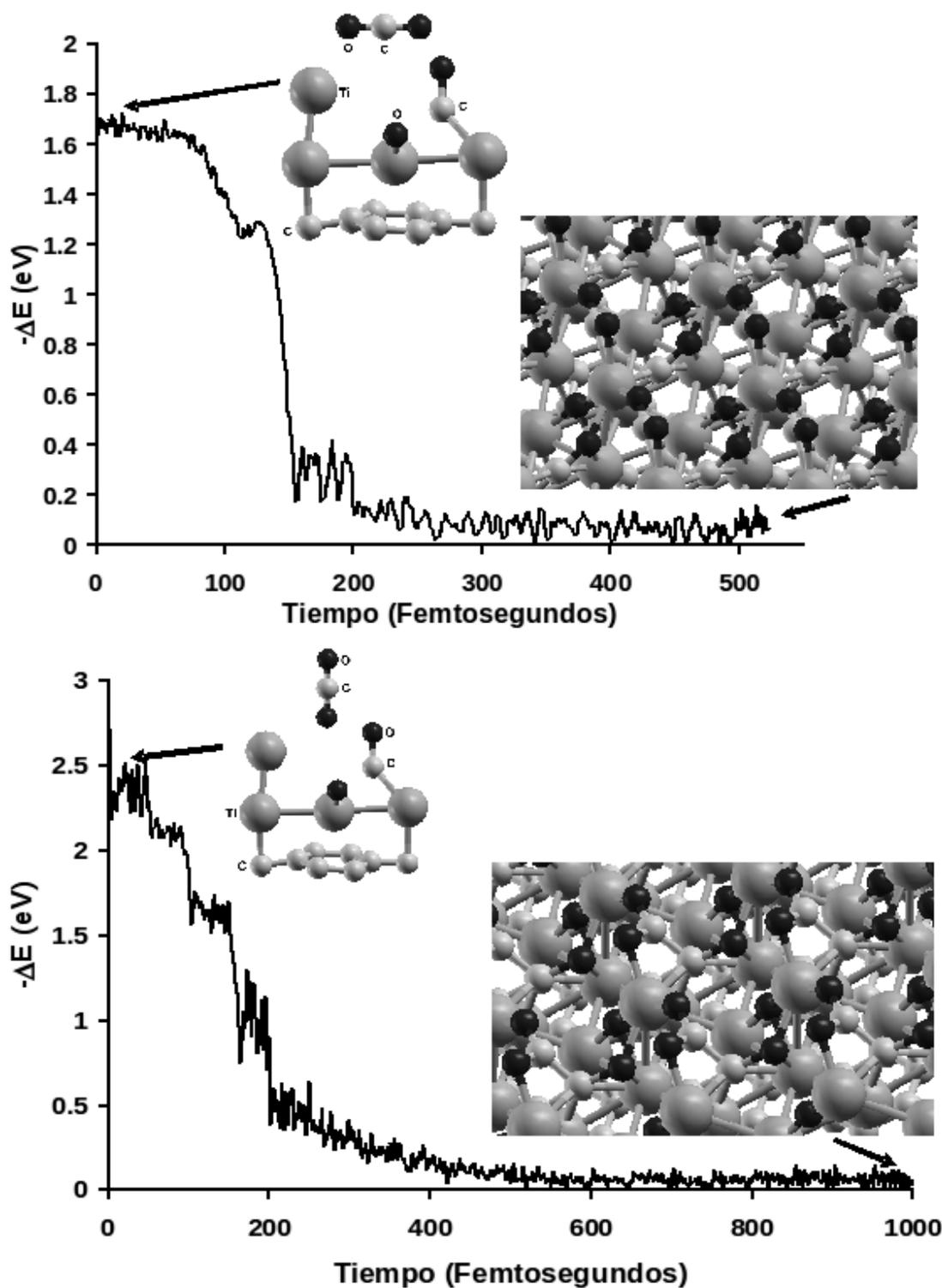


Figura 45.- Configuración inicial y final de la dinámica molecular para la saturación con la molécula de  $CO_2$  en el  $C_2Ti$ .

La metalicidad del sistema se ve aún más reducida con la adsorción de la segunda molécula como puede verse con la reducción de estados (figura 46, 47 y 48).

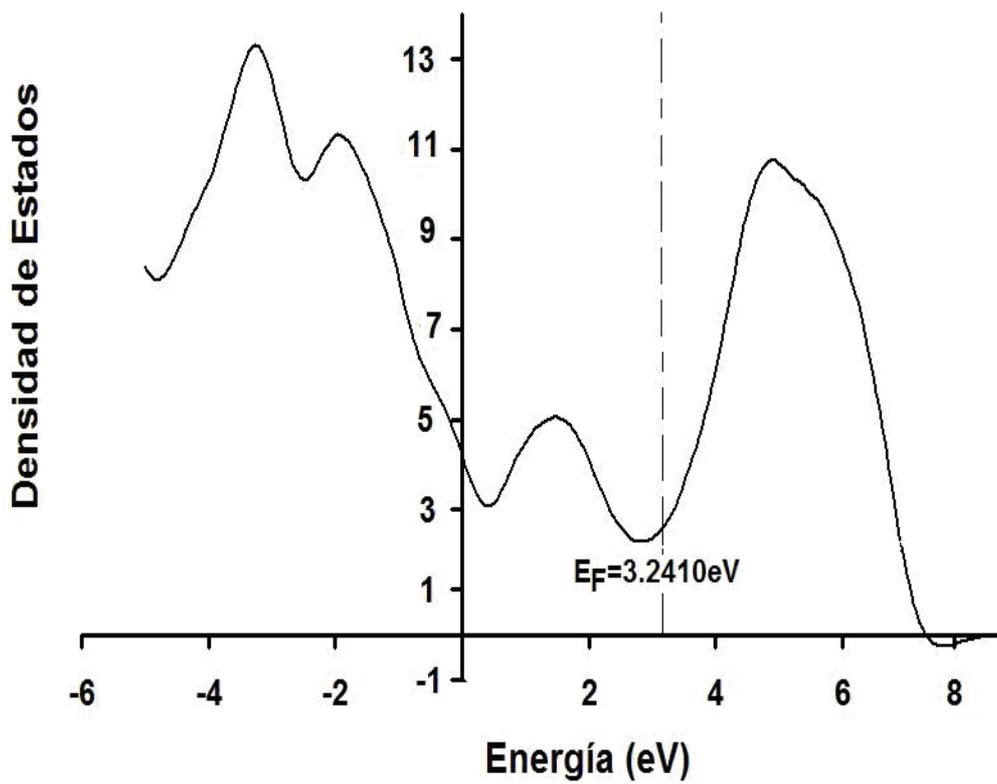


Figura 46. Densidad de estados en el sistema de  $C_2Ti-2CO_2$  el nivel de Fermi está en 3.2410eV.

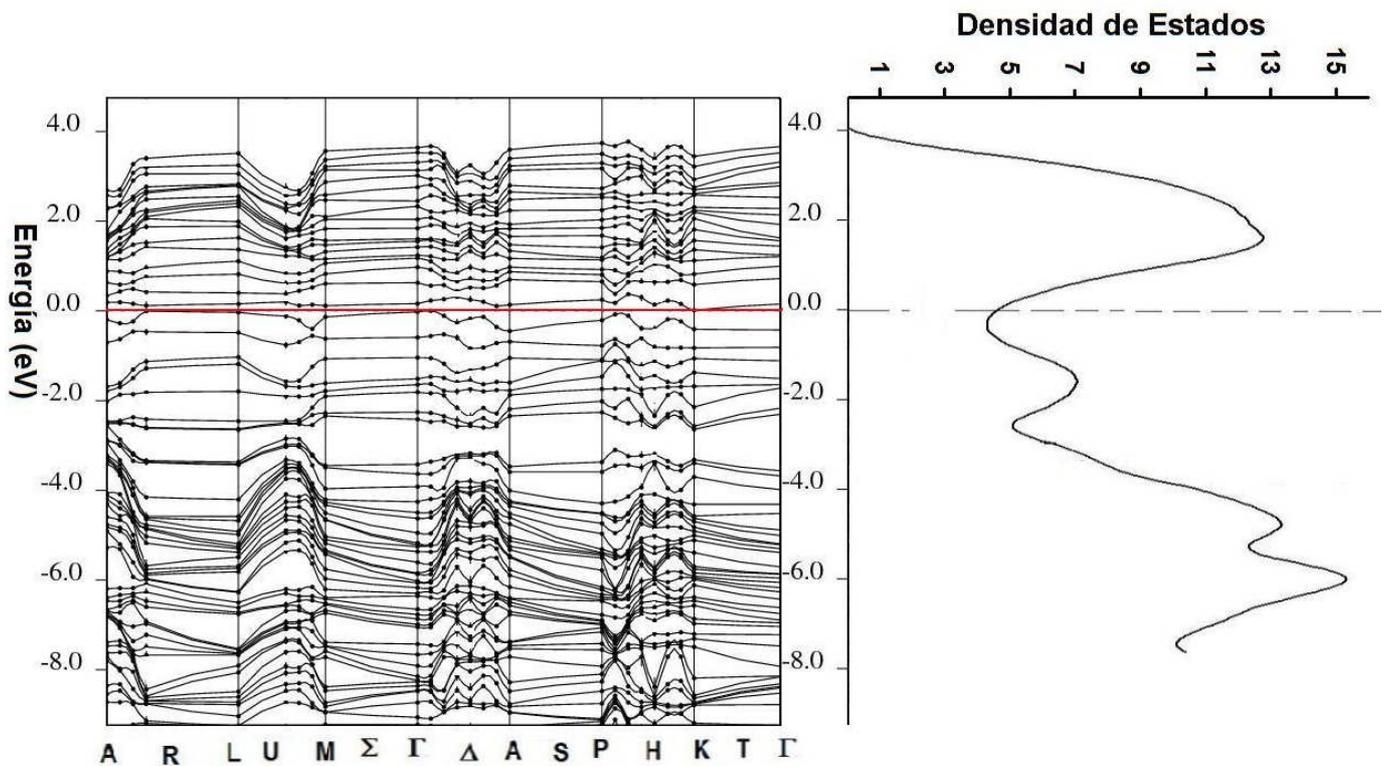


Figura 47.- Estructura de bandas y densidad de estados para el  $C_2Ti-2CO_2$ .

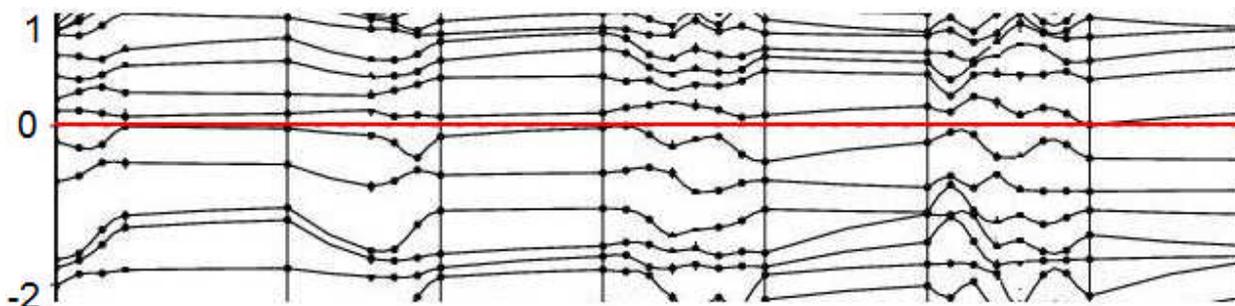


Figura 48.- Zoom de la región de bandas alrededor del nivel de Fermi para el  $C_2Ti-2CO_2$ .

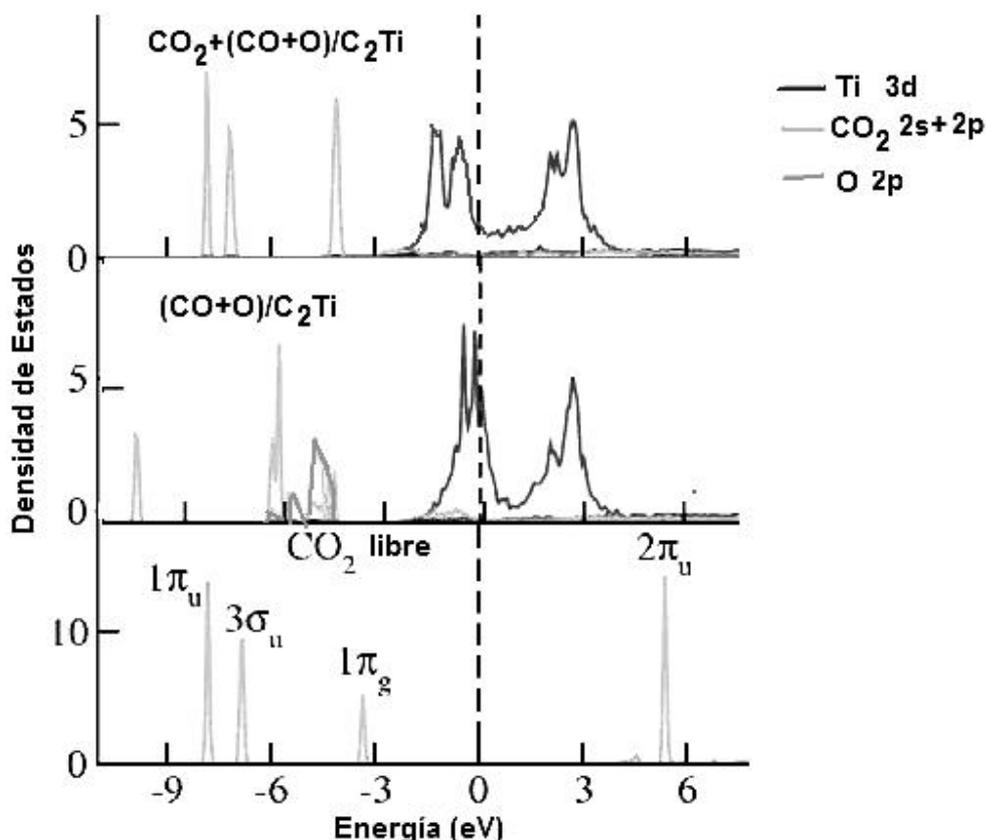


Figura 49.- Aquí se muestran la densidad de estados parciales  $2s+2p$  para una molécula libre de  $CO_2$ , se muestran también los estados  $3d$ ,  $2s+2p$  y  $2p$  para el sistema  $C_2Ti+1CO_2$  (molécula disociada) y finalmente los estados para el sistema con dos moléculas adsorbidas ( $C_2Ti+2CO_2$ , una disociada y la otra quimisorbida).

La densidad parcial de estados para la molécula de  $CO_2$  libre, muestra claramente tres orbitales más altos ocupados (HOMO)  $1\pi_u$ ,  $3\sigma_u$  y  $1\pi_g$  y un orbital más bajo sin ocupar (LUMO)  $2\pi_u$ . La forma más estrecha de los estados  $3d$  del titanio abajo del nivel de Fermi, es un indicativo de la buena localización de los estados  $3d$ . Por otro lado, la gran altura de los estados en el nivel de Fermi, indica una tendencia de los estados  $3d$  a participar en el enlace. Para la configuración final vemos que el estado  $2\pi_u$  (LUMO) es empujado desde la banda vacía hasta alrededor de  $3eV$  abajo. Además, el estado  $1\pi_g$  (HOMO) se estabiliza alrededor de  $1eV$ , mientras que  $1\pi_u$  y  $3\sigma_u$  su posición prácticamente no cambia. Con respecto a los estados  $3d$  del titanio, se puede ver que la intensidad del pico decrece cerca del nivel de Fermi a comparación de cuando se adsorbe una

molécula de CO<sub>2</sub> (la que se disocia), pero aún así los estados 3d están bien localizados, lo que implica que en este caso prácticamente no participan en el enlace. También resulta claro que el estado vacío 2π<sub>u</sub> del CO<sub>2</sub> se llena con los electrones del estado 3d del titanio.

En este caso, del análisis Löwdin y de la diferencia de carga, se deduce que tanto los dos átomos de titanio como los de oxígeno que se enlazan pierden carga electrónica, misma que se ocupa para el enlace.

### **6.3.- Estudio de la adsorción de metano (CH<sub>4</sub>) en la superficie de titanio [0 0 1].**

El metano es el hidrocarburo alcano más sencillo, cuya fórmula química es CH<sub>4</sub>. Cada uno de los átomos de hidrógeno está unido al carbón por medio de un enlace covalente. Es una sustancia no polar que se presenta en forma de gas a temperaturas y presiones ordinarias. Es incoloro e inodoro y apenas soluble en agua en su fase líquida. En la naturaleza se produce como producto final de la putrefacción anaeróbica de las plantas. Este proceso natural se puede aprovechar para producir biogás. Muchos microorganismos anaeróbicos lo generan utilizando el CO<sub>2</sub> como aceptor final de electrones. Constituye hasta el 97% del gas natural. En las minas de carbón se le llama grisú y es muy peligroso ya que es fácilmente inflamable y explosivo.

El metano es un gas de efecto invernadero relativamente potente que contribuye al calentamiento global del planeta Tierra ya que tiene un potencial de calentamiento global<sup>19</sup> de 23. Esto significa que en una media de tiempo de 100 años cada kg de CH<sub>4</sub> calienta la Tierra 23 veces más que la misma masa de CO<sub>2</sub>, sin embargo hay aproximadamente 220 veces más dióxido de carbón en la atmósfera de la Tierra que metano, por lo que el metano contribuye de manera menos importante al efecto invernadero.

No encontramos trabajos teóricos ni experimentales acerca de la adsorción de metano en titanio, sin embargo, realizamos una dinámica molecular a temperatura ambiente y presión atmosférica, para estudiar la adsorción de una molécula de metano en la superficie de la estructura del titanio [0 0 1], se observa que la molécula se fisisorbe sin disociarse, con una energía de adsorción de -0.48 eV (figura 50). La molécula se lanzó con una distancia inicial de d<sub>i</sub>=3.5Å entre el C y el plano superior de los titanios, la distancia final después de la fisisorción es de d<sub>f</sub>=2.25Å entre el C y el titanio más cercano, posteriormente la molécula se recupera al calentar el sistema a 900K.

Usando los pseudopotenciales LDA para el Hidrógeno y Carbón se obtuvo para la molécula metano aislada, minimizando la energía, que la longitud del enlace H–C era de 1.097Å y que el ángulo que forman los tres átomos H–C–H era de 109.36°, (los valores experimentales son respectivamente 1.0870Å y 109.4° [143]). Se usó también el pseudopotencial tipo LDA para el cristal de titanio aislado, obteniéndose para los parámetros de la red un valor de a=2.863Å y para c = 4.5444Å, (los valores experimentales son respectivamente 2.950Å y 4.683Å [142]).

---

<sup>19</sup> IPCC Third Assessment Report

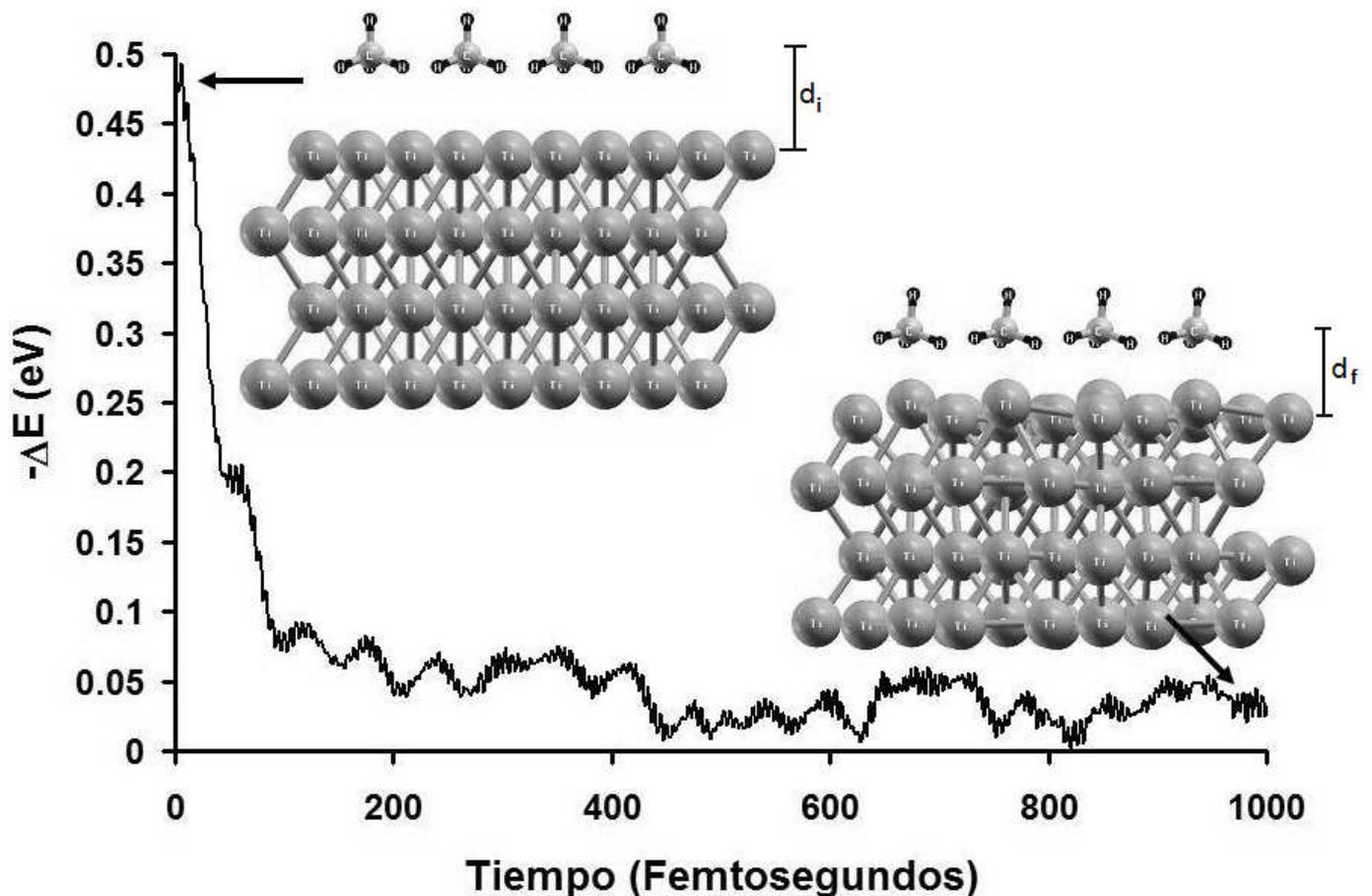


Figura 50.- Configuración inicial y final de la dinámica molecular para la molécula de  $CH_4$  en la superficie titanio [001].

Esta magnitud de la energía de adsorción sugiere que la molécula de metano es físisobida más que quimisorbida sobre la superficie del titanio.

#### 6.4.- Estudio de la adsorción de metano ( $CH_4$ ) en el sistema de grafeno contaminado con titanio ( $C_2Ti$ ).

La molécula de metano es un tetraedro con un átomo de hidrógeno en cada vértice y el átomo de carbono en el centro del tetraedro. Del análisis Löwdin se obtuvo que el átomo de C tiene carga neta negativa de  $-0.663e$ ; tres de los átomos de hidrógeno tienen una carga neta positiva de  $+0.333e$  y el otro átomo de hidrógeno tiene una carga neta negativa de  $-0.333e$ .

Se consideraron varias posiciones para la molécula de metano, siendo la más favorable cuando se lanza con el plano que definen tres hidrógenos paralelo al grafeno, teniendo un hidrógeno hacia arriba (ver figura 51). Se lanzó la molécula con una distancia inicial entre el C y el plano del grafeno de  $d=6.87\text{Å}$ . Los átomos de titanio cargados positivamente, jalan tanto al átomo de carbono así como al de hidrógeno. Esta fuerza es más grande que la repulsión de los átomos de titanio hacia los tres átomos de hidrógeno.

Se obtiene que la molécula de metano se adsorbe pero no se disocia con una distancia final  $d_f=5.5\text{Å}$  entre el carbono y el plano del grafeno (ver figura 52). Del análisis Löwdin de cargas,

encontramos que el átomo de hidrógeno negativo y el átomo de carbón pierden carga electrónica, la cual es transferida a los otros átomos de hidrógeno, (véase la figura 56).

El estado final del sistema es el mismo para cualquier posición inicial de la molécula de metano. La energía de adsorción es de -0.176 eV, véase la figura 52. No encontramos ni resultados teóricos ni experimentales para la adsorción de metano en Ti.

Finalmente usando Dinámica Molecular encontramos que la molécula de metano se desorbe a 600 K, (véase la figura 57).

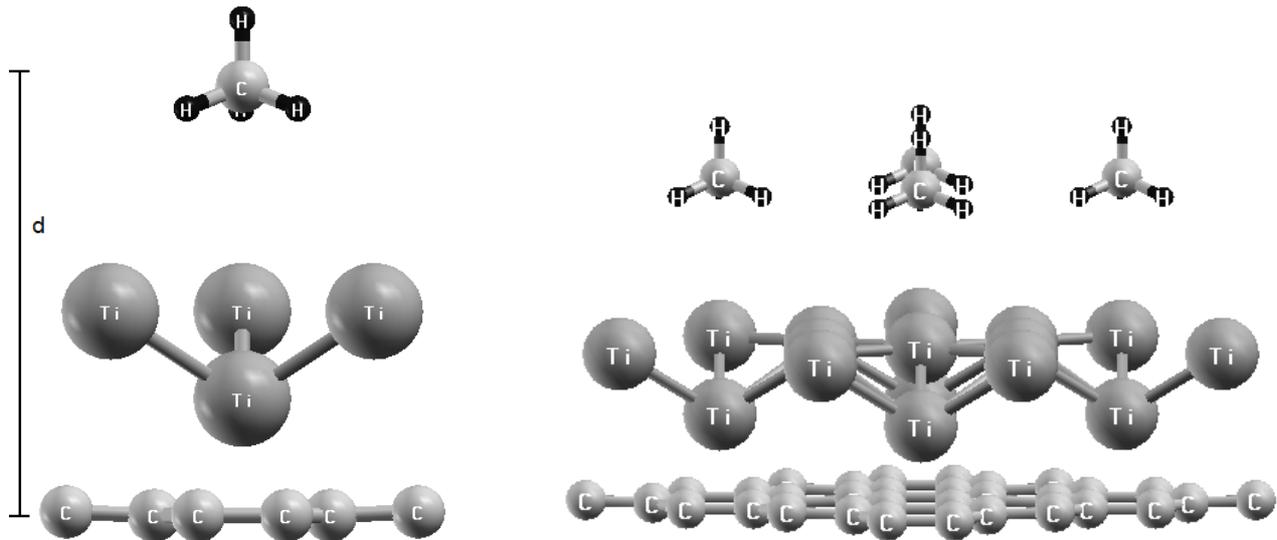


Figura 51.- Configuración inicial del  $C_2Ti$  y la molécula de  $CH_4$ , en celda unitaria y en sistema periódico.

Ya que los átomos de titanio, en el neutro  $C_2Ti$ , tienen carga neta positiva, ellos inducen momentos dipolares sobre las moléculas de metano y atraen a estas especies polarizables. Generalmente el enlace de este tipo es débil a través de la interacción dipolar de la carga inducida característica de la fisisorción.

Hay varios experimentos sobre la adsorción de metano en superficies metálicas, en todos ellos ésta se realiza a muy bajas temperaturas. Por ejemplo, las moléculas de metano fueron adsorbidas en superficies de metales nobles como W(111) a 125K [145] y como W(110) a 25K [146].

El sistema  $C_2Ti$  predice adsorción incluso a temperatura ambiente. En el caso de la adsorción del metano sobre las superficies metálicas, la superficie induce un dipolo y la interacción dipolar causa una leve fuerza atractiva la cual requiere una baja temperatura de adsorción. En el caso de nuestro sistema  $C_2Ti$ , la fuerza atractiva es más fuerte debido a la carga inducida por la interacción dipolar.

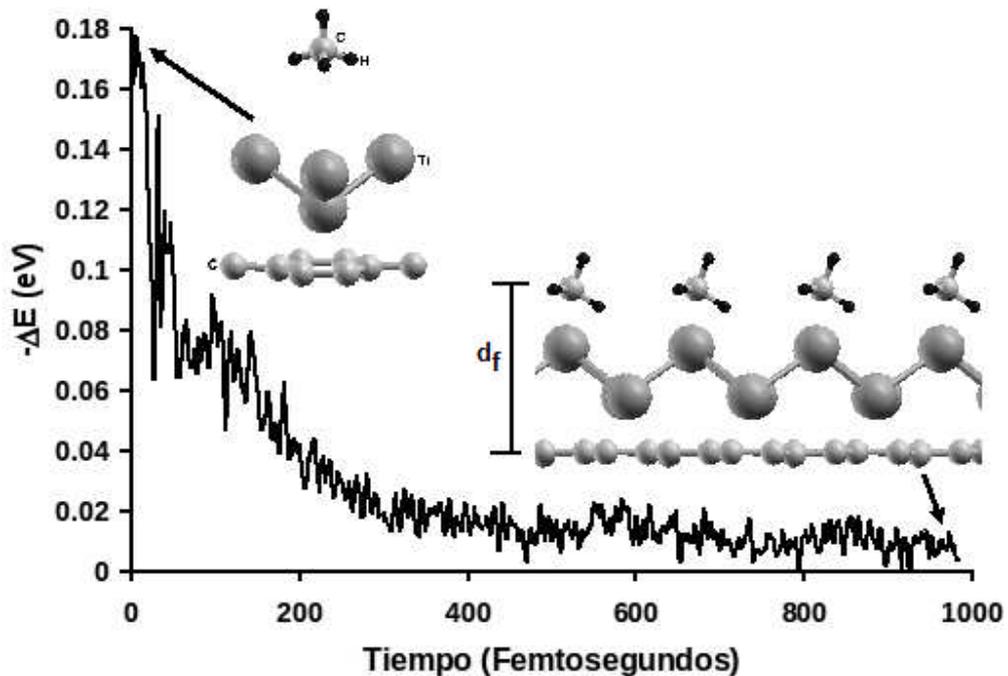


Figura 52.- Configuración inicial y final de la dinámica molecular para la molécula de  $\text{CH}_4$  en el  $\text{C}_2\text{Ti}$ .

Se hizo un cálculo de densidad de estados y estructura de bandas para analizar el carácter metálico del sistema, se aprecia una alta densidad de estados en el nivel de Fermi, esto demuestra que el sistema  $\text{C}_2\text{Ti}$  con la molécula de  $\text{CH}_4$  adsorbida sigue siendo un buen conductor.

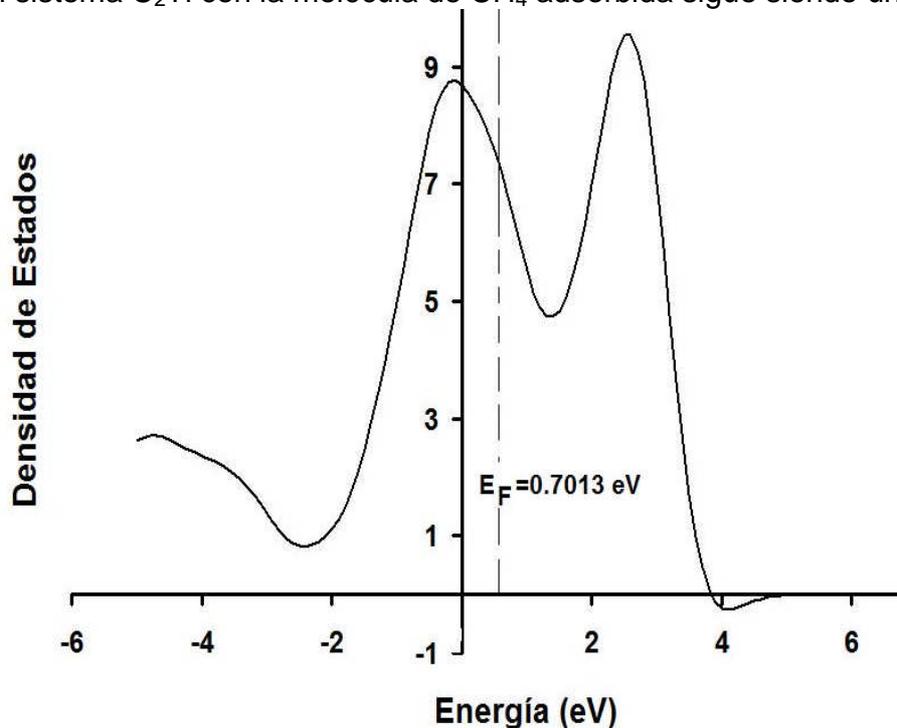


Figura 53.- Densidad de estados en el sistema de  $\text{C}_2\text{Ti-CH}_4$  el nivel de Fermi está en 0.7013eV.

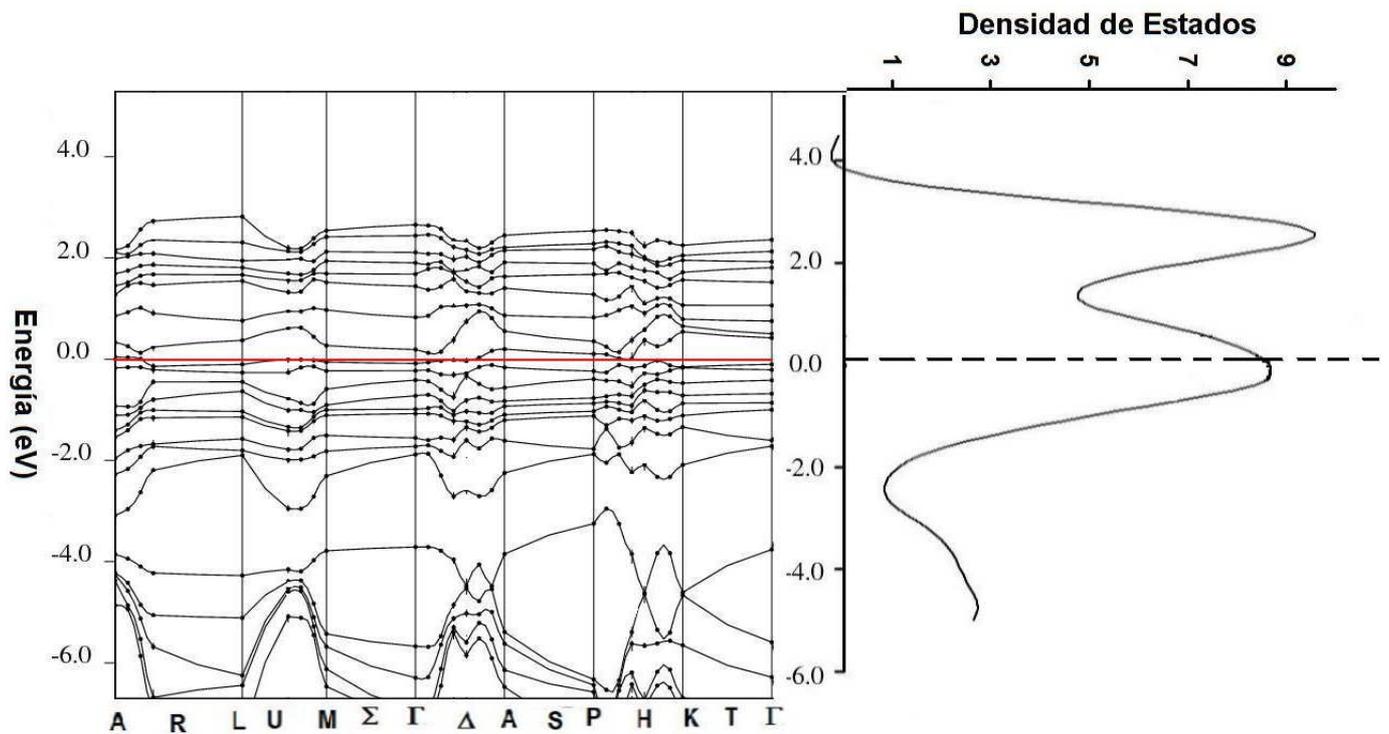


Figura 54.- Estructura de bandas y densidad de estados para el  $C_2Ti-CH_4$ .

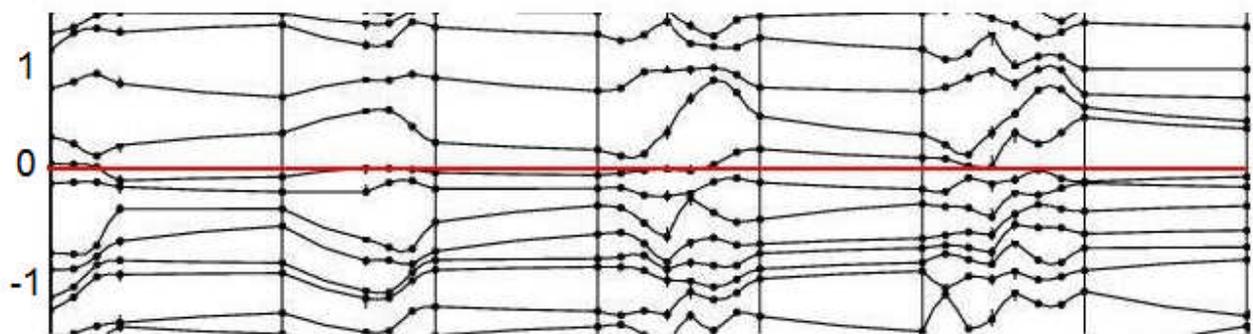


Figura 55.- Zoom de la región de bandas alrededor del nivel de Fermi para el  $C_2Ti-CH_4$ .

En el estado de fisiorción la molécula se polariza ligeramente, la carga extra se acumula en los tres átomos de H más cercanos al ion de Titanio. Hay también ligeros cambios en la geometría, incluyendo una reducción de la separación grafeno-Ti (inferior) de alrededor de  $0.05 \text{ \AA}$ .

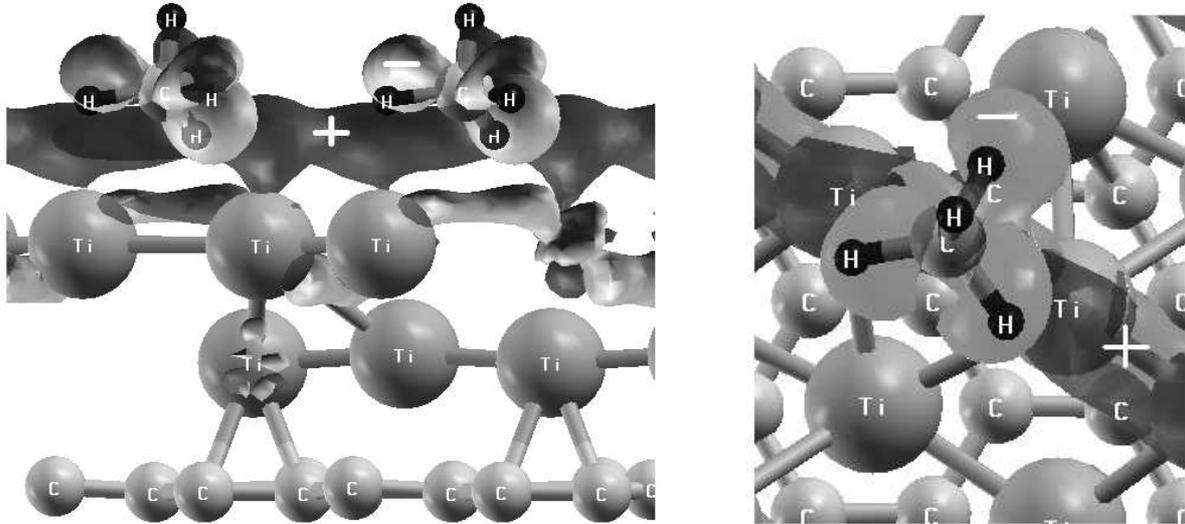


Figura 56.- Diferencia de densidad de carga en el sistema  $C_2Ti-CH_4$ , la parte clara y oscura corresponden a las isosuperficies  $-0.001$  y  $+0.001 e/\text{\AA}^3$ .

La fisiorción ejerce una influencia en la estructura electrónica del sistema  $C_2Ti$ , claramente. Aunque la carga neta en los iones de titanio prácticamente no se altera, hay alguna transferencia de carga hacia la molécula de metano de alrededor de  $0.3 e$ . En este caso el sistema se satura con una sola molécula teniendo un porcentaje en peso de  $5.28\%$  de  $CH_4$ .

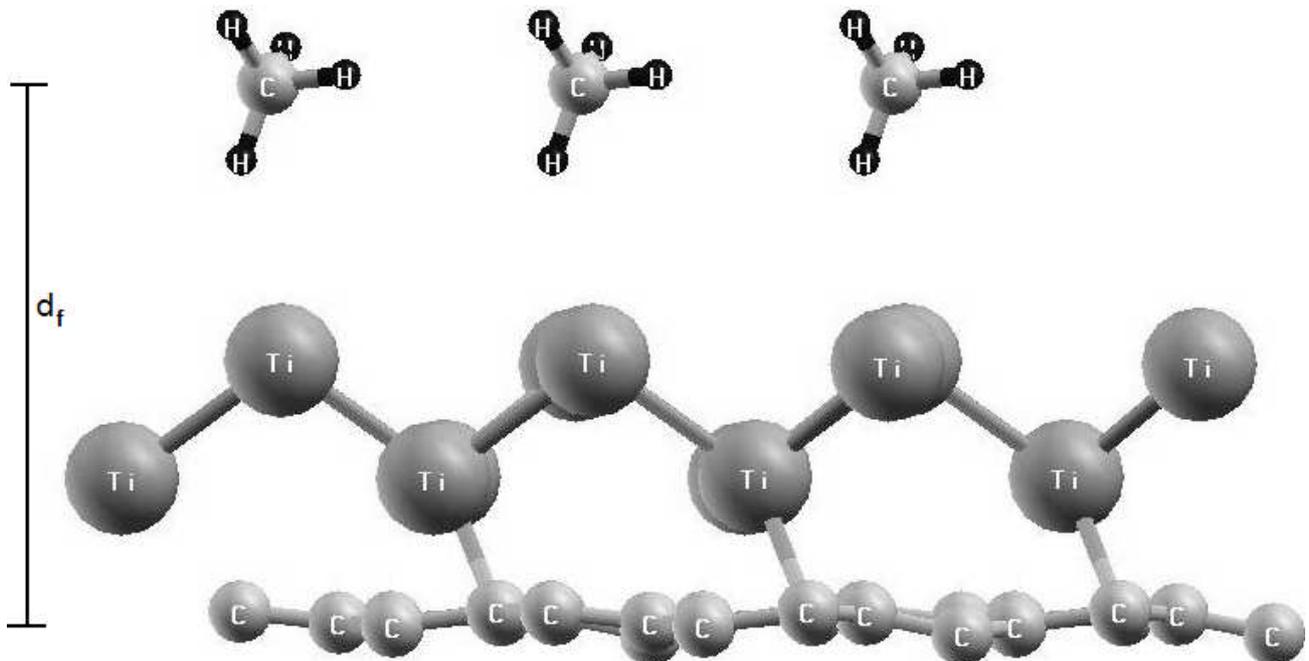


Figura 57.- Desorción de la molécula de  $CH_4$  a  $600 K$ , la distancia que se muestra en la figura es  $d_f=8\text{\AA}$ .

Si se comparan las energías de adsorción de la molécula de metano en la superficie del Ti  $[0 0 1]$  que es  $-0.48 eV$  y en el sistema  $C_2Ti$ , que es de  $-0.176 eV$ , se concluye que es más fácil recuperar la molécula en este último ya que la energía de adsorción es casi 3 veces menor.

## 6.5.- Estudio de la adsorción de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) en la superficie de titanio [0 0 1].

El sulfúrico es un tipo muy común de ácido. La lluvia ácida contiene ácido sulfúrico, por lo que daña las plantas, los peces y otros seres vivos. Sin embargo, el ácido sulfúrico no es del todo malo. La gente usa este ácido de diversas maneras. Las baterías de los automóviles contienen ácido sulfúrico y también algunos limpiadores de desagües. Los seres humanos producen más de 100 millones de toneladas de ácido sulfúrico al año.

No encontramos trabajos teóricos ni experimentales acerca de la adsorción de ácido sulfúrico en titanio, sin embargo, realizamos una dinámica molecular a temperatura ambiente y presión atmosférica, para estudiar la adsorción de una molécula de ácido sulfúrico (trans) en la superficie de la estructura del titanio [0 0 1], se observa que la molécula se adsorbe y disocia, formándose dióxido de titanio<sup>20</sup> ( $TiO_2$ ) y ácido sulfhídrico<sup>21</sup> ( $H_2S$ ), con una energía de adsorción de  $-5.1eV$ , la distancia inicial entre el S de la molécula y el plano superior de titanios es de  $d_i=4\text{Å}$  y la distancia final del S al titanio más cercano después de la fisorción es de  $d_f=2.31\text{Å}$ , (ver figura 58 y 59), la molécula de  $H_2S$  se recupera al calentar el sistema a 700K.

Se usaron también los pseudopotenciales tipo LDA, con el del hidrógeno, oxígeno y azufre, se obtuvo que las distancias y ángulos después de la optimización fueron de  $1.651\text{Å}$  para O-S, de  $0.983\text{Å}$  para O-H y de  $1.462\text{Å}$  S=O, los ángulos fueron de  $101.6^\circ$  para O-S-O,  $109.1^\circ$  para H-S-O y  $123.8^\circ$  para O=S=O, (los valores experimentales son  $1.574\text{Å}$  para O-S, de  $0.970\text{Å}$  para O-H y de  $1.422\text{Å}$  S=O, los ángulos fueron de  $101.3^\circ$  para O-S-O,  $108.5^\circ$  para H-S-O y  $123.3^\circ$  para O=S=O [83]). Con el pseudopotencial del titanio se obtuvo para los parámetros de la red un valor de  $a=2.863\text{Å}$  y para  $c = 4.5444\text{Å}$ , (los valores experimentales son respectivamente  $2.950\text{Å}$  y  $4.683\text{Å}$  [143]). Con un análisis Löwdin se encontró para la molécula de  $H_2SO_4$  aislada que las cargas de los átomos de oxígeno son respectivamente de  $-0.532e$ ,  $-0.532e$ ,  $-0.401e$  y  $-0.406e$ , para el azufre de  $+0.973e$  y para los hidrógenos de  $+0.448e$  y de  $+0.451e$  respectivamente.

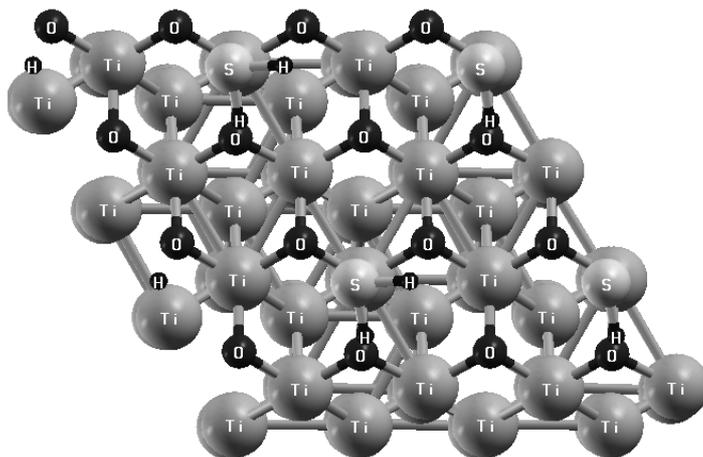


Figura 58.- Vista superior de la configuración final de la dinámica molecular para la molécula de  $H_2SO_4$  en titanio [001].

<sup>20</sup>  $TiO_2$  es un óxido de titanio negro o de color castaño (rutilo) usado como pigmento en la pintura cerámica.

<sup>21</sup> El ácido sulfhídrico ( $H_2S$ ) es un gas inflamable, incoloro con un olor característico a huevos podridos. Se le conoce comúnmente como ácido hidrosulfúrico o gas de alcantarilla. El ácido sulfhídrico es extremadamente nocivo para la salud, bastan 20-50 ppm en el aire para causar un malestar agudo que lleva a la sofocación y la muerte por sobreexposición. Debido a su toxicidad, está ubicado directamente abajo del ácido cianhídrico (HCN). En el laboratorio el sulfhídrico se puede generar convenientemente por reacción del ácido clorhídrico con sulfuro ferroso FeS. Otro método es el calentamiento de una mezcla de parafina con azufre elemental. En la industria el ácido sulfhídrico es un subproducto de la limpieza del gas natural o de biogás que suele acompañar con concentraciones de hasta el 10 %.

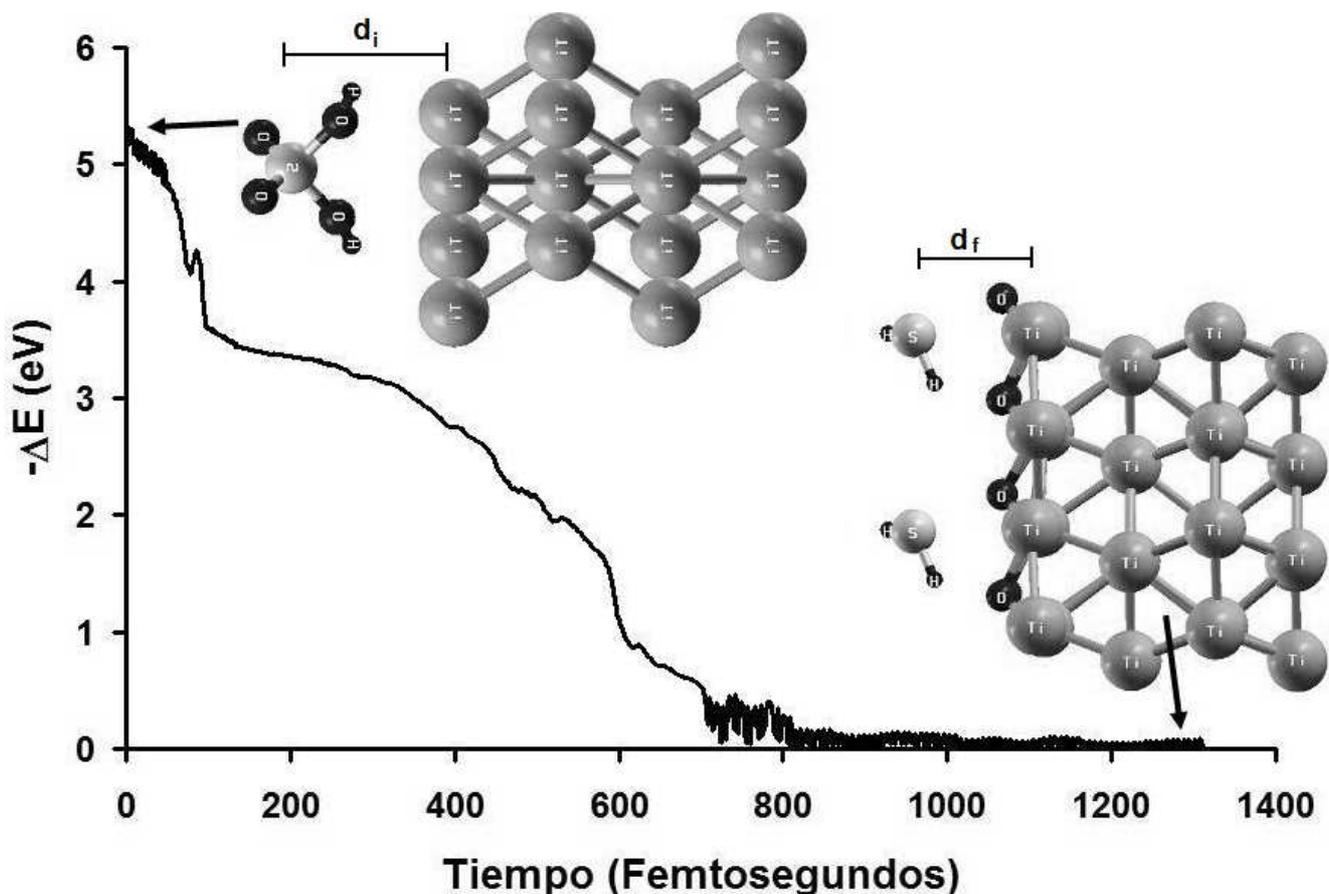


Figura 59.- Configuración inicial y final de la dinámica molecular para la molécula de  $H_2SO_4$  en titanio [0 0 1].

### 6.6.- Estudio de la adsorción de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) en el sistema de grafeno contaminado con titanio ( $C_2Ti$ ).

Dentro los compuestos sólidos de mayor aplicación en diferentes ramas tecnológicas destacan los materiales ácidos, los cuales se utilizan extensivamente como soportes y catalizadores en una gran variedad de procesos. Un ejemplo importante de estos sólidos ácidos lo constituyen los óxidos metálicos como es el caso del dióxido de titanio sulfatado (aislante). Uno de los aspectos sobre el que se ha especulado, es acerca de la posición que ocupa el sulfato en la superficie del óxido. El tener una idea clara de la estructura de los sitios de adsorción, ayudaría a comprender mejor las propiedades catalíticas del sistema.

Usando teoría de funcionales de la densidad y dinámica molecular con la aproximación de Born-Oppenheimer a presión atmosférica y a 300 K, con el programa Quantum Espresso se encontró que el  $H_2SO_4$  se adsorbe y disocia en la superficie de un sistema de grafeno contaminado con titanio ( $C_2Ti$ ), teniendo un porcentaje de adsorción en peso de 25.4%. Para nuestros cálculos usamos una superficie de grafeno con celda unitaria constituida de 8 átomos de Carbono, 4 átomos de Titanio y una molécula de  $H_2SO_4$  (trans). Se lanzó la molécula en dos posiciones distintas; la a) y la b) siendo la distancia entre el S de la molécula y el plano del grafeno en ambos casos de  $d=6.9\text{\AA}$  (véase la figura 60).

En el caso de la primera configuración (a) la molécula se adsorbe y se disocia, pero sólo se le separa un hidrógeno, la energía de adsorción en este caso es de  $-0.67\text{eV}$  (véase la figura 61).

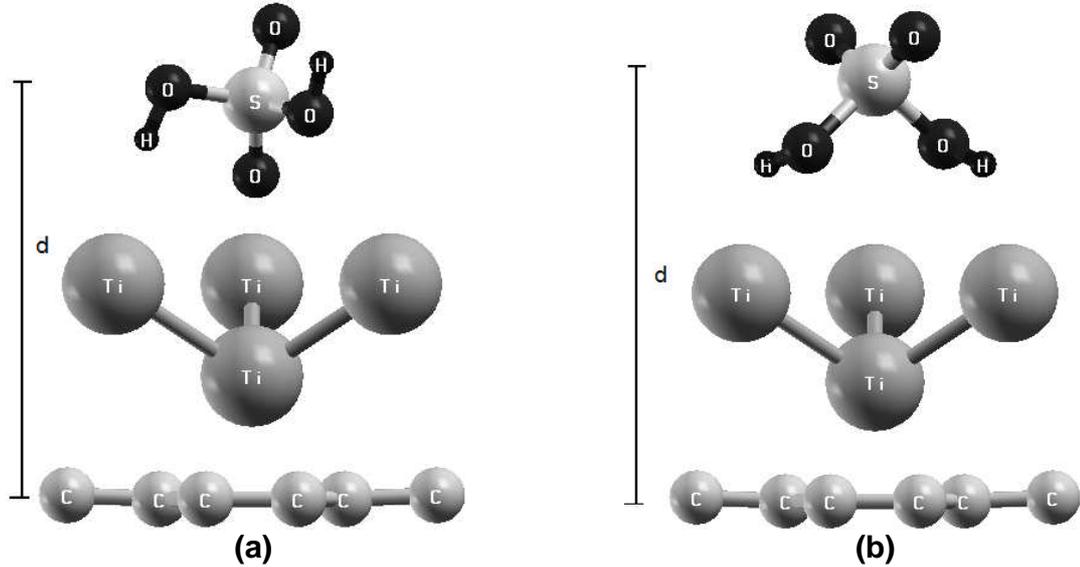


Figura 60.- Configuración inicial del  $\text{C}_2\text{Ti}$  y la molécula de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en celda unitaria y en sistema periódico.

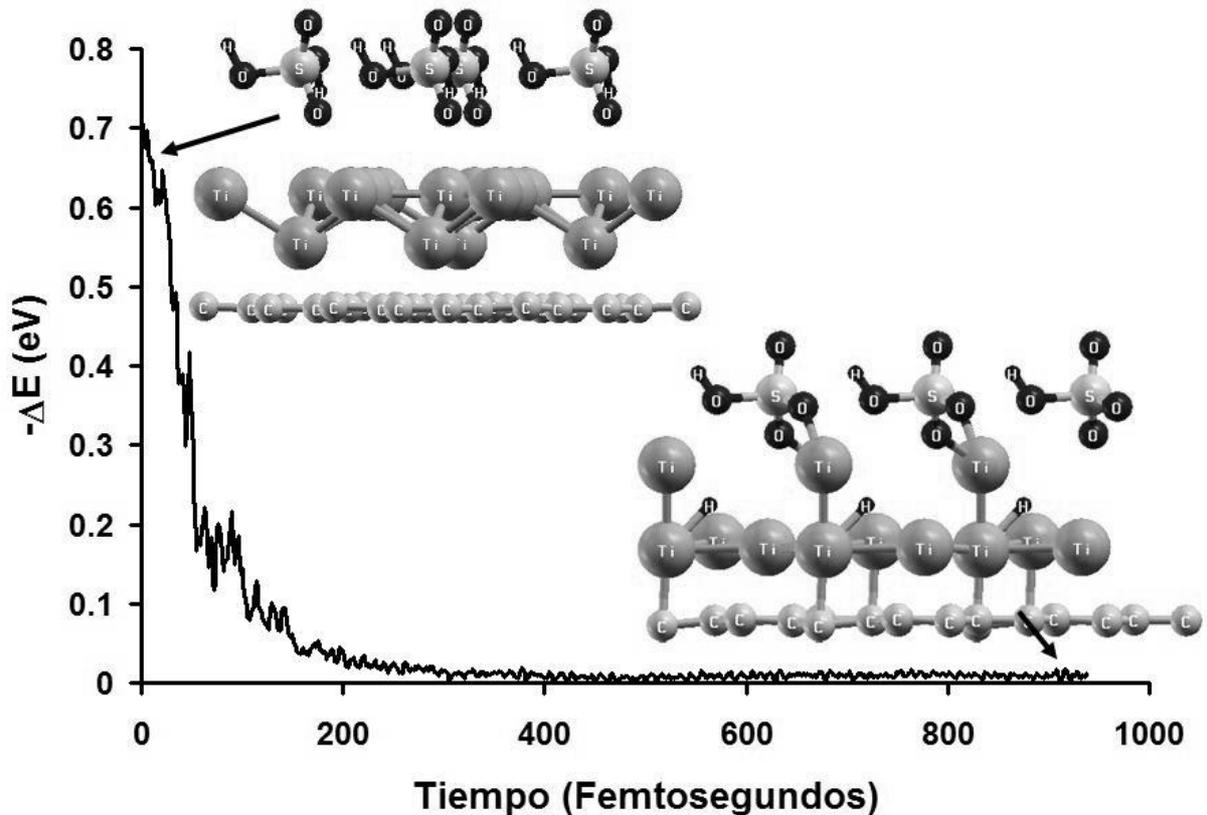


Figura 61.- Configuración inicial y final de la dinámica molecular para la molécula de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (posición arbitraria) en  $\text{C}_2\text{Ti}$ .

Del análisis Löwdin se deduce que uno de los hidrógenos captura electrones del titanio y se vuelve negativo, además los oxígenos sienten una fuerte atracción con el titanio.

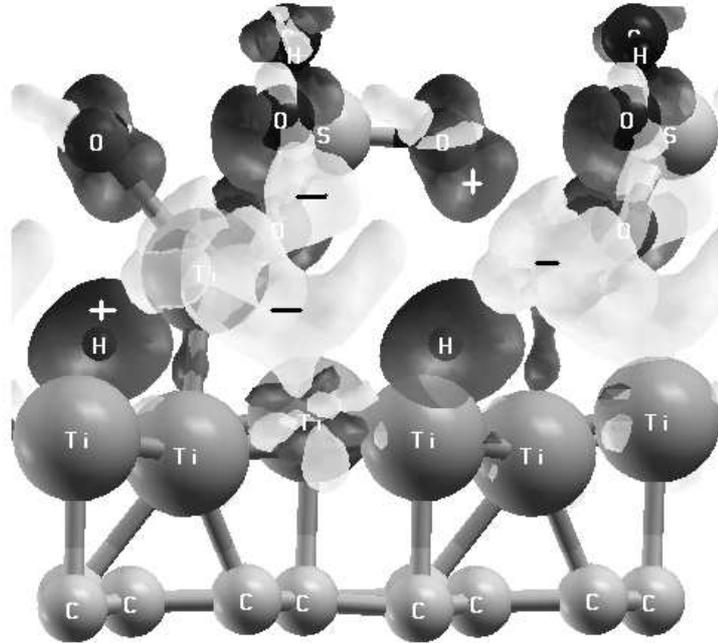


Figura 62.- Diferencia de densidad de carga en el sistema  $C_2Ti-H_2SO_4$  (posición arbitraria), la parte clara y oscura corresponden a las isosuperficies  $-0.002$  y  $+0.002 e/\text{Å}^3$ .

Los valores positivos, señalizados con el color oscuro, indican un incremento en la densidad electrónica debido a la interacción del  $H_2SO_4$  con la superficie. Mientras que los valores negativos (color claro) indican que ha habido una disminución en la densidad de carga producida por la adsorción.

Una disminución en la densidad de carga implica, de acuerdo a la definición de una “base”, que ha habido una disminución del carácter negativo en ese sitio y por lo tanto hubo una conversión de un sitio básico a un sitio ácido, como consecuencia de la adsorción del sulfato y de los protones. En el caso contrario, en donde hay un aumento de la densidad electrónica, se tienen sitios que posibilitan la aceptación de especies con carácter positivo lo cual es característico de las especies ácidas.

Con respecto a la metalicidad del sistema, sigue siendo buen conductor, como se aprecia en la densidad de estados y en la estructura de bandas (figuras 63, 64 y 65).

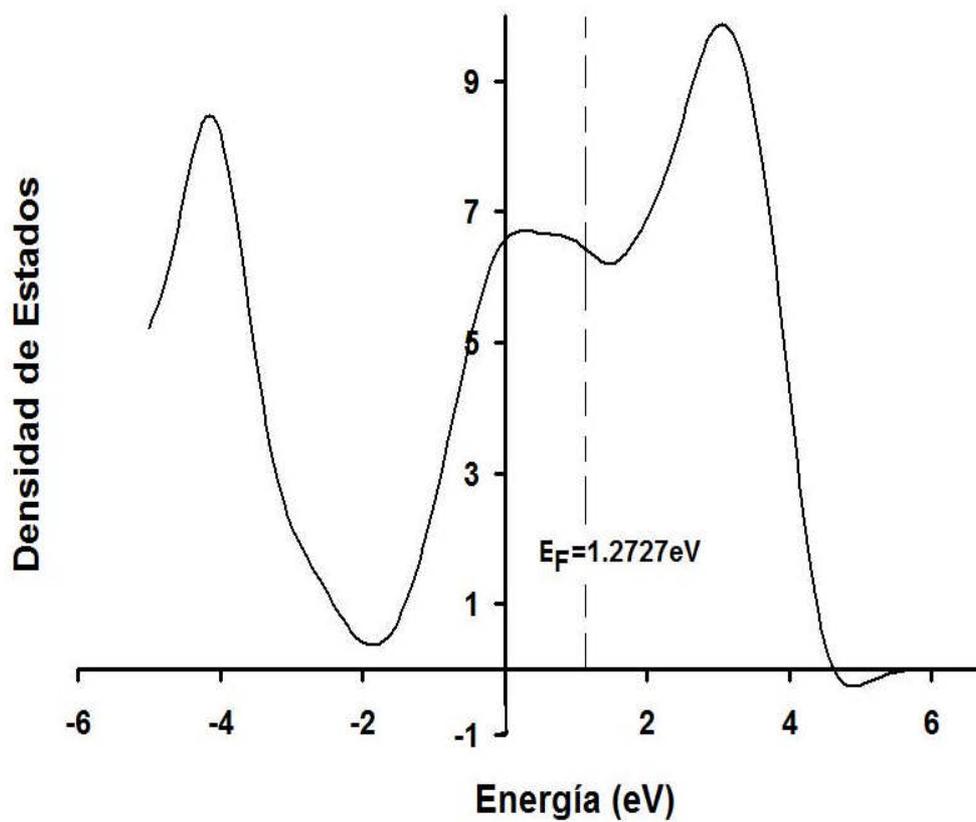


Figura 63.- Densidad de estados en el sistema de  $C_2Ti-H_2SO_4$  (posición arbitraria) el nivel de Fermi está en 1.2727eV.

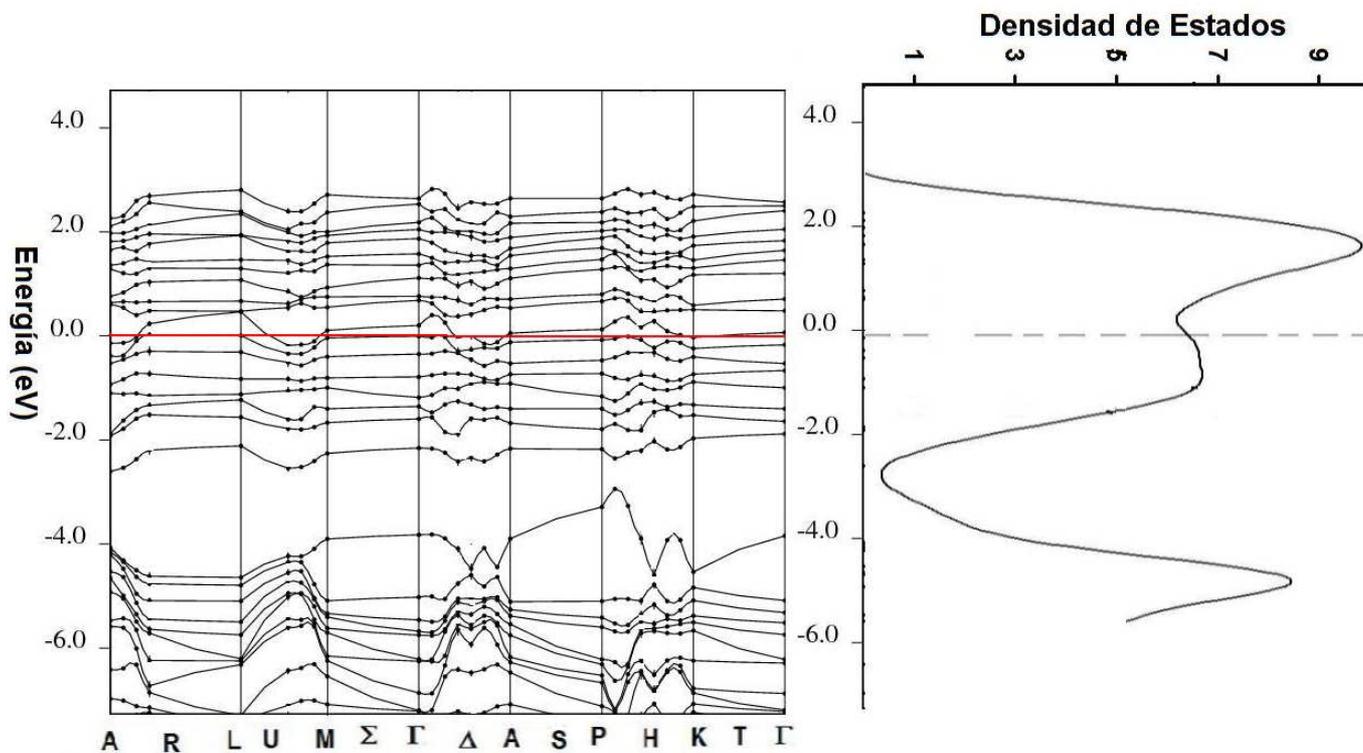


Figura 64.- Estructura de bandas y densidad de estados para el  $C_2Ti-H_2SO_4$  (posición arbitraria).

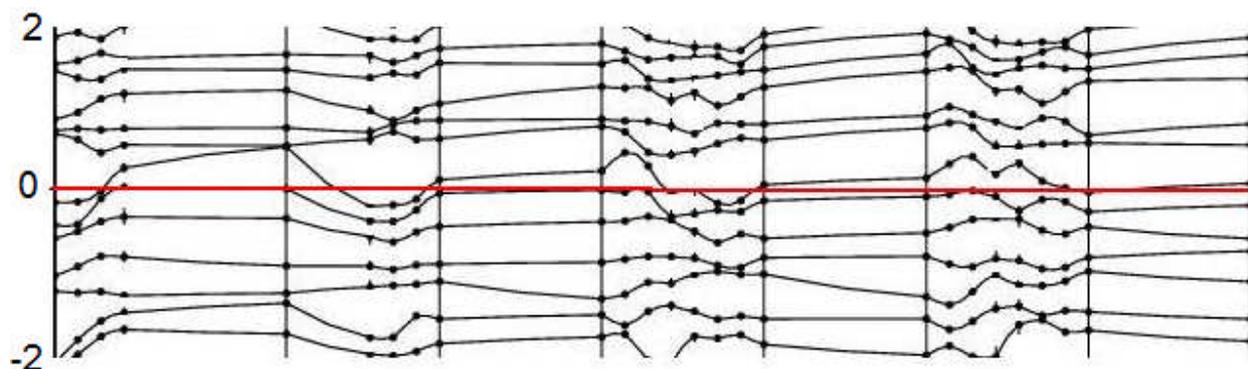


Figura 65.- Zoom de la región de bandas alrededor del nivel de Fermi para el  $C_2Ti-H_2SO_4$  (posición arbitraria).

En el caso de la segunda configuración (b) la molécula se adsorbe y disocia, pero en este caso si se le separan ambos hidrógenos, la energía de adsorción es de  $-1.13\text{eV}$  (véase la figura 66) . Con un análisis de cargas Löwdin, lo anterior se atribuye a que ambos hidrógenos capturan electrones de los titanios y se vuelven negativos, (véase la figura 67).

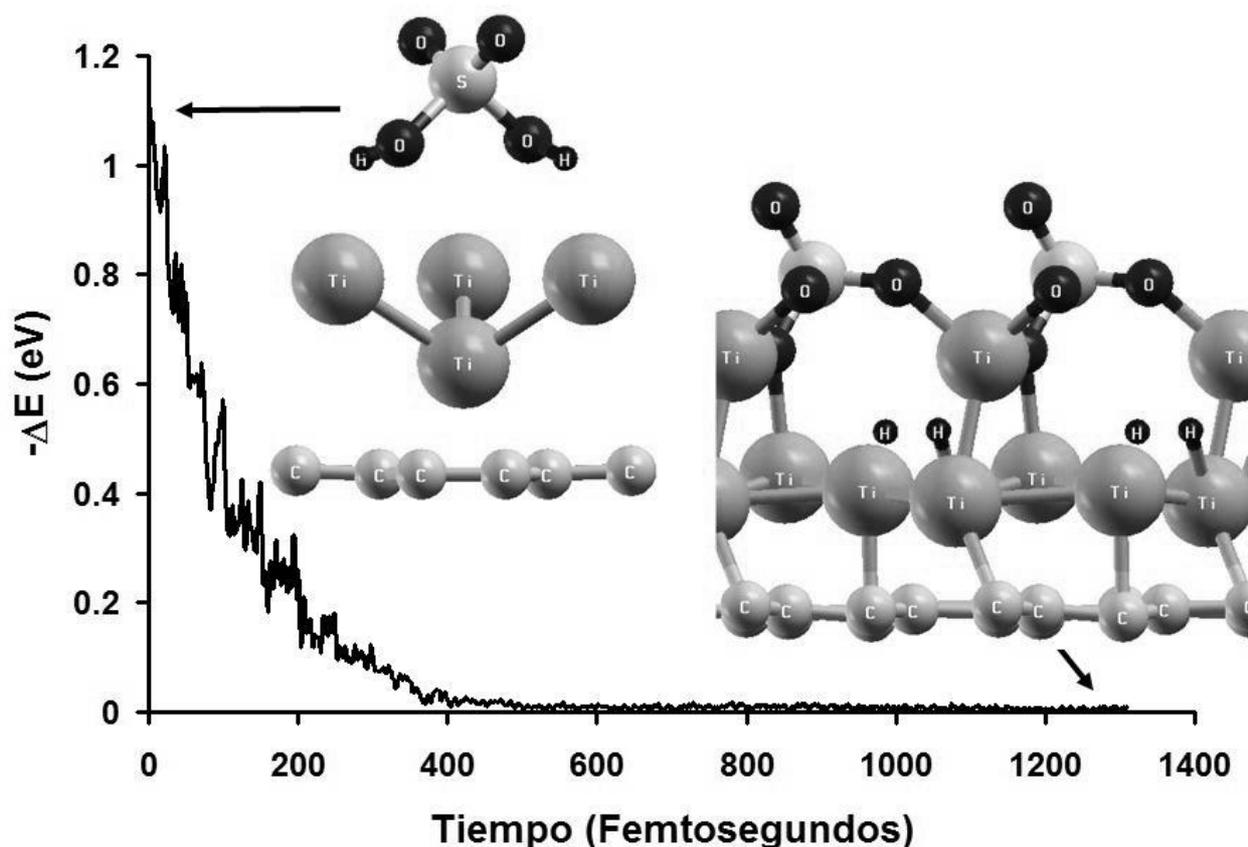


Figura 66.- Configuración inicial y final de la dinámica molecular para la molécula de  $H_2SO_4$  (posición hidrógenos paralelos) en  $C_2Ti$ .



Figura 67.- Diferencia de densidad de carga en el sistema  $C_2Ti-H_2SO_4$  (posición hidrógenos paralelos), la parte clara y oscura corresponden a las isosuperficies  $-0.003$  y  $+0.003$   $e/\text{Å}^3$ .

Con respecto a los átomos de titanio, que antes de la sulfatación tenían carga positiva, la densidad electrónica disminuye. Lo anterior indica que estos átomos tienen, después de la sulfatación, un mayor carácter positivo; característica de los sitios ácidos de Lewis.

El sistema conserva su carácter conductor como puede apreciarse por la densidad de estados (figuras 68, 69 y 70).

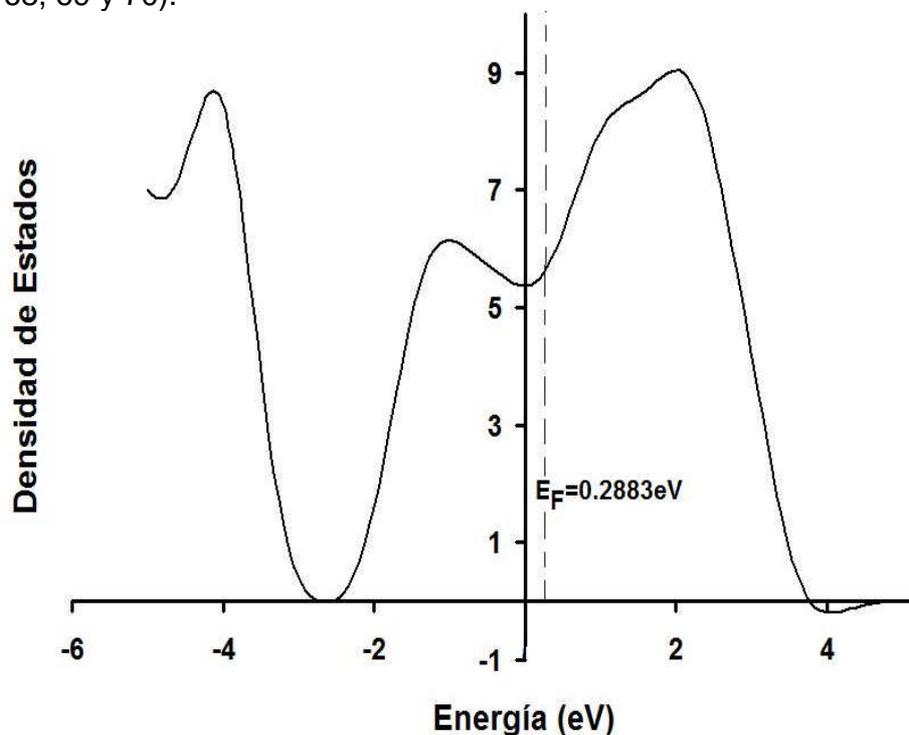


Figura 68.- Densidad de estados en el sistema de  $C_2Ti-H_2SO_4$  (posición hidrógenos paralelos) el nivel de Fermi está en  $0.2883$  eV.

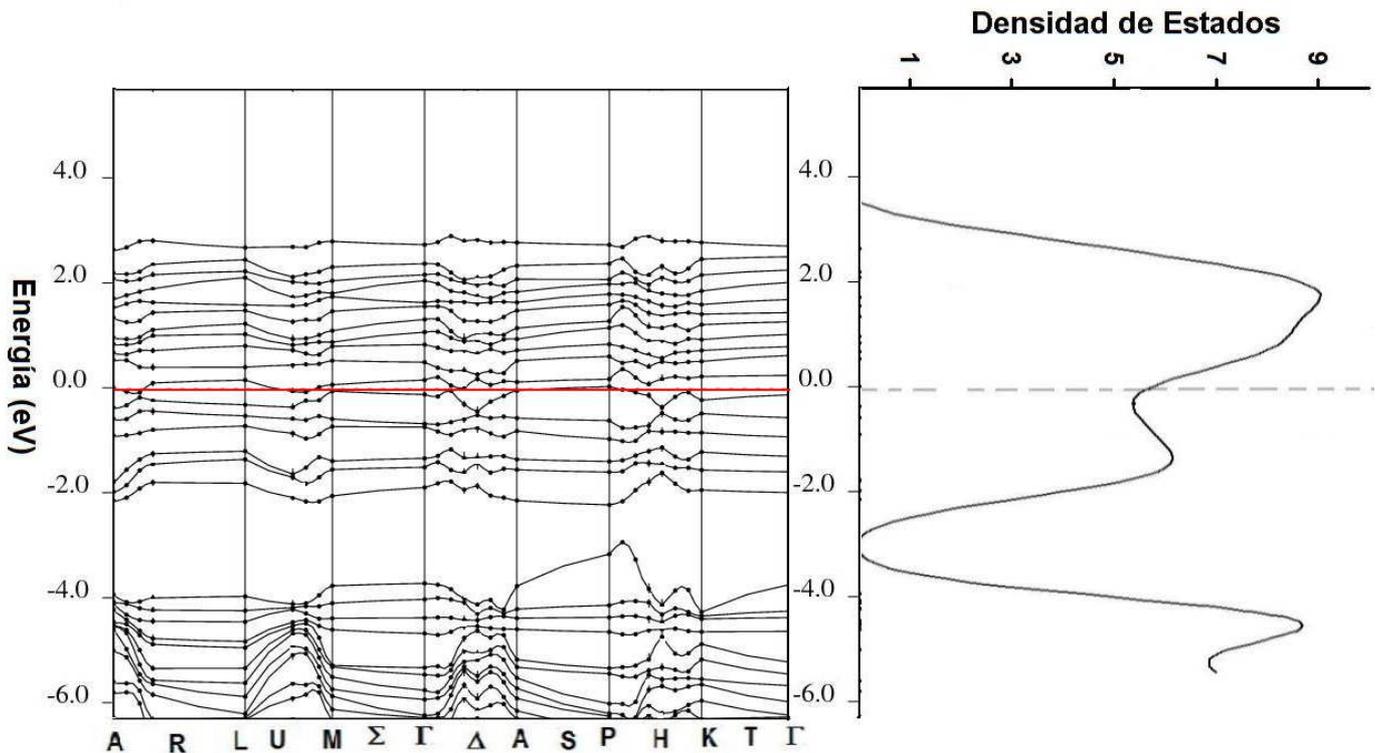


Figura 69.- Estructura de bandas y densidad de estados para el  $C_2Ti-H_2SO_4$  (posición hidrógenos paralelos).

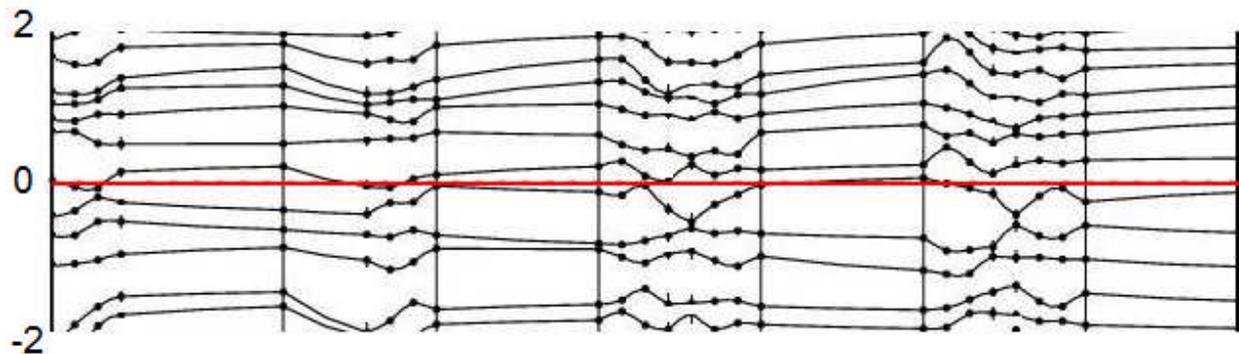


Figura 70.- Zoom de la región de bandas alrededor del nivel de Fermi para el  $C_2Ti-H_2SO_4$  (posición hidrógenos paralelos).

Una diferencia fundamental entre nuestro sistema y los óxidos de titanio tradicionales, es el hecho de que nuestro sistema sigue siendo “conductor” aún después de la adsorción del ácido sulfúrico, lo que abre una nueva gama de posibles aplicaciones tecnológicas.

Si se comparan los resultados obtenidos con los sistemas simples de titanio (sección 6.5) y grafeno (sección 4.2.4), se observa una diferencia fundamental entre aquellos y nuestro sistema  $C_2Ti$ , el sistema  $C_2Ti-H_2SO_4$  es un material con propiedades ácidas pero conductor, a diferencia de los óxidos sulfatados comunes.

## 7.-CONCLUSIONES.

1.- Hemos desarrollado la simulación de un sistema muy estable ( $C_2Ti$ ) con la capacidad de adsorber gran variedad de distintos tipos de moléculas, teniendo una poderosa aplicación al cuidado del medio ambiente, así como de celda para almacenar combustibles.

2.- Demostramos que es posible el recubrimiento continuo de grafeno con titanio sin problemas de segregación de metal, debido a la fuerte interacción del titanio y carbón.

3.- Nuestro sistema tiene la gran ventaja de adsorber moléculas incluso a temperatura ambiente, lo que refleja una mejora significativa con respecto a los materiales basados sólo en el carbón (nanotubos y grafito puros).

4.- Su poder disociativo representa una gran ventaja al transformar moléculas peligrosas en otros compuestos.

5.- La metalicidad del sistema  $C_2Ti$ , después de adsorber moléculas se conserva, incluso al llegar a su saturación.

6.- En el caso del metano, es posible la recuperación de la molécula al calentar a temperaturas accesibles.

7.- La aplicación del sistema como sensor muy sensible de moléculas es factible, ya que le generan cambios medibles en la densidad de estados, incluso moléculas individuales.

8.- A diferencia del titanio puro, en el cual se depende mucho del plano cristalográfico que se use, nuestro sistema mantiene siempre sus propiedades de adsorción y disociación.

9.- En el caso de nuestro sistema, es un material barato, ya que la base es el grafeno.

10.- La transferencia de carga entre las moléculas consideradas y el sistema  $C_2Ti$ , se encontró que es casi independiente del sitio de adsorción, sin embargo depende fuertemente de la posición de la molécula con respecto al titanio.

11.- Nuestros resultados contribuyen a un mejor entendimiento de las propiedades de adsorción de gases en las estructuras de carbón, así como de los elementos catalíticos que contribuyen a la adsorción.

## 8.- APÉNDICES.

### 8.1.- APÉNDICE A: *Las aproximaciones LDA y GGA.*

El problema de la teoría de funcionales de la densidad es que para obtener las energías y densidades del estado fundamental, precisamos conocer el funcional de intercambio y correlación exacto.

La primera aproximación para  $E_{xc}$  fue formulada en los trabajos iniciales de la DFT [61] y consiste en aplicar los resultados de la energía de correlación e intercambio obtenidos para el gas de electrones de densidad constante. La expresión para el funcional de correlación e intercambio es

$$E_{xc}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}(\rho(r))\rho(r)dr$$

Donde  $\varepsilon_{xc}(\rho(r))$  es la energía de correlación e intercambio por electrón por unidad de volumen para un gas de electrones de densidad uniforme e igual a  $\rho$ . A pesar de ser una aproximación muy gruesa teniendo en cuenta las fuertes inhomogeneidades que existen en los sistemas moleculares y fases condensadas, los resultados obtenidos son muy buenos particularmente para estas últimas. Esto se debe a una serie de cancelaciones de errores cuyas causas y alcances se conocen en detalle [147]. Los defectos fundamentales que ocasiona la aplicación de la aproximación LDA son:

1. Favorece a los sistemas más homogéneos.
2. Sobre enlaza a moléculas y sólidos, la energía de atomización molecular y la de cohesión de las fases condensadas son demasiado grandes si se las compara con resultados experimentales.
3. Para sistemas débilmente enlazados (puente hidrógeno, fuerzas de Van der Waals) las distancias de enlace obtenidas son demasiado cortas.
4. Debido a que el funcional de intercambio no cancela la auto interacción del funcional de Hartree para los sistemas cargados negativamente, el error en la energía es grande<sup>22</sup>.

A pesar de estos inconvenientes es normalmente muy difícil mejorar los resultados obtenidos para fases condensadas como los metales masivos. Los resultados de la LDA para estos sistemas son excelentes para los parámetros de red y a pesar de que las energías de cohesión son demasiado grandes, es posible obtener muy buenos resultados para diferencias de energías entre estados de coordinación. A pesar del notable éxito de la LDA en las fases condensadas, para cálculos moleculares es necesario utilizar aproximaciones más sofisticadas como la GGA.

El esquema LDA que se utiliza más comúnmente, y que se ha utilizado en este trabajo, contiene la expresión exacta para la energía de intercambio del gas de electrones deducida por Dirac [148]; mientras que para la correlación se utiliza la parametrización de Perdew y Zunger [64] de los resultados de Monte Carlo cuántico de Ceperley y Alder [149] para el gas homogéneo.

---

<sup>22</sup> La aproximación GGA que se discute a continuación corrige este problema y de hecho existen cálculos de buena calidad de afinidades electrónicas por medio de la DFT véase por ejemplo [150]. En la experiencia del autor, en el cálculo de la afinidad electrónica del H<sub>2</sub>O la aplicación de la DFT con el funcional PW91 proporciona resultados semejantes a los obtenidos mediante CASSCF.

## GGA.

La extensión aparentemente más razonable a la LDA es una expansión en serie truncada del funcional  $E_{xc}$  en términos de los gradientes y las derivadas de orden superior de  $\rho$ , sin embargo, con base en esta aproximación no se han obtenido buenos resultados. La aproximación generalizada de gradientes (GGA) expresa la energía de correlación e intercambio en una forma local en términos de la densidad y su gradiente, no como un desarrollo en serie sino como una expresión que aproxima al funcional exacto. La ventaja de utilizar los esquemas GGA para representar el funcional de correlación e intercambio es que mejora los resultados de las energías de atomización moleculares. La mejora es sustancial, sobre todo en las propiedades energéticas, estructurales y dinámicas del agua y por lo tanto en los sistemas con puentes hidrógenos [150]. A pesar de mejorar las energías de cohesión, los resultados obtenidos para las fases condensadas de los metales de transición parecen empeorar notablemente al aplicar la GGA, los parámetros de red son demasiado grandes y los módulos de compresión tienen errores mucho mayores que los que se tienen con la LDA.

En general, se denomina aproximación generalizada del gradiente (GGA en adelante) a aquella que puede expresar la energía de intercambio y correlación como:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int d^3r f(\rho(r), \nabla\rho(r))$$

Ya que  $f$  es una función arbitraria, existe una gran variedad de GGA's, a diferencia de la LDA.

El error más documentado de la DFT usando las aproximaciones LDA o GGA es la subestimación sistemática del gap. Otro error que resulta es la de la subestimación de la energía de correlación de un sistema. En general, esto no es mayor problema, ya que suele ser bastante menor que la energía de intercambio. Sin embargo, conforme va aumentando la localización de los electrones, más aumenta dicho error. Esto se nota en parte en los metales de transición, y resulta un claro inconveniente a la hora de tratar las tierras raras. Los sistemas clásicos en los que la DFT falla están también relacionados con los efectos de la correlación: los aislantes ferromagnéticos y los superconductores de alta  $T_c$  todavía siguen siendo difíciles de tratar. Un último ejemplo de fallo de las aproximaciones habituales suele ser la interacción de Van der Waals, lo que se debe al carácter no local de la misma.

Los distintos funcionales LDA no son sino distintas parametrizaciones del gas homogéneo de electrones

### ***Energía de Intercambio para el gas de electrones de densidad constante: Slater, $X_\alpha$ (S, XA).***

El precursor de las aproximaciones al intercambio químico moderno fue el popular método  $X_\alpha$  formulado por Slater en 1951 (Slater, 1951 & 1974, para una revisión ver: Johnson 1973 & 1975). Se desarrolló como una aproximación a la solución de las ecuaciones Hartree-Fock, a partir del radio de Wigner-Seitz:

$$r_s = \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \rho^{-1/3}(r)$$

Que es la distancia media entre un par de electrones, dice que el potencial es proporcional a  $1/r_s$  (toma el modelo de una esfera de radio  $r_s$  cargada uniformemente), o lo que es lo mismo, proporcional a  $\rho^{1/3}(r)$  y el intercambio se describe como:

$$E_x[\rho(r)] \approx C_x \int \rho(r) \rho^{1/3}(r) dr$$

Nótese el valor local de dicho intercambio en relación al no local:

$$E_x = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2$$

Si se optimiza  $C_x$ , se obtiene la ecuación del método  $X_\alpha$ :

$$E_{x\alpha}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = -\frac{9}{4} \alpha \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int [\rho^{\frac{4}{3}\uparrow}(r), \rho^{\frac{4}{3}\downarrow}(r)] dr$$

La energía de intercambio viene en función de las densidades de espín y de un parámetro ajustable  $\alpha$ . Este parámetro fue empíricamente optimizado para cada átomo del sistema periódico (ver Slater, 1974, Schwartz, 1972 & 1974) y se encontró un valor óptimo entre 0.7-0.8 para átomos. Para el caso de un gas de electrones homogéneo, su valor es exactamente de  $\frac{2}{3}$  (Gáspár, 1954).

También Dirac [148] dedujo una expresión para la energía de intercambio como:

$$E_x^{Dirac}[\rho] = E_x^{LDA}[\rho] = -C_x \int \rho^{4/3}(r) d^3r,$$

Donde

$$C_x = \left( \frac{3}{4} \right) \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \approx 0.7386$$

### **Energía de correlación para el gas de electrones de densidad constante.**

Para el gas de electrones, el funcional  $E_c[\rho_\alpha, \rho_\beta]$  no se conoce exactamente, aunque, a lo largo de los años, se ha logrado acumular más y más información sobre él (como, por ejemplo, valores límites para altas [151,152] y bajas densidades [153,154]), lo que ha dado lugar a aproximaciones progresivamente más precisas como las de Wigner [62], Gombas [155, 156], Carr y colaboradores [152,154], Tong y Sham [157], Hedin y Lundqvist [63], von Barth y Hedin [158], Janak, Moruzzi y Williams [159], Gunnarsson y Lundqvist [160].

Ceperley y Alder [149] han logrado calcular valores muy precisos de la energía total de un gas de electrones para varias densidades y polarizaciones de espín, utilizando el método de *Quantum Monte Carlo*. De estas energías totales, por sustracción de la energía cinética  $T_s[\rho_\alpha, \rho_\beta]$  y de intercambio  $E_x[\rho_\alpha, \rho_\beta]$ , es posible obtener valores tabulados de la energía de correlación. La interpolación de estas tablas con expresiones que cumplan las condiciones límites para alta y baja densidad ha dado lugar a las expresiones más exactas disponibles en la actualidad para la energía de correlación de un gas de electrones uniforme: el funcional de Vosko, Wilk y Nusair [161] por una parte, y el funcional de Perdew y Zunger [64] por otra.

### **El Funcional de Perdew y Zunger.**

Perdew y Zunger [64] también emplearon los datos de Ceperley y Alder [149] para obtener la energía de correlación de un gas de electrones mediante un ajuste de estos datos a una expresión que cumpliera las condiciones límites para altas y bajas densidades. Para ello emplearon las funciones  $\varepsilon_C^P(r_s)$  y  $\varepsilon_C^F(r_s)$ , ambas definidas como:

Para  $r_s \geq 1$ ,

$$\frac{\gamma}{1 + \beta_1 \sqrt{r_s} + \beta_2 r_s}$$

Para  $r_s < 1$ ,

$$A \ln r_s + B + C r_s \ln r_s + D r_s$$

Cada función  $\varepsilon_C^P(r_s)$  y  $\varepsilon_C^F(r_s)$  viene determinada por un conjunto diferente de parámetros, como se especifica en la tabla 9. La elección de los parámetros es tal que cada función y su primera derivada son continuas para  $r_s = 1$ .

|                        | $\gamma$ | $\beta_1$ | $\beta_2$ | A       | B       | C      | D       |
|------------------------|----------|-----------|-----------|---------|---------|--------|---------|
| $\varepsilon_C^P(r_s)$ | -0.1423  | 1.0529    | 0.3334    | 0.0311  | -0.048  | 0.0020 | -0.0116 |
| $\varepsilon_C^F(r_s)$ | -0.0843  | 1.3981    | 0.2611    | 0.01555 | -0.0269 | 0.0007 | -0.0048 |

*Tabla 9.- Parámetros para las funciones  $\varepsilon_C^P$  y  $\varepsilon_C^F$  que representan respectivamente las energías de correlación por electrón para los casos paramagnético y ferromagnético. El resultado obtenido con estos parámetros está en unidades atómicas.*

Utilizando las funciones  $\varepsilon_C^P(r_s)$  y  $\varepsilon_C^F(r_s)$ , Perdew y Zunger aproximaron la energía de correlación por electrón de un gas de electrones con densidades de espín  $\rho_\alpha$  y  $\rho_\beta$  como

$$\varepsilon_C^{PZ}(\rho_\alpha, \rho_\beta) = \varepsilon_C^P(r_s) + [\varepsilon_C^F(x) - \varepsilon_C^P(x)]f(\xi)$$

Donde

$$\xi = \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho_\alpha + \rho_\beta}; \quad f(\xi) = \frac{(1+\xi)^{4/3} + (1-\xi)^{4/3} - 2}{2(2^{1/3} - 1)}; \quad r_s = \frac{1}{a_0} \left( \frac{3}{4\pi(\rho_\alpha + \rho_\beta)} \right)^{1/3}$$

Siendo  $a_0$  el radio de Bohr. Perdew y Zunger reconocieron que esta interpolación, para polarizaciones de espín intermedias, es menos realista que la utilizada por Vosko, Wilk y Nusair. A pesar de esto, la diferencia entre ambas interpolaciones nunca es mayor que un 1.3 %.

Con esta última expresión, el funcional local del gas de electrones de Perdew y Zunger queda como:

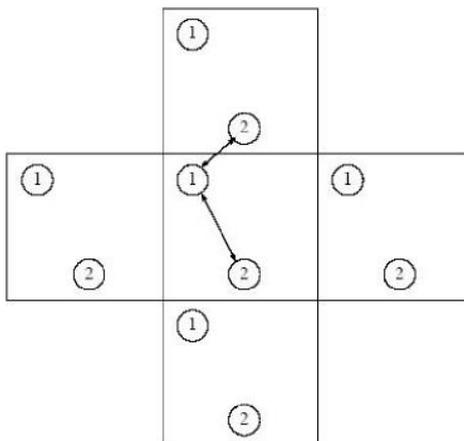
$$E_C^{PZ}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(r) \varepsilon_C^{PZ}(\rho_\alpha, \rho_\beta) dr$$

## 8.2.- APÉNDICE B: *Condiciones a la frontera para los átomos en la celda simulada.*

En primer lugar tenemos que fijar las condiciones de contorno, esto es: ¿cuáles son (y cómo se comportan) los límites de nuestro sistema físico? Nótese que hemos de contestar esta pregunta antes de establecer las condiciones iniciales, ya que hemos de saber dónde podemos colocar partículas antes de situarlas en el tiempo inicial.

¿Qué condiciones de contorno podemos establecer?

Un sistema que es limitado pero libre de paredes físicas puede ser construido recurriendo a condiciones de frontera periódicas, mostradas esquemáticamente en la figura siguiente:



La introducción de fronteras periódicas es equivalente a considerar un arreglo infinito de copias idénticas del sistema que llenan el espacio de simulación.

El punto clave de la situación es que ahora no se puede considerar que cada partícula interactúe sólo con el resto de partículas de su celda, sino que también puede interactuar con partículas del resto de las celdas. De esta manera no sólo hemos eliminado virtualmente todos los efectos de superficie de nuestro sistema, sino que incluso la posición de los límites de las celdas ya no tiene ningún efecto en su comportamiento.

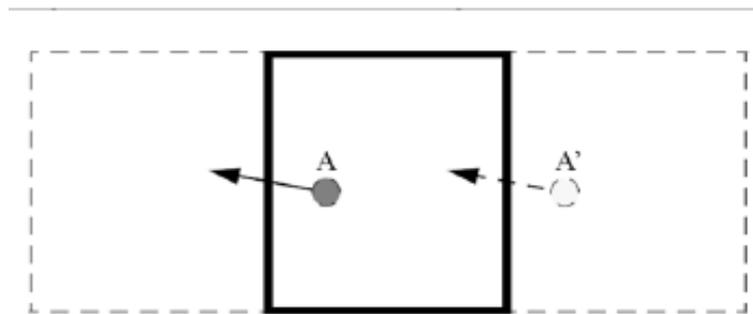
Aparentemente, el número de parejas en interacción aumenta enormemente como consecuencia de las condiciones periódicas de contorno. En la práctica, esto no es así debido a que los potenciales estudiados suelen ser de corto alcance, de manera que partículas separadas una distancia mayor que el alcance  $r_c$  ("cut-off") del potencial no interactúan entre sí. Es aquí donde aparece el llamado criterio de la mínima imagen: si el tamaño de la celda se ha escogido convenientemente, suficientemente grande como para que  $S > 2r_c$ , ( $S$  es el tamaño de la celda), entonces cada partícula puede interactuar con a lo sumo una partícula de cada una del resto de familias de partículas presentes en el sistema periódico. Entonces, basta tener en cuenta estas interacciones, y se puede prescindir del resto de imágenes de las partículas.

Hay dos consecuencias de esta periodicidad. La primera es que un átomo que deja la región de simulación a través de una cara particular inmediatamente entra en la región a través de la cara opuesta. La segunda es que los átomos que están dentro de la distancia  $r_c$  de un borde interactúan con átomos en una copia adyacente del sistema, o con átomos cerca del borde opuesto. El efecto de las fronteras periódicas tiene que ser considerado tanto en la integración de las ecuaciones de movimiento como en el cálculo de las interacciones. Después de cada paso de

integración tienen que examinarse las coordenadas, y si se encuentra que un átomo se ha movido fuera de la región sus coordenadas tienen que ser ajustadas para meterlo dentro otra vez. Si, por ejemplo, la coordenada  $x$  debe estar entre  $-S_{x/2}$  y  $S_{x/2}$ , donde  $S_x$  es el tamaño de la región en la dirección  $x$ , las pruebas son: si  $r_{xi} \geq S_{x/2}$  entonces se reemplaza  $r_{xi}$  por  $r_{xi} - S_x$ , y si  $r_{xi} \leq -S_{x/2}$  entonces se reemplaza por  $r_{xi} + S_x$ . El efecto de la periodicidad en el cálculo de la interacción aparece en determinar las componentes de la distancia  $r(\equiv r_{ij})$  entre pares de átomos. Si  $|r_x| > S_{x/2}$ , entonces se reemplaza  $r_x$  por  $r_x - S_x$  si  $r_x > 0$ , o por  $r_x + S_x$  si  $r_x < 0$ .

En conclusión los requisitos necesarios para tener condiciones periódicas a la frontera son:

- 1.-Un átomo que pase a través de la frontera de la celda debería regresar al otro lado.

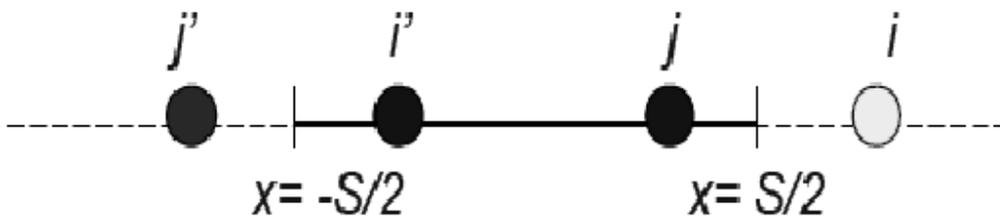


Algoritmo de la condición en 1D:

si hay periodicidad en  $x$  entonces:

si  $x$  es menor que  $-S/2$  entonces  $x = x + S$

si  $x$  es mayor ó igual que  $S/2$  entonces  $x = x - S$



2.-Cuando las distancias entre átomos son calculadas, la periodicidad en las fronteras tiene que ser tomada en cuenta.

Aplicación de la segunda condición (distancia entre átomos):

Aquí tenemos una celda simulada con átomos  $i$ ,  $j$ ,  $k$  y  $l$ . Debido a las condiciones a la frontera periódicas ellos tienen imágenes en  $j'$ ,  $k'$  y  $l'$ . Si queremos medir la distancia entre el átomo  $i$  y el  $j$ , ¿Cuál distancia deberíamos usar? Si  $r_{cutoff} > S/2$ , entonces el átomo  $i$  debería interactuar tanto con el átomo  $j$  como con el  $j'$ . Para prevenir dobles interacciones "sin sentido físico" se debe tener que  $r_{cutoff} < S/2$ .

Entonces la distancia entre  $i$  y  $j$  usada debe ser  $r_{ij}'$

Algoritmo de la condición en 1D

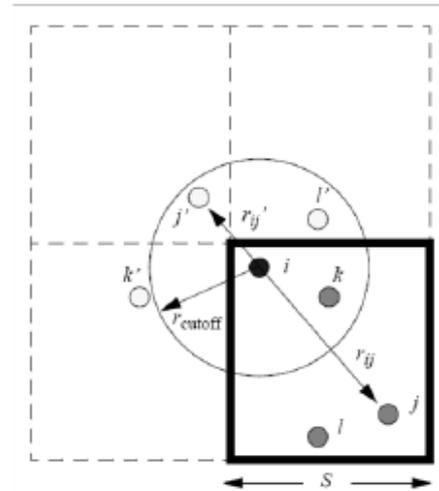
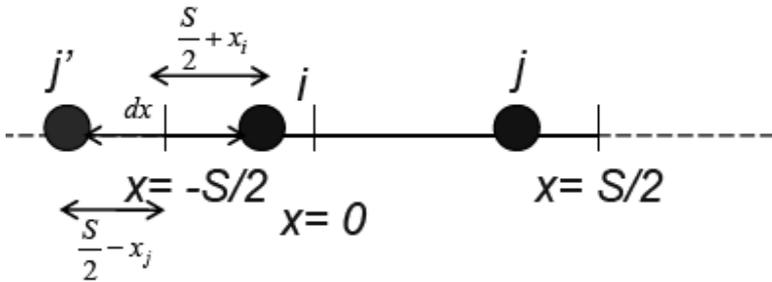
Si hay periodicidad en x entonces:

Si dx es mayor que S/2 entonces  $dx = dx - S$

Si dx es menor o igual  $-S/2$  entonces  $dx = dx + S$

Con  $dx = x_j - x_i$

$$x_j - x_i \Rightarrow x_{j'} - x_i = -\left[\left(\frac{S}{2} - x_j\right) + \left(\frac{S}{2} + x_i\right)\right] = x_j - x_i - S$$



La especificación de las condiciones iniciales para la posición y la velocidad de cada partícula pueden realizarse en una variedad de formas, dependiendo de las características del sistema a simular. En el caso de sólidos perfectos es costumbre poner las partículas inicialmente en sus posiciones de equilibrio en la red, tomando como caja de simulación un múltiplo de la celda unitaria en cada una de las direcciones x, y, z. Si se trata de un sólido con defectos en la red cristalina, por ejemplo un borde de grano, entonces las partículas se ponen inicialmente en posiciones que se suponen cercanas al equilibrio y se ocupa alguna técnica de minimización, por ejemplo, el método del descenso más rápido, simulated annealing, quenching molecular dynamics u otro, para minimizar la energía del sistema, que al inicio de la simulación (a temperatura  $T = 0$  K) corresponde a la energía de cohesión.

Las velocidades iniciales se especifican generalmente asignándoles a cada partícula una velocidad escogida al azar de una distribución de Maxwell-Boltzmann. Estas velocidades iniciales pueden ser escaladas para obtener la temperatura deseada. El momentum lineal y angular del sistema se iguala a cero.

Para el caso de sistemas líquidos y amorfos (vidrios) se puede proceder de forma similar. Calentando gradualmente, es decir, escalando las velocidades de los átomos, y variando las dimensiones de la caja de simulación obtenemos la temperatura y densidad deseada.

### 8.3.- APÉNDICE C: *Funciones de base.*

#### 1.- *Funciones de tipo Slater:* $r^{n-1}e^{-\alpha r}$

Donde  $\alpha$  es un parámetro que se puede determinar bien por las reglas de Slater, bien de forma variacional. Estas funciones presentan una convergencia muy rápida, pero tienen la desventaja de que no son ortogonales.

#### 2.- *Funciones de tipo Gaussianas:* $r^l e^{-\alpha r^2}$

Aquí el parámetro  $\alpha$  se determina variacionalmente. Estas funciones si son ortogonales, pero no son de tan rápida convergencia como lo son las de Slater. Presentan sin embargo unas características que hacen que su uso sea más simple y ventajoso a la hora de efectuar integrales multicéntricas.

#### 3.- *Funciones tipo Ondas Planas:* $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$

Éstas son completamente deslocalizadas y pueden no ser asociadas a átomos individuales. Son las eigenfunciones correctas para electrones libres y como tal, pueden ser consideradas como buenas funciones base para estudiar metales. Tienen dos ventajas: la primera, es que es muy fácil calcular todos los elementos de matriz (usando la técnica de la transformada rápida de Fourier) y segundo, el tamaño del conjunto base puede ser incrementado sistemáticamente en una forma muy simple. La principal desventaja es que es un conjunto base que fácilmente se convierte en muy grande, lo que dificulta la interpretación en los enlaces.

#### **8.4.- APÉNDICE D: Aproximación del Pseudopotencial. Uso de Pseudopotenciales.**

El formalismo de la DFT nos proporciona un marco teórico adecuado para el cálculo de la energía total electrónica. Sin embargo, el número de grados de libertad asociados a este problema de minimización se incrementa enormemente con el número de electrones.

Al estudiar el enlace químico habitualmente se distinguen dos grupos de electrones; aquellos cuyos orbitales están próximos al núcleo atómico reciben el nombre de electrones de core o internos, y junto con él constituyen el llamado core, mientras que los electrones de valencia corresponden a los orbitales más extendidos. Esta distinción se debe a que es posible obtener con una aproximación muy buena las propiedades de los enlaces considerando que en ellos sólo intervienen los electrones de valencia.

La aproximación del pseudopotencial se fundamenta en esta experiencia, y en la aproximación del ión rígido (frozen core), que consiste en suponer que los orbitales del core permanecen invariables al modificar el potencial externo, siendo sólo los orbitales de valencia los que se adaptan al entorno. Para ello, esta aproximación sustituye el potencial de interacción núcleo-electrón por un nuevo potencial denominado pseudopotencial que actúa en dos niveles distintos:

1.- Primero agrupa los electrones de core y el núcleo en una sola entidad, el core, de forma que se elimina el tratamiento explícito de estos electrones, y sólo hay que considerar la interacción del core con los orbitales de valencia, que son los que debemos calcular.

2.- Por otra parte, los orbitales de valencia presentan grandes oscilaciones en las proximidades del núcleo, debido a la ortogonalidad que han de mantener con los orbitales de core, y al eliminar estos últimos, las oscilaciones ya no son necesarias, por lo que se sustituyen los orbitales de valencia por unas pseudofunciones que se comportan igual que ellos a partir de una cierta distancia del núcleo denominada radio de corte,  $r_c$ , lo que permite reproducir el enlace, y en el interior (para  $r < r_c$ ) se comportan de manera suave, sin oscilaciones.

Este pseudopotencial se genera para cada tipo de átomo de forma que reproduce los autovalores de Kohn-Sham para los electrones de valencia en el átomo aislado, y permite obtener con una aproximación tan buena como deseemos la energía electrónica del sistema (dentro de la aproximación LDA), pero una vez generado se puede utilizar para estudiar cualquier tipo de estructura o compuesto químico (lo que se debe a una propiedad llamada transferibilidad, como veremos más adelante).

#### ***Propiedades de un Pseudopotencial.***

Los pseudopotenciales se generan imponiendo una serie de restricciones que aseguran la validez de la aproximación. En este apartado vamos a describir cuáles son esas características que debe cumplir un buen pseudopotencial, introduciendo y definiendo algunos conceptos importantes, y explicaremos en el siguiente apartado cómo se reflejan dichas propiedades en su generación.

El pseudopotencial se utiliza como hemos indicado para reducir los grados de libertad electrónicos, tratando solamente los electrones de valencia en las ecuaciones de Kohn-Sham, por lo que la primera propiedad que ha de verificar es que las pseudofunciones de onda de Kohn-Sham resultantes han de reproducir a los orbitales que se obtendrían para los electrones de valencia en el caso de no usar la aproximación, cálculo que se conoce como all electron, a partir de un cierto radio de corte,  $r_c$ , definido arbitrariamente. Esto garantiza que la densidad electrónica

de valencia esté bien descrita, lo que hace que en cálculos de moléculas o estructuras más complejas los enlaces puedan obtenerse con bastante precisión. Esto se debe a que son las "colas" de las funciones de onda de los electrones de valencia las que se solapan para producir el enlace químico. Por tanto el pseudopotencial debe describir de forma precisa los electrones de valencia, y reproducir la densidad electrónica de valencia con exactitud a partir de  $r_c$ . Parece natural que funciones de onda con distinto momento angular tengan asociado un valor de  $r_c$  diferente, por lo que resulta conveniente utilizar un pseudopotencial no local, que sea diferente para cada valor del momento angular, del mismo modo podemos definir unos radios de corte diferentes para las distintas pseudofunciones de onda,  $r_{cl}$ .

La elección de estos radios de corte es un factor importante en la generación del pseudopotencial, pues constituye el resultado de un compromiso entre la transferibilidad y el costo computacional. El pseudopotencial ha de ser transferible, esto es, ha de poder usarse en diferentes entornos o ambientes: sólidos de distinto índice de coordinación, líquidos, moléculas de diferentes compuestos, pero también queremos que las pseudofunciones que genere se desarrollen en ondas planas con una base del menor tamaño posible, y todo esto lo controla  $r_c$ , cuanto menor valor tenga más transferible será, pero también será mayor el costo computacional.

También debe reproducir las propiedades de dispersión del átomo, para lo cual se tiene que dar la conservación de la norma, esto es, que la carga encerrada en  $r_{cl}$  sea la misma para los orbitales all electron que para las pseudofunciones de onda:

$$\int_0^{r_{cl}} |R_l^{ps}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_{cl}} |R_l^{ae}(r)|^2 r^2 dr$$

Donde el superíndice "ps" nombra a la pseudofunción de onda y "ae" es la abreviatura de all electron (R sería su parte radial).

Las pseudofunciones de onda deben ser poco oscilantes o suaves, con el fin de que su desarrollo en una base adecuada sea rápidamente convergente, y para ello una característica esencial del pseudopotencial consiste en que las funciones que genere no presenten nodos, esto es, puntos en que la parte radial sea cero. De esta forma evitamos las oscilaciones que incrementarían el número de elementos de la base necesario para describirlas correctamente.

También el pseudopotencial se tiende a construir de forma que resulte una función suave para que los elementos de matriz asociados sean fáciles de calcular en el espacio de Fourier.

Podemos resumir todas las propiedades que hemos mencionado en los siguientes puntos:

1.- Las pseudofunciones de onda y las funciones all electron han de ser iguales a partir de una distancia del núcleo denominada radio de corte, que puede tomar un valor diferente para los orbitales de distinto momento angular.

2.- El pseudopotencial ha de reproducir los autovalores de Kohn-Sham obtenidos mediante el potencial real para los electrones de valencia.

3.- Ha de ser transferible y reproducir las propiedades de dispersión del átomo, lo que se consigue imponiendo la conservación de la norma.

4.- Las pseudofunciones de onda no deben presentar nodos y han de comportarse suavemente.

5.- El pseudopotencial debe ser una función suave.

6.- El pseudopotencial puede escogerse no local, esto es, que se comporte de distinto modo para las diferentes componentes del momento angular.

En el siguiente apartado veremos a grandes rasgos cómo podemos obtener y probar algunas de estas propiedades, y la forma de construir un pseudopotencial.

## Construcción del Pseudopotencial

Existen diversas maneras de construir un pseudopotencial [75, 73, 74, 71], en nuestro caso hemos utilizado el programa FHI98PP<sup>23</sup> [162] y los algoritmos desarrollados por Troullier y Martins [74] y Hamann, Schluter y Chiang [71], pero básicamente la generación del pseudopotencial sigue un esquema independiente del método utilizado:

a) Partimos de una configuración electrónica de valencia del átomo cuyo pseudopotencial queremos generar, que no tiene porque coincidir con la del estado fundamental. Junto con esta configuración introducimos los radios de corte asociados a los orbitales de valencia, a partir de los cuales queremos que las pseudofunciones de onda generadas coincidan con las funciones all electron.

b) Estas pseudofunciones se generan entonces empalmando las funciones de onda en  $r_{cl}$  con una función parametrizada suave definida entre 0 y  $r_{cl}$  de manera que coincidan hasta al menos la derivada primera en  $r_{cl}$ <sup>24</sup>. La elección de esta función es propia de cada algoritmo, y es fundamentalmente en lo que se diferencian.

c) Hemos visto que para que se reproduzcan las propiedades de dispersión es necesario utilizar pseudopotenciales que conserven la norma, por lo que ésta será una ligadura a imponer sobre la función de empalme.

d) Para obtener el pseudopotencial se resuelve la ecuación de Schrödinger invirtiéndola y haciendo que los autovalores reales coincidan con los del hamiltoniano construido con el pseudopotencial. En este punto hemos de incluir la posibilidad de recurrir a un tratamiento relativista, para lo cual hay que sustituir la ecuación de Schrödinger por la de Dirac, resolviéndose ambas de forma autoconsistente.

$$\varepsilon = \frac{h\Psi(r)}{\Psi(r)} ; \quad h = -\frac{1}{2m}\nabla^2 + V_{ion}(r) + V_{hxc}(r, n); \quad h^{ps} = -\frac{1}{2m}\nabla^2 + V_{ion}^{ps}(r); \quad \varepsilon^{ps} = \frac{h^{ps}\Psi^{ps}(r)}{\Psi^{ps}(r)}$$

e) Normalmente se utilizan potenciales no locales, esto es, dependientes de  $l$ , pero generalmente se elige una componente local, que es la de mayor peso, y se construyen las demás añadiendo un término, esto es

$$V_{ion}^{ps}(r) = V_{local}(r) + \sum_{lm} \Delta V_l(r) |l, m\rangle \langle l, m|$$

$$\Delta V_l(r) = V_{ion,l}(r) - V_{local}(r)$$

Donde el segundo término del segundo miembro nos indica la dependencia angular.

El uso del desarrollo de Kleinman-Bylander<sup>25</sup> [163] permite reducir el costo computacional de un tratamiento con ondas planas en el espacio recíproco a cambio de introducir un pseudopotencial no local también en la parte radial.

$$\Delta V_{l,no-local}^{KB}(r) = \frac{|\Delta V_l(r)\Psi_l^{ps}(r)\rangle \langle \Psi_l^{ps}(r)\Delta V_l(r)|}{\langle \Psi_l^{ps}(r)|\Delta V_l(r)|\Psi_l^{ps}(r)\rangle}$$

Esta forma tiene el inconveniente de presentar a veces estados fantasma [164], esto es, estados ficticios que surgen debido a la no localidad de la parte radial, pero en los pseudopotenciales empleados hemos verificado la inexistencia de dichos estados.

<sup>23</sup> Este programa fue desarrollado por Martin Fuchs en el Instituto Max Planck de Berlín. El programa implementa una gran cantidad de "recetas" y un conjunto muy completo de herramientas para comprobar la transferibilidad de los pseudopotenciales construidos.

<sup>24</sup> Existen trabajos [165, 166] donde se expone la introducción de derivadas de mayor orden para aumentar la transferibilidad.

<sup>25</sup> La ventaja de este desarrollo radica en que no es necesario mantener en memoria la matriz del hamiltoniano.

f) El pseudopotencial, una vez generado, adquiere el papel de protagonista, pudiendo deshacernos de las pseudofunciones de onda, pues se pueden recuperar a partir de él. Como queremos que sea transferible, esto es, que pueda importarse a otras configuraciones, debemos eliminar la información sobre los electrones de valencia para quedarnos con la parte iónica que no varía al cambiar el entorno según nuestra aproximación; este proceso se denomina unscreening, y consiste en restar las contribuciones de Hartree de intercambio y correlación debidas a estos electrones:

$$V^{ps} = V_{ion}^{ps} - [V_H(r, n_v^{ps}) + V_{xc}(r, n_v^{ps})]$$

Donde  $n_v^{ps}$  es la densidad de carga debida a los pseudoorbitales de valencia.

g) A veces es conveniente introducir correcciones de core [167] sobre todo en sistemas dependientes del espín y en aquellos en los que existen orbitales extendidos incluidos en el core pero que contribuyen de forma apreciable en la formación del enlace. Estas correcciones afectan al término de intercambio y correlación en el proceso de unscreening.

h) Para comprobar la transferibilidad generalmente se recurre a dos métodos complementarios, que son el estudio de la derivada logarítmica de las pseudofunciones de onda respecto de la energía (que está relacionada con la condición de conservación de la norma) y el análisis de una serie de tests de configuraciones de valencia distintas y la comparación de los resultados all electron con los obtenidos mediante el uso del pseudopotencial.

De esta forma concluimos este pequeño bosquejo de la generación de los pseudopotenciales, recomendando la lectura de las referencias indicadas para un tratamiento más exhaustivo de los conceptos presentados en esta sección. Un texto especialmente apropiado para la ampliación de estos conceptos lo constituye la referencia [168].

### ***Estudios de convergencia.***

Los pseudopotenciales se generan estableciendo un equilibrio entre la transferibilidad y la eficiencia computacional en una base de ondas planas. Cuanto menor es el radio de corte, mayor es la transferibilidad, pero también se necesitan más ondas planas para describirlo. Este equilibrio se desplaza en un sentido u otro según sea el objetivo para el cual se pretende diseñar.

En nuestro caso el criterio de convergencia tomado consiste en que los pseudopotenciales obtenidos han de diferir del cálculo all electron en torno a 1mRy para un conjunto de configuraciones electrónicas con diferentes estados de carga (positivos y negativos) que describan correctamente todos los posibles entornos en los que el átomo se puede encontrar en las diferentes estructuras cristalinas.

La transferibilidad se comprueba mediante estos tests así como con el estudio de la derivada logarítmica de las pseudofunciones de onda respecto de la posición en un punto exterior al radio de corte de mayor valor.

$$\frac{1}{R_l^{ps}(r, \epsilon)} \frac{\delta R_l^{ps}(r, \epsilon)}{\delta r} \Big|_{r=r_0} = \frac{1}{R_l^{ae}(r, \epsilon)} \frac{\delta R_l^{ae}(r, \epsilon)}{\delta r} \Big|_{r=r_0} \quad r_0 > r_{cl} \quad \forall l$$

Esto permite asegurar la conservación de la norma [78] y mantener las propiedades de dispersión del átomo.

### ***Pseudopotenciales usados en esta tesis***

Se usaron pseudopotenciales de norma conservada de tipo Troullier–Martins<sup>26</sup> [74], en la forma completamente separable de Kleinman–Bylander [163]. Tomamos como estados electrónicos de valencia para el Hidrógeno:  $1s$ ; para el Carbón:  $[\text{He}]2s^2 2p^2$ ; para el Oxígeno:  $[\text{He}]2s^2 2p^4$ ; para el Titanio:  $[\text{Ar}]3d^2 4s^2$  y para el Azufre:  $[\text{Ne}]3s^2 3p^4$ .

Usamos los siguientes valores, en angstroms, para los radios de corte de los pseudopotenciales:

Para el Hidrógeno con LDA  $r_s=0.423$ , con el pseudopotencial  $s$  como la componente local.

Para el Carbón con LDA:  $r_s=0.794$  y  $r_p=0.815$  con el pseudopotencial  $s$  como la componente local.

Para el Oxígeno con LDA:  $r_s=r_p=0.661$ , con el pseudopotencial  $s$  como la componente local.

Para el Titanio con LDA:  $r_s=0.807$ ,  $r_p=0.750$ ,  $r_d=1.257$ , con el pseudopotencial  $p$  como la componente local.

Para el Azufre con LDA:  $r_s=0.522$ ,  $r_p=1.27$ , con el pseudopotencial  $p$  como la componente local.

---

<sup>26</sup> En este pseudopotencial se propone que los valores de los coeficientes de la expansión del polinomio de sexto orden deben ser determinados por la conservación de la carga dentro del radio de corte ( $r_{\text{cutoff}}$ ) y por la continuidad en la pseudofunción de onda y sus dos derivadas en el radio de corte.

## 8.5.- APÉNDICE E:

**Algoritmo de Verlet para resolver numéricamente**  $m \frac{d^2 r(t)}{dt^2} = F(t)$ .

La idea es ir directamente de la segunda derivada a la función misma sin tener que usar derivadas de primer orden.

Si expandimos en serie de Taylor las expresiones:

$$r(t+h) = r(t) + h \frac{dr(t)}{dt} + \frac{h^2}{2} \frac{d^2 r(t)}{dt^2} + \frac{h^3}{6} \frac{d^3 r(t)}{dt^3} + O(h^4)$$

$$r(t-h) = r(t) - h \frac{dr(t)}{dt} + \frac{h^2}{2} \frac{d^2 r(t)}{dt^2} - \frac{h^3}{6} \frac{d^3 r(t)}{dt^3} + O(h^4)$$

Sumando las dos expresiones anteriores se obtiene el algoritmo de Verlet:

$$r(t+h) + r(t-h) = 2r(t) + h^2 \frac{d^2 r(t)}{dt^2} + O(h^4)$$

Así el error que se obtiene es de cuarto orden  $h^4$ .

El paso de tiempo  $h$  es el parámetro más crítico en la simulación de Dinámica Molecular. Se debe estar seguro que los pasos de tiempo que se están tomando son lo bastante pequeños basados en la forma de la variación de la fuerza con el tiempo. Así:

$$a(t) = -\left(\frac{1}{m}\right) \nabla V(r(t))$$

$$r(t+h) + r(t-h) = 2r(t) + h^2 \frac{d^2 r(t)}{dt^2} + O(h^4)$$

En cada paso de tiempo se calcula la fuerza, permitiendo que el sistema evolucione.

Además, se puede encontrar por diferencias finitas que la velocidad en cada instante de tiempo está dada como sigue:

$$v(t) = \frac{r(t+\Delta t) - r(t-\Delta t)}{2\Delta t}$$

Una de las grandes ventajas de este método es que es reversible en el tiempo, a diferencia de otros algoritmos de integración.

Cabe decir que el máximo paso de tiempo de integración en Dinámica Molecular es definido por el más rápido movimiento en el sistema. Las frecuencias vibracionales (desplazamientos moleculares) en un sistema molecular son de alrededor de  $3000\text{cm}^{-1}$ , las cuales corresponden a periodos de aproximadamente 10 femtosegundos. Por lo tanto, un paso de tiempo recomendado en las simulaciones de dinámica molecular es de 1 femtosegundo.

## 8.6.- APÉNDICE F:

### ***Descripción y ejemplos del uso del programa Quantum-Espresso***

Quantum-Espresso<sup>27</sup>, es un programa libre, para la implementación de cálculos ab-initio de estructura electrónica y de energía, métodos de respuesta lineal (para calcular curvas de dispersión fotónica, constantes dieléctricas y cargas efectivas Born) y teoría de perturbaciones anarmónicas de tercer orden. El programa también contiene dos códigos de dinámica molecular que son CPMD (Dinámica Molecular Car-Parrinello) y FPMD (Dinámica Molecular de Primeros Principios). Dentro de este paquete, PWSCF es el código que usaremos para desarrollar cálculos de energía total. PWSCF usa pseudopotenciales que conservan la norma (NC-PP) y pseudopotenciales ultrasuaves (US-PP), dentro del esquema de la teoría de funcionales de la densidad (DFT).

El programa Quantum Espresso fue desarrollado por Paolo Giannozzi y sus colaboradores en la Universidad de Udine en Italia, así como también en el Centro Nacional de Simulación Democritos en Trieste Italia.

El acrónimo ESPRESSO viene del inglés *opEn Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation and Optimization*, es decir, *fuentes de códigos abiertos para la investigación en estructura electrónica, simulación y optimización*.

La distribución Quantum Espresso está escrita principalmente en Fortran-90, con algunas partes en C y en Fortran-77. La distribución completa es bastante grande. La versión actual que es la 4.1, incluye alrededor de 310 000 líneas en el código de Fortran-90, 1000 líneas de en C, 30000 líneas en Tcl, además, de librerías externas tales como FFTW, BLAS, LAPACK. Adicionalmente hay aproximadamente 10000 líneas de documentación específica, más de 100 diferentes ejemplos y más de 100 pruebas de las diferentes funciones. En total la distribución completa incluye más de 3000 archivos, organizados en 200 directorios, los cuales están contenidos en 22Mb en formato comprimido.

Los códigos se construyeron en base al uso de condiciones de frontera periódicas, las cuales permiten un tratamiento sencillo de sistemas cristalinos infinitos, y una eficiente convergencia en el límite termodinámico para sistemas periódicos extendidos, tales como líquidos o materiales amorfos. Los sistemas finitos se pueden tratar también usando superceldas; si se requieren condiciones de frontera abiertas se pueden usar a través del método de “conteo de densidad de carga” [169], implementado en el programa.

---

<sup>27</sup> Es importante mencionar que Quantum Espresso trabaja en unidades atómicas, por lo tanto se deben tener en cuenta las siguientes conversiones: 1 bohr = 1 a.u. (unidades atómicas) = 0.529177249 angstroms, 1 Rydberg (Ry) = 13.6056981 eV, 1 eV = 1.60217733 x 10<sup>-19</sup> Joules.

### **Archivo de entrada en PWSCF**

El archivo de entrada para PWSCF está estructurado en un número de NAMELISTS e INPUT\_CARDS.

Hay tres mandatorios NAMELISTS en PWscf:

|                  |  |
|------------------|--|
| &NAMELIST1 ... / | &CONTROL: controla el flujo del cálculo y la cantidad de I/O en disco y en la pantalla.  |
| &NAMELIST2 ... / | &SYSTEM: especifica el sistema bajo estudio.   |
| &NAMELIST3 ... / | &ELECTRONS: controla los algoritmos usados para alcanzar la solución autoconsistente de las KS ecuaciones para los electrones. |

Hay también tres mandatorias INPUT\_CARDS en PWscf:

|             |  |
|-------------|--|
| INPUT_CARD1 | ATOMIC_SPECIES: nombre, masa y pseudopotencial usado para cada especie atómica.    |
| INPUT_CARD2 | ATOMIC_POSITION: tipo y coordenadas de cada átomo.                                 |
| INPUT_CARD3 | K_POINTS: coordenadas y pesos de los puntos k usados para la integración en la BZ. |

### Un ejemplo de archivo de entrada

```
(1) &control
(2)     calculation = "scf"
(3)     restart mode= "from_scratch"
(4)     prefix= "grafeno"
(5)     tstress= .true
(6)     tprnfor= .true
(7)     pseudo_dir= "/home1/ivan/calculo-grafeno"
(8)     outdir= "/home1/ivan/calculo-grafeno/tmp"
(9) &system
(10)    ibrav= 0, celldm(1)= 1D0, nat= 8, ntyp = 1
(11)    ecutwfc= 80
(12) /
(13) &electrons
(14)    diagonalization= "david"
(15)    mixing_mode = "plain"
(16)    mixing_beta = 0.7
(17)    conv_thr= 1.0d-8
(18) /
(19) ATOMIC_SPECIES
(20)   C 12.0011 c.fhi.UPF
(21) ATOMIC POSITIONS
      C    2.659925045  -0.000303485  -0.008656306
      C    5.314766432  -0.000546993  -0.118642838
      C    6.647455864   2.307873840  -0.118821845
      C    9.312511871   2.307835374  -0.118813534
      C    6.647168377  -2.308388437  -0.118405876
      C    9.312681676  -2.308480934  -0.118374898
      C   10.645180601  -0.000380031  -0.118627280
      C   13.299995458  -0.000354012  -0.008673194

(22) K_POINTS {automatic}
      4    4    4    0    0    0
```

Línea 1: &control, declara el bloque de control

Línea 2: calculation = "scf", le dice a PWSCF que éste será un cálculo de auto consistencia.

Línea 3: restart mode= "from\_scratch", declara que será generada una nueva estructura.

Línea 4: prefix= "grafeno", declara el prefijo del nombre que será usado para los archivos temporales.

Línea 5: tstress= .true, es un indicativo para calcular la presión.

Línea 6: tprnfor= .true, es un indicativo para calcular las fuerzas.

Línea 7: pseudo\_dir= "/home1/ivan/calculo-grafeno", define la localización del directorio donde se guardan los pseudopotenciales.

Línea 8: outdir= "/home1/ivan/calculo-grafeno/tmp", define la localización de los archivos temporales. Se recomienda que sea una localización amplia capaz de contener todas las grandes cantidades de archivos que se generan con el cálculo.

*Líneas 9-12:* En el bloque `system`, `ibrav` especifica la estructura cristalina del sistema, `ibrav=0`, implica que se pueden modificar los parámetros de la celda unitaria que se usará. De hecho la simetría del sistema puede reducir en gran medida el número de cálculos. Si se necesitan otros sistemas cristalinos, se recomienda consultar el archivo `INPUT_PW`.

`celldm`, define la dimensión de la celda, `celldm` está en unidades atómicas o bohrs. Recuerda que  $1\text{bohr}=0.529177240\text{angstroms}$ . El valor que se use dependerá de la red de Bravais de la estructura.

`nat`, define el número de átomos por celda unitaria.

`ntyp`, define el número de tipos de átomos.

`ecutwfc`, define la energía de corte para los pseudopotenciales.

*Líneas 13-18:* El bloque `electrons`

`diagonalization`, especifica el método de diagonalización.

`mixing_mode`, especifica el método de mezcla.

`mixing_beta`, especifica el factor de mezcla.

`conv_thr`, especifica la convergencia que se desea alcanzar.

*Líneas 19-20:* Establecimiento de las especies atómicas

Después de la especificación `ATOMIC_SPECIES`, se especifica para cada uno:

| Símbolo atómico | Peso atómico | pseudopotencial |
|-----------------|--------------|-----------------|
|-----------------|--------------|-----------------|

*Línea 21:* Posiciones atómicas

Después del establecimiento de `ATOMIC_POSITIONS`, se especifica para cada uno:

| Símbolo atómico | x | y | z |
|-----------------|---|---|---|
|-----------------|---|---|---|

Donde  $x, y, z$  son las coordenadas del átomo en la celda unitaria.

*Línea 22:* Selección de los puntos  $k$

Después de la especificación `K_POINTS {automatic}`, se llama a `PWSCF` a generar automáticamente una red de puntos  $k$ .

El formato de la siguiente línea es

`nkx nky nkz offx offy offz`

donde  $nk^*$  es el número de intervalos en una dirección y  $off^*$  es el origen de la red.

ADICIONALMENTE SE PUEDEN HACER CÁLCULOS CON TEMPERATURA SI SE INCLUYE LA ESPECIFICACIÓN

`&IONS`

`pot_extrapolation = "second_order",`

`wfc_extrapolation = "second_order",`

`ion_temperature="rescaling"`

`tempw=300`

Donde básicamente se establece la temperatura y el termostato usado.

### **Establecimiento de la celda unitaria**

ibrav es el índice de la estructura (Si no se toma el default, se deberá especificar)

| <b>ibrav</b> | <b>Structure</b>                                   | <b>celldm(2)-celldm(6)</b>   |
|--------------|--|--|
| 0            | "free", lee la información de CELL_PARAMETERS card | not used   |
| 1            | Cubic P (sc)                                       | not used   |
| 2            | Cubic F (fcc)                                      | not used   |
| 3            | Cubic I (bcc)                                      | not used   |
| 4            | Hexagonal and Trigonal P                           | Celldm(3)=c/a  |
| 5            | Trigonal R   | Celldm(4)=cos(alpha)   |
| 6            | Tetragonal P (st)                                  | celldm(3)=c/a  |
| 7            | Tetragonal I (bct)                                 | celldm(3)=c/a  |
| 8            | Orthorhombic P                                     | celldm(2)=b/a, celldm(3)=c/a   |
| 9            | Orthorhombic base-centered(bco)                    | celldm(2)=b/a, celldm(3)=c/a   |
| 10           | Orthorhombic face-centered                         | celldm(2)=b/a, celldm(3)=c/a   |
| 11           | Orthorhombic body-centered                         | celldm(2)=b/a, celldm(3)=c/a   |
| 12           | Monoclinic P                                       | celldm(2)=b/a, celldm(3)=c/a, celldm(4)=cos(ab)  |
| 13           | Monoclinic base-centered                           | celldm(2)=b/a, celldm(3)=c/a, celldm(4)=cos(ab)  |
| 14           | Triclinic  | celldm(2)= b/a,<br>celldm(3)= c/a,<br>celldm(4)= cos(bc),<br>celldm(5)= cos(ac),<br>celldm(6)= cos(ab) |

*Tabla 10.- Redes cristalográficas.*

Es necesario especificar las constantes cristalográficas: hay dos opciones:

(1) celldm(i), i=1,2,...,6

(2) a, b, c, cos(ab), cos(ac), cos(bc),

celldm(1) = a / bohr\_radius\_angs = alat (unidad interna de longitud)

celldm(2) = b / a

celldm(3) = c / a

celldm(4) = cos(ab)

celldm(5) = cos(ac)

celldm(6) = cos(bc)

**CUIDADO:**

alat= celldm(1) es el parámetro de la red "a" en BOHR

a, b, c son dados en ANGSTROM

Hay que especificar a, b, c ó celldm pero no ambos. Solamente las constantes cristalográficas necesarias para escoger la red de Bravais deben ser especificadas; otros parámetros son ignorados.

Si ibrav=0 los vectores fundamentales de la Red de Bravais son leídos desde una tarjeta opcional CELL\_PARAMETERS para ser insertada después de todos los necesarios NAMELISTS.

&LAST\_REQUIRED\_NAMELIST

.....

/

CELL\_PARAMETERS

a(1,1) a(2,1) a(3,1)

a(1,2) a(2,2) a(3,2)

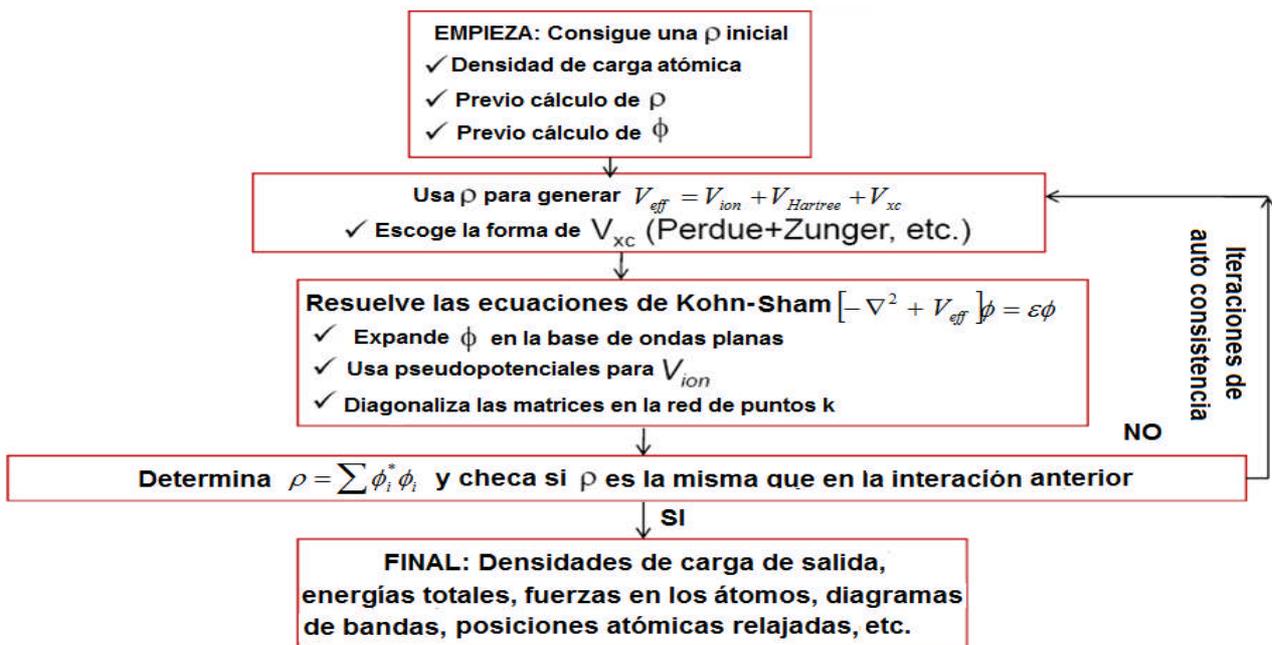
a(1,3) a(2,3) a(3,3)

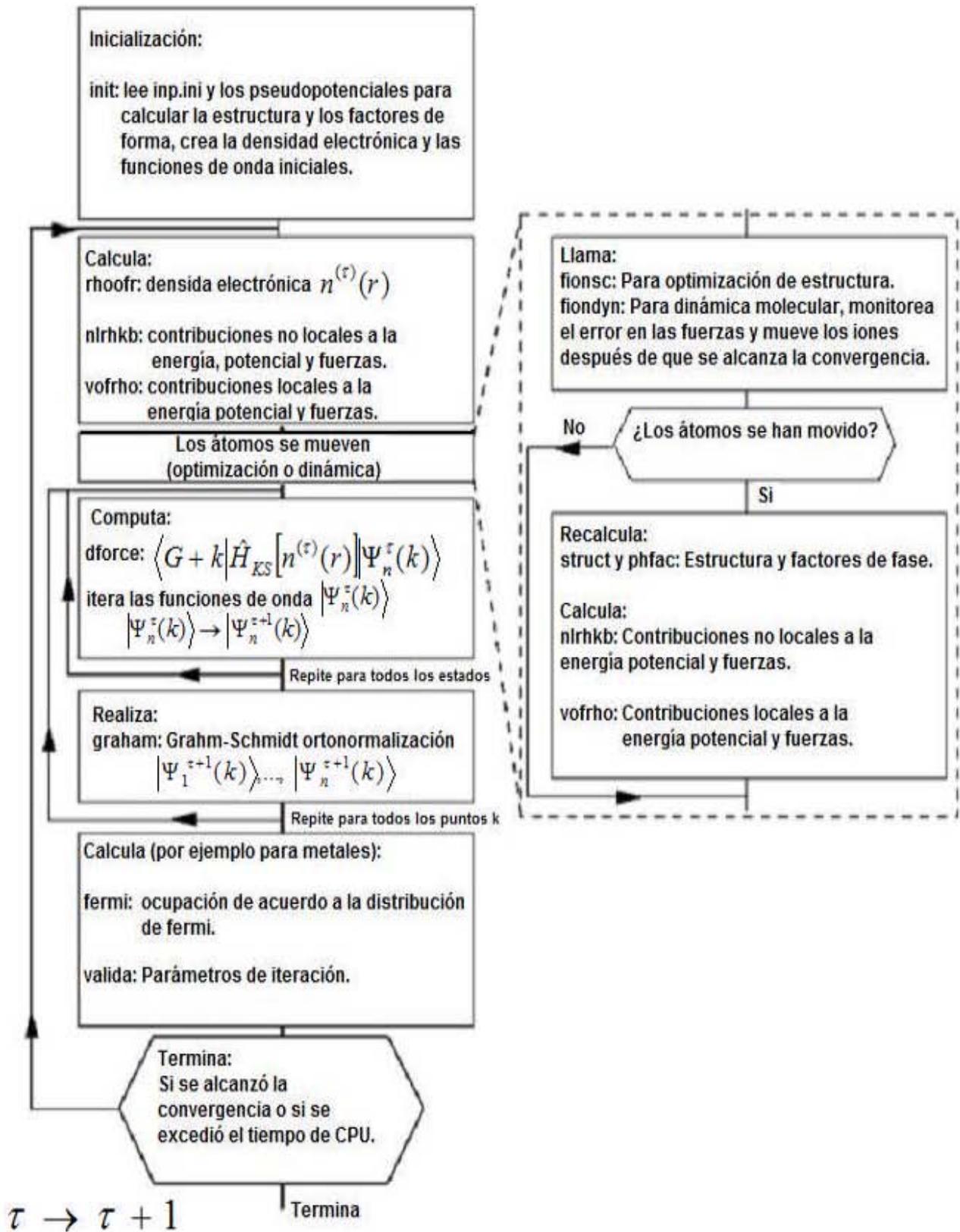
Sobre todo para cálculos de primeros principios, se debe prestar atención a dos asuntos de convergencia:

El primero es la energía de corte, la cual es el corte para la expansión de las funciones de onda (teorema de BLOCH).

El segundo es el número de puntos k, los cuales miden que tan bien se discretiza la red que ha aproximado la integral continua para la energía.

**Diagramas de flujo del programa Quantum Espresso**





## 8.7.- APÉNDICE G: Análisis Poblacional de Mulliken y Löwdin.

**Densidad de Matriz de carga (definición):** consideremos el caso de capa cerrada, entonces sabemos que la probabilidad de encontrar un electrón en la posición  $r$  en el entorno  $dr$  que está en un orbital molecular  $\Psi_i(r)$  es:

$$P_i(r+dr) = |\Psi_i(r)|^2 dr$$

Lo anterior nos permite definir una densidad de carga. Como por orbital molecular hay dos electrones entonces la densidad de carga total en la capa cerrada es:

$$\rho(r) = 2 \sum_i^{N/2} |\Psi_i(r)|^2$$

Donde  $N$  es el número de electrones. Veamos ahora que la condición de normalización implica:

$$\int \rho(r) dr = 2 \sum_i^{N/2} \int |\Psi_i(r)|^2 dr = 2 \sum_i^{N/2} 1 = N$$

Si ahora reemplazamos por los orbitales atómicos de manera que podamos conocer como es la forma de la densidad electrónica en la base utilizada en los cálculos, se tiene que:

$$\rho(r) = 2 \sum_i^{N/2} \sum_v C_{vi}^* \phi_v^*(r) \sum_\mu C_{\mu i} \phi_\mu(r) = \sum_{\mu\nu} \left[ 2 \sum_i^{N/2} C_{\mu i} C_{vi}^* \right] \phi_\mu(r) \phi_\nu^*(r) = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \phi_\mu(r) \phi_\nu^*(r)$$

**Análisis poblacional de Mulliken:** si integramos la expresión anterior, tenemos que esta integral es igual al número de átomos, así vemos que se cumple:

$$N = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \int \phi_\nu^*(r) \phi_\mu(r) dr = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} S_{\nu\mu} = \sum_\mu (PS)_{\mu\mu} = tr(PS)$$

Vemos que es posible entonces asignar de dos formas distintas cuántos electrones hay por cada orbital atómico. La primera es decir que cada elemento de la diagonal del producto  $(PS)_{\mu\mu}$  es el número de electrones en el orbital atómico  $\Phi_\mu$ .

Es fácil ver que podemos asignar así una carga efectiva por cada átomo si sumamos el número de electrones en cada orbital atómico asociado a un átomo menos la carga positiva del núcleo.

$$q_A = Z_A - \sum_{\mu \in A} (PS)_{\mu\mu}$$

A esto se lo conoce como análisis poblacional de Mulliken.

La otra opción es construir la matriz del producto individual de los elementos de  $P$  y  $S$ , esto es igual a  $D_{\mu\nu} = P_{\mu\nu} S_{\nu\mu}$  donde la suma total de los elementos  $D$  es igual a  $N$ . Así podemos interpretar que los elementos de la diagonal nos dan el número de electrones asignado por orbital atómico, mientras que los elementos extra diagonales son iguales a la mitad de los electrones compartidos entre diferentes orbitales.

Aún así las dos formas de interpretar coinciden en la asignación de carga, donde la carga electrónica efectiva es:

$$\rho_A = \sum_{\mu \in A} \sum_\nu P_{\mu\nu} S_{\nu\mu} = \sum_{\mu \in A} (PS)_{\mu\mu}$$

Así la carga asignada por cada sitio por el análisis poblacional de Mulliken coincide con el de la anterior.

Las dificultades que presentan estas dos representaciones son:

- Los elementos de la diagonal pueden ser mayores que dos, lo cual estaría prohibido por el principio de exclusión de Pauli.
- Los elementos extra diagonales pueden ser negativos cosa que complica la interpretación de número de ocupación.
- Depende de las bases elegidas.

**Análisis poblacional de Löwdin:** es fácil ver que las definiciones en el análisis poblacional dependen de la elección de las bases atómicas utilizadas. Como ejemplo podemos ver el análisis poblacional de Löwdin.

$$N = \sum_{\mu} (S^{1-\alpha} S^{\alpha} P)_{\mu\mu} = \sum_{\mu} (S^{\alpha} P S^{1-\alpha})_{\mu\mu}$$

Lo anterior se debe a la propiedad  $\text{tr}(AB) = \text{tr}(BA)$ . Por lo tanto  $\alpha$  representa la libertad que se tiene en cuanto a una elección de la base. En particular si elegimos  $\alpha = 1/2$  tenemos entonces que el número de electrones es igual a:

$$N = \sum_{\mu} (S^{1/2} P S^{1/2})_{\mu\mu} = \sum_{\mu} P'_{\mu\mu}$$

Donde  $P'$  es la matriz de densidad de carga en la base de los orbitales atómicos diagonalizados simétricamente. Es evidente que los elementos de la diagonal no son generalmente los mismos que los del análisis de Mulliken, así que la asignación de carga para cada átomo será distinta. En términos generales el análisis de Löwdin suele ser más preciso que el de Mulliken ya que refleja mejor la diferencia de electronegatividad entre los átomos y además, es de carácter más local, es decir, sólo le asigna carga electrónica a un átomo dado si está suficientemente próxima al núcleo del mismo, además, evita el problema de poblaciones negativas o mayores que 2 y es menos dependiente de la base empleada.

**8.8.- APÉNDICE H:**  
**Simetría y puntos especiales.**  
**“Método de Monkhorst-Pack”.**

Los cristales son sistemas muy simétricos cuyas propiedades geométricas son bien descritas por la especificación de su grupo espacial. Un grupo espacial de un cristal es un grupo compuesto por un conjunto completo de traslaciones y operaciones puntuales de simetría (rotaciones, inversiones, reflexiones y combinaciones de las anteriores) que dejan al sistema invariante. Cualquier función que tenga la simetría completa del cristal es invariante bajo cualquier operación del grupo espacial:  $S_n g(\mathbf{r}) = g(S_n \mathbf{r})$ .

En particular, ya que el Hamiltoniano es invariante bajo cualquier operación de simetría, cualquier operación  $S_n$  lleva a una nueva ecuación con  $\mathbf{r} \rightarrow S_n \mathbf{r}$  y  $\mathbf{k} \rightarrow S_n \mathbf{k}$ . La nueva solución de la ecuación transformada es aún una eigenfunción del Hamiltoniano con el mismo eigenvalor.

Un “altamente simétrico” punto  $\mathbf{k}$  es definido por la relación de identidad:  $S_n \mathbf{k} \equiv \mathbf{k}$ . Útil en la clasificación de estados electrónicos.

Se puede definir la Zona de Brillouin Irreducible (IBZ), la cual es la más pequeña fracción de la Zona de Brillouin que es suficiente para determinar toda la información sobre la estructura electrónica del cristal. Todas las propiedades para  $\mathbf{k}$  fuera de la IBZ son obtenibles vía operaciones de simetría.

Este concepto tiene particular importancia cuando tenemos que calcular propiedades que requieren hacer integrales sobre la Zona de Brillouin, tales como la energía o densidad electrónica. En general una integral sobre la BZ se convierte en una suma sobre un conjunto discreto de estados correspondientes a diferentes puntos  $\mathbf{k}$ .

$$\bar{f}_i = \frac{1}{N_k} \sum_k f_i(k)$$

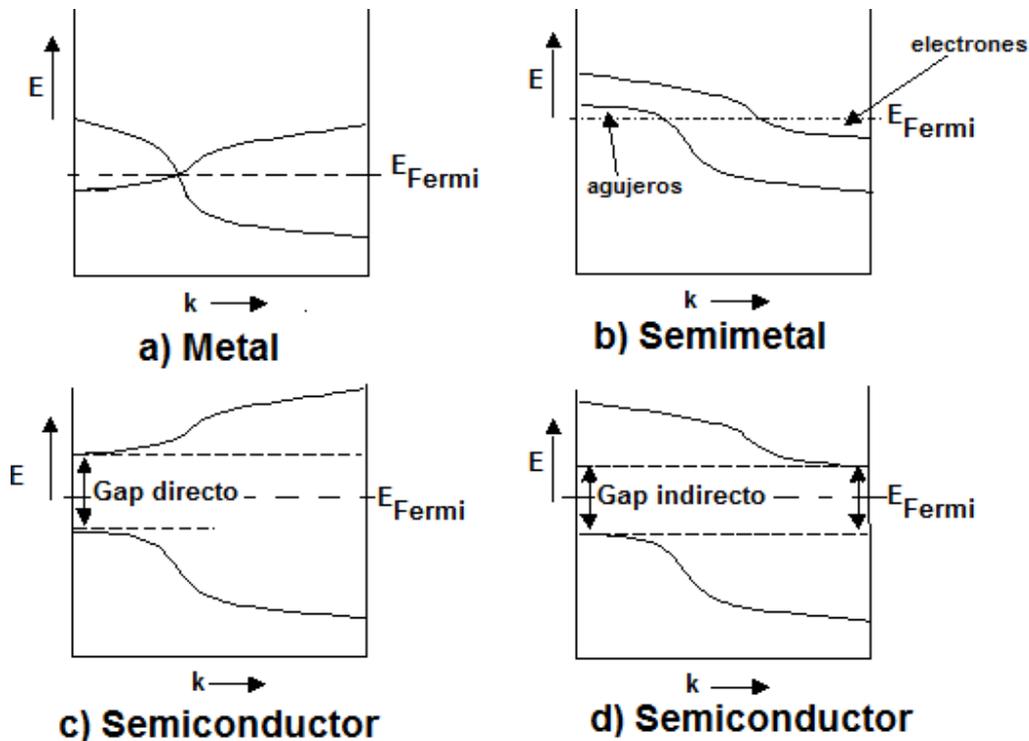
Para tener una integración numérica precisa, el conjunto discreto de valores  $\mathbf{k}$  tiene que ser lo bastante denso para tener un número suficiente de puntos en la región donde el integrando varía rápidamente. Existe una crucial diferencia entre los metales y aislantes, ya que los aislantes tienen solamente bandas llenas, las integrales pueden ser calculadas usando unos pocos, pero bien escogidos, puntos en la BZ: puntos especiales. La simetría debería ser usada para reducir los cálculos a unos que involucren sólo puntos  $\mathbf{k}$  en la IBZ.

El conjunto especial de puntos en la BZ puede ser escogido mediante una eficiente integración de funciones periódicas suaves. El método más general fue propuesto por Monkhorst y Pack (implementado en el programa Quantum Espresso). El conjunto de puntos uniformes es escogido en el espacio recíproco de acuerdo a la fórmula:

$$k_{n_1, n_2, n_3} = \sum_{i=1,3} \frac{2n_i - N_i - 1}{2N_i} b_i$$

Donde  $b_i$  son los vectores base en el espacio recíproco y  $N_i$  son los parámetros que determinan el tamaño de la malla ( $n_i = 1, 2, \dots, N_i$ ), esto forma una malla uniforme en el espacio recíproco.

**8.9.- APÉNDICE I:**  
**Diagramas de Bandas en diferentes tipos de sólidos.**



De acuerdo con la teoría electrónica de bandas, los sólidos se pueden clasificar como aislantes, semiconductores, semimetales o metales. En los aislantes y semiconductores las bandas de valencia llenas están separadas de las bandas de conducción vacías por una banda prohibida. Los metales tienen una banda de conducción parcialmente llena. Un semimetal es un material con un pequeño traslape de las bandas de conducción y de valencia.

Los aislantes, los semiconductores y los semimetales difieren de los metales en que su conductividad eléctrica se incrementa con la temperatura en vez de decrecer. Los aislantes tales como el diamante tienen una banda de energía más ancha que la de los semiconductores. Para clasificar a los semiconductores y semimetales, se deben graficar las energías de las bandas de valencia y de conducción contra el momento cristalino ( $k$ ). De acuerdo con el teorema de Bloch la conducción de electrones depende de la periodicidad de la red cristalina en diferentes direcciones.

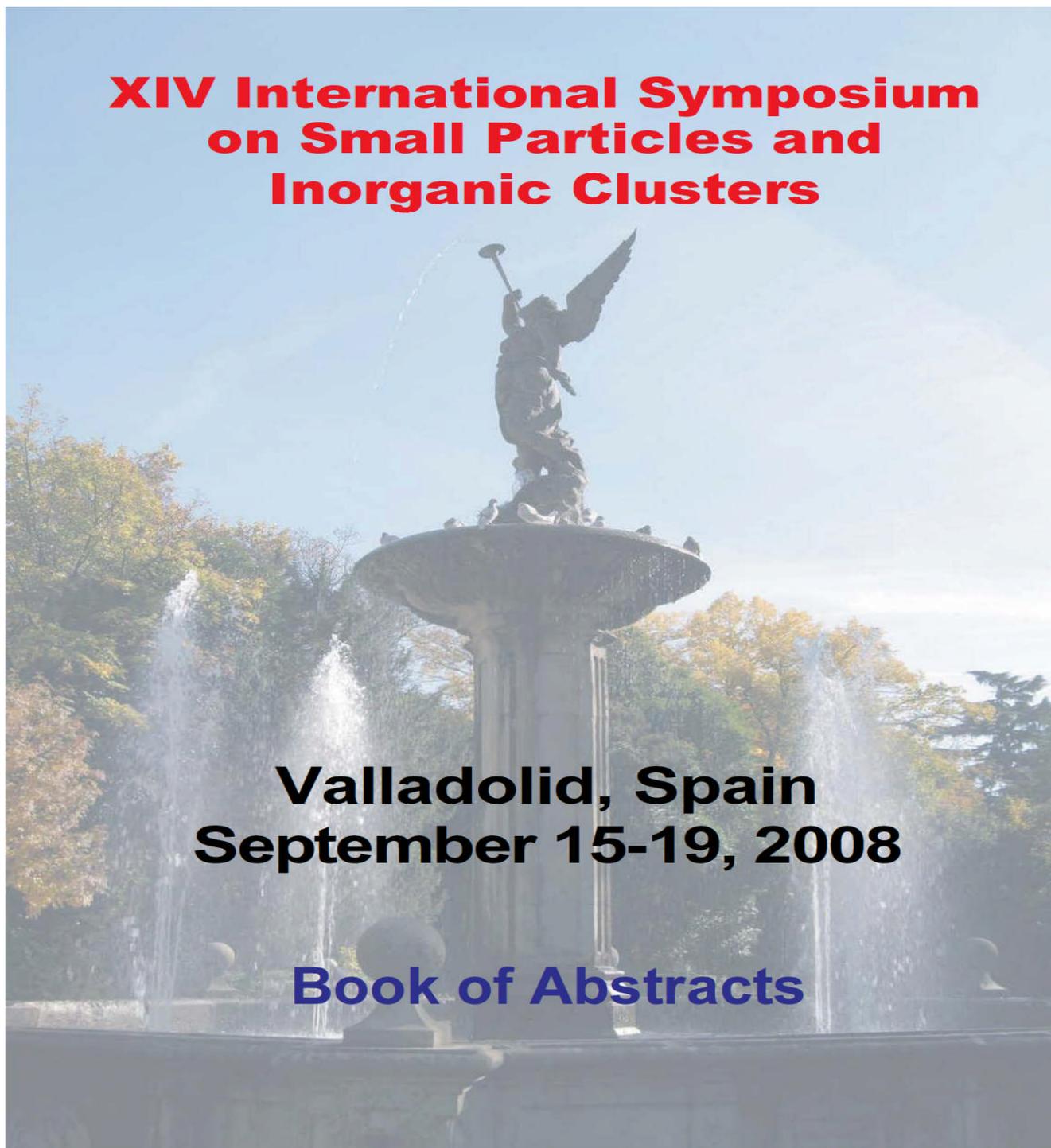
En un semimetal, la parte más baja de la banda de conducción se localiza normalmente en una parte diferente del espacio de momentos (en un diferente vector  $k$ ) que la parte más alta de la banda de valencia.

La figura muestra esquemáticamente, solamente la energía más baja de la banda de conducción y la más alta de la banda de valencia, en una dimensión, en el espacio de momentos (espacio- $k$ ). En un sólido común, el espacio  $k$  es tridimensional, y tiene un número infinito de bandas.

A diferencia de los metales regulares, los semimetales tienen dos tipos de portadores de carga: electrones y agujeros, sin embargo, las conductividades eléctrica y térmica son menores que en los metales, debido a que la densidad de estados en el nivel de Fermi es muy baja o nula.

## **9.- PUBLICACIONES GENERADAS.**

Hasta el momento y en defensa de la presente tesis, se han generado dos publicaciones relativas a su contenido, así como también se hizo la presentación de un trabajo en un congreso internacional:



### Density functional theory study of the interaction of a carbon monoxide molecule with a titanium surface decorated graphite slab

Iván Carrillo<sup>1</sup>, L. F. Magaña<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 20-364, Código Postal 0100, México Distrito Federal, MÉXICO.

L. F. Magaña *e-mail*: [fernando@fisica.unam.mx](mailto:fernando@fisica.unam.mx)

We used the LDA and molecular dynamics with the Born-Oppenheimer approximation at 77K with the Quantum espresso code [1] and show results for the interaction of a carbon monoxide molecule (CO) with the surface of a titanium-decorated graphite slab made of three carbon layers. The molecule is adsorbed and dissociated on the titanium layer of the surface. This happens for any initial orientation of the CO molecule. For the calculation we have, on the surface layer of graphite, a unit cell made of 8 carbon atoms, 4 Titanium atoms and 1 CO molecule. At the end of the process this carbon monoxide molecule is adsorbed in each unit cell. This implies 9% wt of CO adsorption on the surface. We found that the adsorption energy per CO molecule is 0.65 Rydbergs (8.84 eV).

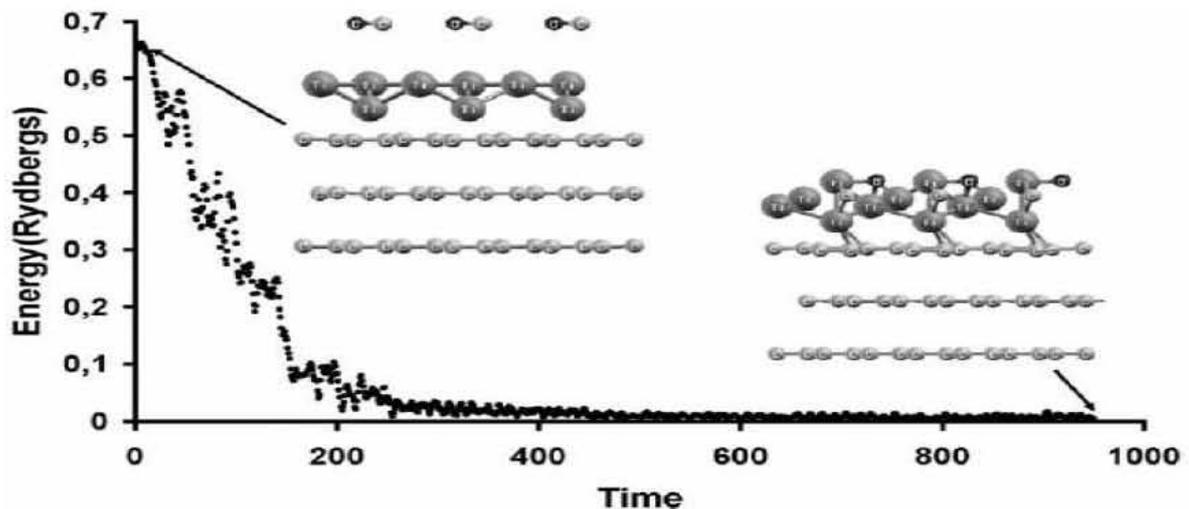


Figure 1: Initial and final configuration of the molecular dynamics calculation for the interaction of the CO molecule with the surface of a titanium-decorated graphite slab. The distance between graphite layers increases around 9% at the end of the process.

[1] S. Scandolo, P. Giannozzi, C. Cavazzoni, S. de Girando, A. Pasquarello, and S. Baroni, *First-principles codes for computational crystallography in the Quantum-ESPRESSO package*. Z. Kristallogr. 220, 574, 2005.

# Adsorption of carbon dioxide and methane on graphene with a high titanium coverage

I. Carrillo, E. Rangel, L.F. Magaña\*

Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 20-364, C.P. 01000 México, D.F., Mexico

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 21 March 2009

Accepted 3 June 2009

Available online 7 June 2009

## ABSTRACT

Using density functional theory and molecular dynamics to explore the adsorption of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> at atmospheric pressure and 300 K we found that both adsorb on a graphene layer modified with titanium at high metal coverage (C<sub>2</sub>Ti). The first dissociates to CO and O when adsorbed. The second is not dissociated and desorbs at 600 K.

© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> are the two main green house gases emitted today [1]. Many industrial processes around the world produce these gases. The removal of these gases from the atmosphere is mainly done using amine baths. This process presents several problems. Among these, we have additional processing and corrosion control [2]. Another used process is by chemically capturing CO<sub>2</sub> using oxides [3]. However, adsorption processes to remove these green house gases have been considered. Among the materials that have been studied for these processes, we have activated carbons, zeolites, and porous metal-organic frameworks [4,5].

In this work, we studied the adsorption of these green house gases on a titanium-graphene system with high metal coverage. Recently the adsorption of a water molecule on this system was studied [6]. It was found that when there is a Ti atom above the center of each carbon hexagon (C<sub>2</sub>Ti) the water molecule can be dissociated in two different ways forming O, H, and OH. These ways of dissociation of the water molecule are observed experimentally on the Ti [0 0 1] surface [7]. Here we considered the same metal coverage on graphene. This configuration is hexagonal and has the highest possible Ti density on the graphene layer.

As in [6] the system C<sub>2</sub>Ti was represented using a hexagonal unit cell with  $a = b = 4.875$  Å, and  $c = 20$  Å, with periodic conditions, containing four Ti atom and eight C atoms (Fig. 1a). In the  $c$  direction, we took a large enough separation to ensure that there is no interaction between adjacent Ti-graphene sheets.

We used density functional theory (DFT), with the local density approximation (LDA), and molecular dynamics (MD) within the Born-Oppenheimer approximation and the Quantum Espresso code [8]. As in [6], for exchange-correlation energies we used the Perdew-Zunger expression [9], and the norm conserving Troullier-Martins pseudopotentials [10], in the fully separable form of Kleinman-Bylander [11].

We considered as valence electronic states for hydrogen [6]:  $1s$ ; for carbon:  $2s^2 2p^2$ ; for oxygen:  $2s^2 2p^4$ ; for titanium:  $3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ . We used the pseudopotentials given in [6]. For the reader's convenience, we show here the values in Å, of the different cut-off radii  $r_i$ . For hydrogen  $r_s = 0.423$ , with the  $s$  pseudopotential as the local component; for carbon:  $r_s = 0.794$  and  $r_p = 0.815$  with the  $s$  pseudopotential as the local component; for oxygen:  $r_s = r_p = 0.661$ , with the  $s$  pseudopotential as the local component; for titanium:  $r_s = 0.807$ ,  $r_p = 0.750$ ;  $r_d = 1.257$ , with the  $p$  pseudopotential as the local component.

We performed non-relativistic and non-spin polarized calculations. The cut-off energy was 1100 eV and we took 40  $k$  points within the Monkhorst-Pack special  $k$  point scheme [12]. The threshold energy convergence was  $1.2 \times 10^{-5}$  eV.

With the oxygen and carbon pseudo potentials we obtained by energy minimization in the CO<sub>2</sub> molecule, for the length of the C-O bond 1.193 Å and for the O-C-O angle, 179.9° (the experimental values are 1.163 Å and 180°, respectively [13]). In the same manner, with the hydrogen pseudopotential we obtained for the H-C chemical bond length in CH<sub>4</sub>, 1.097 Å and for the H-C-H angle 109.36° (the experimental values are 1.087 Å and 109.4°, respectively [13]).

After optimization of the titanium-graphene system (C<sub>2</sub>Ti), the Ti atoms are contained in two different planes [6]. The nearest Ti atom to the graphene plane is at 1.828 Å. The other plane of titanium atoms is at a distance of 3.239 Å from the graphene plane. In this way the shortest distance from a Ti atom on the lower plane to a Ti atom on the upper plane is 2.815 Å. The distance Ti-Ti is 4.22 and 2.44 Å on the upper plane and on the lower plane, respectively [6]. We have a hexagonal distribution of Ti atoms [6]. Each Ti is above a carbon hexagon. On the other hand, it is well known that the Ti [0 0 1] surface is hexagonal, with the atoms on one plane, and a Ti-Ti distance of 2.95 Å [13]. In this way, the surface

\* Corresponding author: Fax: +52 5556225011.

E-mail addresses: fernando@fisica.unam.mx (L.F. Magaña).  
0008-6223/\$ - see front matter © 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.  
doi:10.1016/j.carbon.2009.06.022

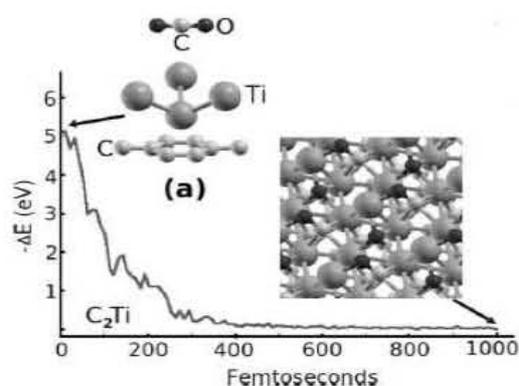


Fig. 1 – CO<sub>2</sub> adsorption onto Ti-graphene (C<sub>2</sub>Ti). The final configuration shows the dissociation of the molecule in CO and O. The initial orientation of the molecule has no influence on the result.

for our system Ti-graphene (C<sub>2</sub>Ti) resembles the Ti [0 0 1] surface. The two surfaces are not identical.

From Löwdin population analysis it is found that 75% of C atoms present a net charge of  $-0.039$  and 25% of them have a charge of  $+0.011$ . The Ti atom in the lower plane has a charge of  $+0.548$  and the Ti atom in the upper plane has a net charge of  $+0.335$  [6].

In practice, it is difficult to place dispersed titanium atoms on a graphene surface. It has been found experimentally [14] that adsorbed Ti atoms on a clean graphite surface tend to form islands. However, Ti coating atoms can be dispersed along a single wall carbon nanotube [15]. The same situation is for Ni atoms. Al and Au deposited on nanotubes migrate and merge to form nanoparticles [15]. It is also found that pre-treating nanotubes with surfactant molecules improve the uniformity of Al and Au deposition on the nanotube. This fact suggests that this procedure could also facilitate the dispersion of Ti atoms on a graphene surface.

The carbon dioxide molecule is linear. We considered three initial orientations of this molecule to study its adsorption on the graphene-Ti system. The first one was with the molecule line perpendicular to the adsorption surface; the second one was with the molecule line parallel to the graphene-Ti surface; the third was with the molecule line making an angle with the graphene plane. We defined the adsorption energy of the molecule,  $M$ :  $\Delta E = E(\text{Ti-graphene} + M) - [E(\text{Ti-graphene}) + E(M)]$ ; where  $E(\text{Ti-graphene} + M)$  is the energy of the final configuration;  $[E(\text{Ti-graphene}) + E(M)]$  is the energy of the initial system, which is the energy of the Ti-graphene alone with no interaction with  $M$ , plus the energy of the molecule alone.

For each initial position of the CO<sub>2</sub> molecule, we allowed the system to follow an evolutionary process using molecular dynamics, with a temperature of 300 K and a time step of 1 fs. In all cases, the positively charged Ti atoms pull the negatively charged oxygen atoms towards the surface. This force is larger than the initial repulsion on the C atom by the Ti atoms. When the CO<sub>2</sub> molecule approaches the surface, the

molecule cannot be linear any longer. It bends. The O atoms are under different force fields. The molecule interacts very strongly with the Ti atoms of the upper plane. One O atom traps electronic charge from the Ti atoms of the upper plane and ends bonded to four Ti atoms. The CO<sub>2</sub> molecule is dissociated in two parts: O and CO. The CO fraction is adsorbed on the surface in such a way that the C atom is bonded to three Ti atoms and the O atom is bonded to another Ti atom. This is shown in Fig. 1.

The adsorption energy for the CO<sub>2</sub> molecule is  $-4.97$  eV. The O-Ti distances for the first dissociated O atom are 2.02, 2.08, 2.03, and 1.82 Å, respectively. The final inner CO distance is 1.32 Å. The C-Ti distances are 2.27, 2.22, and 2.10 Å, respectively. The O-Ti distance from the CO fraction, is 1.89 Å. The final distance between the O atoms is 3.64 Å. The angle Ti-CO is 88.37°.

In [16–17], we have experimental reports on the adsorption of a CO<sub>2</sub> molecule on the Ti [0 0 1] surface with dissociation in CO and O. As we expected the way that we found, in which the CO<sub>2</sub> molecule dissociates on the Ti-graphene system (C<sub>2</sub>Ti), is consistent with the experimental reports of [16,17]. In this manner, these two surfaces share this property. It is convenient to mention that a similar situation occurred with the adsorption of a water molecule. The same two surfaces also share the way in which a water molecule is adsorbed and dissociated [6].

The methane molecule is a tetrahedron with a hydrogen atom at each vertex and the carbon atom in the middle (see Fig. 2a). The C atom and one H atom have negative charge. We considered two initial positions of the methane molecule. The first was with the face of the tetrahedron containing the three positive H atoms parallel to the Ti-graphene plane, and the negative H atom above the carbon atom. The second one was with the same face parallel to the Ti-graphene plane, and the negative hydrogen atom below the carbon atom. We allowed the system to evolve using molecular dynamics at 300 K and the same time step. The positive Ti atoms pull the C and negative H with a force that is larger than the repulsion on the positive H atoms. Fig. 2 shows the evolution of the system. We obtained that the methane molecule adsorbs with

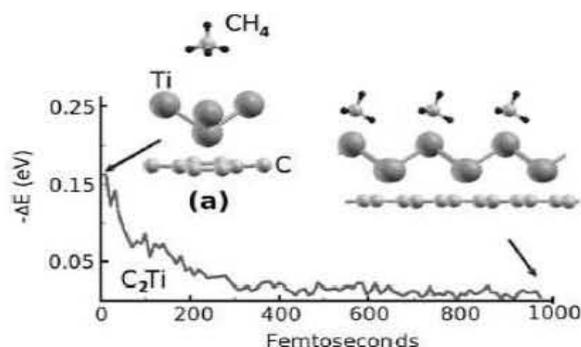


Fig. 2 – CH<sub>4</sub> adsorption onto Ti-graphene (C<sub>2</sub>Ti). The final configuration shows the adsorption of the methane molecule with no dissociation. The initial orientation of the molecule has no influence on the result.

no dissociation. The final state shown in Fig. 2 is the same for any of the two initial positions of the methane molecule. The adsorption energy is  $-0.176$  eV/(CH<sub>4</sub>). There are not experimental results of the methane adsorption on the surface we are studying. We found neither theoretical nor experimental results for the adsorption energy of methane on the Ti [001] surface to compare with our results. Finally, increasing the temperature and using MD we found that the methane molecule desorbs at 600 K.

### Acknowledgements

We thank Dirección General de Asuntos del Personal Académico de la Universidad Nacional Autónoma de México, partial financial support by Grant IN-111807 and we also thank Kan Balam Super-Computing center the technical assistance.

### REFERENCES

- [1] Graedel TE, Crutzen PJ. Atmospheric change. An earth system perspective. New York: W.H. Freeman and Company; 1993. p. 74–176.
- [2] Veawab A, Tontiwachwuthikul P, Chakma A. Corrosion of carbon steel in the CO<sub>2</sub> absorption process using aqueous amine solutions. *Ind Eng Chem* 1999;38:3917–24.
- [3] Yong Z, Mata VG, Rodrigues AE. Adsorption of carbon dioxide on basic alumina at high temperatures. *J Chem Eng Data* 2000;45:1093–5.
- [4] Himeno S, Komatsu T, Fujita S. High-pressure adsorption equilibria of methane and carbon dioxide on several activated carbons. *J Chem Eng Data* 2005;50:369–76.
- [5] Llewelyn PL, Burrelly S, Serre C, Vimont A, Daturi M, Hamon L, et al. High uptake of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in mesoporous metal-organic frameworks MIL-100 and MIL-101. *Langmuir* 2008;24:7245–50.
- [6] Rangel E, Ruiz-Chavarría G, Magaña LF. Water molecule adsorption on a titanium–graphene system with high metal coverage. *Carbon* 2009;47:531–3.
- [7] Stockbauer R, Hanson DM, Flodström AS, Madey TE. Photon-stimulated desorption and ultraviolet photoemission spectroscopic study of the interaction of H<sub>2</sub>O with a Ti(001) surface. *Phys Rev B* 1982;26:1885–92.
- [8] Scandolo S, Giannozzi P, Cavazzoni C, de Girondo S, Pasquarello A, Baroni S. First principles codes for computational crystallography in the Quantum-ESPRESSO package. *Z Kristallogr* 2005;220:574–9.
- [9] Perdew JP, Zunger A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys Rev B* 1981;23:5048–79.
- [10] Troullier N, Martins JL. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys Rev B* 1991;43:1993–2006.
- [11] Gonze X, Kackell P, Scheffler M. Ghost states for separable, normconserving, *ab initio* pseudopotentials. *Phys Rev B* 1990;41:12264–7.
- [12] Monkhorst HJ, Pack JD. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys Rev B* 1976;13:5188–92.
- [13] Lide DR, editor. Handbook of chemistry and physics. Boca Raton, FL: CRC; 2000. p. 9–16.
- [14] Qing M, Rosenberg RA. Interaction of Ti with the (0001) surface of highly oriented pyrolytic graphite. *Phys Rev B* 1999;60:2827–32.
- [15] Zhang Y, Franklin NW, Chen RJ, Dai Hongjie. Metal coating on suspended carbon nanotubes and its implication to metal-tube interaction. *Chem Phys Lett* 2000;331:35–41.
- [16] Dawson PH. Sims studies of the adsorption of O<sub>2</sub>, CO and CO<sub>2</sub> on titanium using low primary energies. *Surf Sci* 1977;65:41–62.
- [17] Kawasaki K, Sugita T, Ebisawa S. Adsorption, surface reaction, and mutual displacement of CO, CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> on titanium film. *Surf Sci* 1967;7:502–6.

## Adsorption of carbon monoxide on graphene with high titanium coverage

I. Carrillo and L.F. Magaña\*

*Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México,  
Apartado Postal 20-364, México, 01000, D.F., México.*

Recibido el 6 de mayo de 2009; aceptado el 13 de octubre de 2009

Density functional theory and molecular dynamics were used to study the adsorption of CO on a graphene layer modified with high titanium coverage ( $C_2Ti$ ) at atmospheric pressure and 300 K. We found that the CO molecule is adsorbed and dissociated.

**Keywords:** CO adsorption; graphene.

Por medio de la teoría de la funcional de densidad y de dinámica molecular, estudiamos la adsorción de Co en una capa de grafeno modificada con titanio con una cobertura muy alta ( $C_2Ti$ ) a presión atmosférica y 300 K. Encontramos que la molécula de CO queda adsorbida y disociada.

**Descriptores:** Adsorción de CO; grafeno.

PACS: 68.; 68.43.-h; 68.43.Bc; 68.43.Fg

CO is a toxic gas that comes primarily from incomplete combustion of carbon containing fuels. At normal conditions it is odorless, colorless and tasteless; it is non-irritating and it is an asphyxiant. It can be deadly at high levels. One of the most attractive topics in surface science research is the adsorption of carbon monoxide on palladium and transition metals. In particular, there are theoretical and experimental studies on the adsorption of CO on Ti [001] surface [1-4].

On the other hand, it has been found that Carbon nanotubes doped with Ti can be used as a sensor device for CO molecule recognition [5]. The Ti coverage on the nanotubes used in Ref. 5 was low, one Ti atom per 32 C atoms.

In this work, we studied the adsorption of carbon monoxide on a titanium-graphene system with high metal coverage. Recently the adsorption of a water molecule on this system was studied [6]. It was found that when there is a Ti atom above the center of each carbon hexagon ( $C_2Ti$ ), the water molecule can be dissociated in two different ways forming O, H, and OH. These ways of dissociation of the water molecule are observed experimentally on the Ti [001] surface [7]. Here we considered the same metal coverage on graphene. This configuration is hexagonal and has the highest possible Ti density on the graphene layer.

As in Ref. 6 the system  $C_2Ti$  was represented using a hexagonal unit cell with  $a=b=4.875 \text{ \AA}$  and  $c=20 \text{ \AA}$ , with periodic conditions, containing four Ti atom and eight C atoms (see Fig. 1). In the  $c$  direction, we took a large enough separation to ensure that there is no interaction between adjacent Ti-graphene sheets.

We used density functional theory (DFT), with the local density approximation (LDA) and molecular dynamics (MD) within the Born-Oppenheimer approximation and the Quantum Espresso code [8]. As in Ref. 6, for exchange-correlation energies we used the Perdew-Zunger expression [9], and the norm conserving Troullier-Martins pseudopotentials [10], in the fully separable form of Kleinman-Bylander [11].

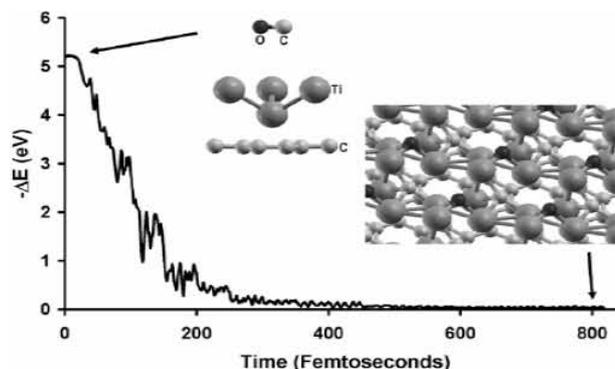


FIGURE 1. Here, the time evolution of the carbon monoxide adsorption onto Ti-graphene, with high Ti coverage ( $C_2Ti$ ) is shown. The process is at 300 K. In the final configuration we can see the dissociation of the CO molecule when adsorbed. The initial orientation of the molecule has no influence on the result. The adsorption energy is  $-5.22 \text{ eV}$ . The O atom ends up bonded to three Ti atoms and the C atom to four Ti atoms. There is some electronic charge transfer from Ti to C and O.

We considered as valence electronic states for carbon [6]:  $2s^2 2p^2$ ; for oxygen:  $2s^2 2p^4$ ; for titanium:  $3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ . We used the pseudopotentials given in Ref. 6. For the reader's convenience, we show here the values in  $\text{\AA}$ , of the different cut-off radii  $r_l$ . For carbon:  $r_s = 0.794$  and  $r_p = 0.815$  with the  $s$  pseudopotential as the local component; for oxygen:  $r_s=r_p=0.661$ , with the  $s$  pseudopotential as the local component; for titanium:  $r_s = 0.807$ ,  $r_p = 0.750$ ;  $r_d = 1.257$ , with the  $p$  pseudopotential as the local component.

We performed non-relativistic and non-spin polarized calculations. The cut-off energy was 1100 eV and we took 40 k points within the Monkhorst-Pack special k point scheme [11]. The threshold energy convergence was  $1.2 \times 10^{-5} \text{ eV}$ .

With the oxygen and carbon pseudo potentials we obtained by energy minimization in the CO molecule, for the

length of the C-O bond 1.151 Å (the experimental value is 1.128 Å [12]).

After optimization of the titanium-graphene system (C<sub>2</sub>Ti), the Ti atoms are contained in two different planes [6]. The nearest Ti atom to the graphene plane is at 1.828 Å. The other plane of titanium atoms is at a distance of 3.239 Å from the graphene plane. In this way the shortest distance from a Ti atom on the lower plane to a Ti atom on the upper plane is 2.815 Å. The distance Ti-Ti is 4.22 and 2.44 Å on the upper plane and on the lower plane, respectively [6]. We have a hexagonal distribution of Ti atoms [6]. Each Ti is above a carbon hexagon. On the other hand, it is well known that the Ti [001] surface is hexagonal, with the atoms on one plane, and a Ti-Ti distance of 2.95 Å [13]. In this way, the surface for our system Ti-graphene (C<sub>2</sub>Ti) resembles the Ti [001] surface. The two surfaces are not identical.

From Löwdin population analysis it is found that 75% of C atoms present a net charge of -0.039 and 25% of them have a charge of +0.011. The Ti atom in the lower plane has a net charge of +0.548 and the Ti atom in the upper plane has a net charge of +0.335 [6].

In the CO molecule the C atom has a negative charge and the O atom has a positive charge. We considered three initial orientations of the CO molecule to study its adsorption on the graphene-Ti system. The first one was with the molecule line parallel to the graphene plane; the second one was with the molecule line perpendicular to the adsorption surface, with the C atom below the O atom; the third was with the molecule line also perpendicular to the graphene-Ti surface and the C atom above the O atom. We define the adsorption energy of the molecule:

$$\Delta E = E(\text{Ti-graphene} + \text{CO}) - [E(\text{Ti-graphene}) + E(\text{CO})];$$

where  $E(\text{Ti-graphene} + \text{CO})$  is the energy of the final configuration;  $[E(\text{Ti-graphene}) + E(\text{CO})]$  is the energy of the initial system, which is the energy of the Ti-graphene alone with no interaction with CO, plus the energy of the CO molecule alone.

For each initial position of the CO molecule, we allowed the system to follow an evolutionary process using molecular dynamics, with a temperature of 300 K and a time step of 1 femtosecond. There were around 800 steps to reach equilibrium clearly.

The positively charged Ti atoms pull the negatively charged C atom towards the surface and repel the O atom. Thus, for the first initial position of the molecule when it is initially parallel to the surface, it rotates in such a way that the C atom gets closer to the Ti-graphene surface than the O atom. At this point the attractive force on the C atom is larger than the repulsion on the O atom by the Ti atoms. When the CO molecule is very close to the surface, the molecule interacts very strongly with the Ti atoms of the upper plane. The O atom traps electronic charge from the Ti atoms of the

upper plane, becomes negative and ends up bonded to three Ti atoms. The CO molecule is dissociated. The C atom also traps electrons, becoming more negative and it is adsorbed on the surface in such a way that the C atom is bonded to four Ti atoms. This is shown in Fig. 1.

For the second initial orientation of the molecule the C atom is below the O atom. The attractive force on the C atom is larger than the initial repulsion on the O atom by the Ti atoms. The molecule approaches the surface and it is adsorbed in the fashion we have described above.

For the third initial orientation of the molecule, the C atom is above the O atom. The molecule is initially repelled by the positive Ti atoms. Because of thermal fluctuation it becomes slightly inclined with respect to the surface and it is rotated by the action of the positive charge of the Ti atoms. In this manner the molecule approaches the surface with the C atom closer to the surface than the O atom and it is adsorbed in the way described previously.

The adsorption energy for the CO molecule is -5.22 eV. The O-Ti distances are 2.12, 1.86 and 1.86 Å, respectively. The C-Ti distances are 2.07, 1.96, 1.92 and 2.12 Å, respectively. The final C-O distance is 3.08 Å. The angles Ti-C-Ti are 109.35, 94.99, 92.27 and 157.79°, respectively; the angles Ti-O-Ti are 90.67, 103.58 and 81.37°, respectively. The angle C-Ti-O is 91.74°.

From Löwdin population analysis, the final charge of the C atom is -0.027 (the initial charge before adsorption was -0.015); the final charge of the O atom is -0.011 (the initial charge before adsorption was 0.015). It is clear that Ti atoms transfer electronic charge to the C atom and to the O atom.

There are experimental reports on the dissociative adsorption of a CO molecule on the Ti [001] surface in Ref. 4. As we expected, the way that we found, in which the CO molecule dissociates on the Ti-graphene system (C<sub>2</sub>Ti), is consistent with the experimental reports in Ref. 4. Thus, these two surfaces share this property. It is convenient to mention that a similar situation occurred with the adsorption of a water molecule. The same two surfaces also share the way in which a water molecule is adsorbed and dissociated [6].

Finally, we increased the temperature to 600 K, and up to 1300 K in order to find out if the adsorbed CO molecule could be desorbed. It was not desorbed. From here it is clear that it is not possible, for practical purposes, to have a renewed cycle of CO adsorption.

## Acknowledgements

We thank Dirección General de Asuntos del Personal Académico de la Universidad Nacional Autónoma de México, for partial financial support by Grant IN-111807 and we also thank Kan Balam Super-Computing center for technical assistance.

---

\* e-mail fernando@fisica.unam.mx

1. J.C. Campuzano, *The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis* (Elsevier Amsterdam 1990) Vol. 3A.
2. H.D. Shih, F. Jona, D.W. Jepsen, and P.M. Marcus, *J. Vac. Sci. Technol.* **15** (1978) 596.
3. C.R. Fischer, L.A. Burke, and J.L. Whitten, *Phys. Rev. Lett.* **49** (1982) 344.
4. M.V. Kuznetsov, D.P. Frickel, E.V. Shalaeva, and N.I. Medvedeva, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **96** (1998) 29.
5. R. Mota, Solange B. Fagan, and A. Fazzio, *Surf. Sci.* **601** (2007) 4102.
6. E. Rangel, G. Ruiz-Chavarría, and L.F. Magaña, *Carbon* **47** (2009) 531.
7. R. Stockbauer, D.M. Hanson, S.A. Flodström, and T.E. Madey, *Phys Rev B* **26** (1982) 1885.
8. S. Scandolo *et al.*, **220** (2005) 574.
9. J.P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23** (1981) 5048.
10. N. Troullier and J.L. Martins, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 1993.
11. X. Gonze, P. Käckell, and M. Scheffle, *Phys Rev B* **41** (1990) 12264.
12. H.J. Monkhorst and J.D. Pack, *Phys Rev B* **13** (1976) 5188.
13. *Handbook of Chemistry and Physics* Edited by D.R. Lide (80th ed. CRC, 2000 Boca Raton FL).

## 10.- REFERENCIAS.

En la elaboración de esta bibliografía se ha seguido el criterio de incluir la mayor cantidad de información posible sobre cada referencia para facilitar al lector la búsqueda por un lado y la evaluación de la posible utilidad por otro. Con base en esto se han incluido los títulos y nombres completos de los autores cuando ha sido posible.

- [1]. Mihova St., Godjevargova T. "Biosorption of Heavy Metals from aqueous solutions". 2001; Vol. 19. No. 08. On line.
- [2]. Bacaoui A., Dahbi A. "Experimental design to optimize preparation of activated carbons for use in water treatment". *Environ. Sci. Technol.* 2002; No. 36, pp. 3844-3849.
- [3]. Uschida M., Kawasaki U. "Competitive adsorption of chloroform and iron ion onto activated carbon" *Journal of Colloid and Interface Science.* 1999; No. 220, pp. 406-409.
- [4]. Da Costa A., Pereira F. "Bioaccumulation of copper, zinc, cadmium and lead by *Bacillus* sp., *B. cereus*, *B. sphaericus* and *B. subtilis*" *Brazilian Journal of Microbiology.* 2001; No. 32, pp. 1-5.
- [5]. Boddu V., Krishnaiah A., Talbot J., Smith E. "Removal of hexavalent chromium from wastewater using a new composite chitosan biosorbent." *Environ. Sci. Technol.* 2003; No. 37, pp. 4449-4456.
- [6]. Dias M. A., Pimentel P., Lacerda I. "Aspergillus terreus strain immobilized in a polyurethane matrix" *Lett Appl Microbiol.* 2002; No. 34, pp. 46-50.
- [7]. Quintelas C., Tavares T. "Removal of chromium (VI) and cadmium (II) from aqueous solutions by a bacterial biofilm supported on granular activated carbon" *Biotechnology letters.* 2001; No. 23, pp. 1394-1353.
- [8]. Rivera-Utrilla J., Bautista-Toledo I., Ferro-García M. A., Moreno-Castilla C. "Bioadsorption of Pb(II), Cd(II) and Cr(VI) on activated carbon from aqueous solutions" *Carbon* 2003; No. 41, pp. 323-330.
- [9]. L. Q. Long y R. T. Yang, "Carbon Nanotubes as Superior Sorbent for Dioxins," *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 2058 (2001).
- [10]. La Agencia para la Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA).
- [11]. Cañizares-Vilanueva R.O. "Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana" *Revista Latinoamericana de Microbiología.* 2000; No. 42, pp. 131-143.
- [12]. X. E. E. Reynhout. *The Wondrous World of Carbon Nanotubes 'a review of current carbon nanotube technologies'*, Eindhoven University of Technology, 27 February 2003.
- [13]. Sumio Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* 354, 56 - 58 (1991).
- [14]. Froudakis, G. E., *Journal of Physics-Condensed Matter*, 14, (17), R453-R465, 2002.
- [15]. Jeloica, L. y Sidis, V., *Chemical Physics Letters*, 300, (1-2), 157-162, 1999.
- [16]. Cracknell, R. F., *Molecular Physics*, 100, (13), 2079-2086, 2002.
- [17]. Froudakis, George E., *Nano Letters*, 1, (4), 2001.
- [18]. Yang, F. H. y Yang, R. T., *Carbon*, 40, (3), 437-444, 2002.
- [19]. Bauschlicher, Charles W., Jr., *Nano Letters*, 1, (5), 2001.
- [20]. Lee, H. H., Wan, C. C., Wang, Y. Y., *Journal of Power Sources*, Article in press, 1-7, 2003.
- [21]. Gao, B., Kleinhammes, A., Tang, X. P., Bower, C., Fleming, L., Wu, Y., y Zhou, O., *Chemical Physics Letters*, 307, (3-4), 153-157, 1999
- [22]. Fischer, J. E., *Chemical Innovation*, 30, (10), 21-27, 2000.
- [23]. Yang, Z. y Wu, H., *Materials Chemistry and Physics*, 71, (1), 2001.

- [24]. Shimoda, H., Gao, B., Tang, X. P., Kleinhammes, A., Fleming, L., Wu, Y., y Zhou, O., *Physical Review Letters*, 8801, (1), art-015502, 2002.
- [25]. Shin, H. C., Liu, M. L., Sadanadan, B., y Rao, A. M., *Journal of Power Sources*, 112, (1), 216-221, 2002.
- [26]. Dubot, P. y Cenedese, P., *Physical Review B*, 6324, (24), art-241402, 2001.
- [27]. Kar, T., Pattanayak, J., y Scheiner, S., *Journal of Physical Chemistry A*, 105, (45), 10397-10403, 2001.
- [28]. Dillon, A. C., Gilbet, K. E. H., Parilla, P. A., Alleman, J. L., Hornyak, G. L., Jones, K. M., y Heben, M. J., C0 80401-3393, 2002.
- [29]. Hirscher, M., Becher, M., Haluska, M., Quintel, A., Skakalova, V., Choi, Y. M., Dettlaff-Weglikowska, U., Roth, S., Stepanek, I., Bernier, P., Leonhardt, A., y Fink, J., *Journal of Alloys and Compounds*, 330, (654-658), 2002.
- [30]. Atkinson, K., Roth, S., Hirsher, M., y Grunwald, W., *Fuel Cells Bulletin*, 38), 9-12, 2002.
- [31]. Liu, C., Fan, Y. Y., Liu, M., Cong, H. T., Cheng, H. M., y Dresselhaus, M. S., *Science*, 286, (5442), 1127-1129, 1999.
- [32]. Dodziuk, H. y Dolgonos, G., *Chemical Physics Letters*, 356, (1-2), 79-83, 2002.
- [33]. Rzepka, M., Lamp, P., Casa-Lillo, M. A., *Journal of Physical Chemistry B*, 102, (52), 1998.
- [34]. Levesque, D., Gicquel, A., Darkrim, F. L., y Kayiran, S. B., *Journal of Physics-Condensed Matter*, 14, (40), 9285-9293, 2002.
- [35]. Silvera, Isaac F. y Goldman, Victor V., *Journal of Chemical Physics*, 69, (9), 1978.
- [36]. Wang, Qinyu y Johnson, J. Karl, *Journal of Chemical Physics*, 110, (1), 1999.
- [37]. Darkrim, F. L., Malbrunot, P., y Tartaglia, G. P., *International Journal of Hydrogen Energy*, 27, (2), 193-202, 2002.
- [38]. Williams, K. A. y Eklund, P. C., *Chemical Physics Letters*, 320, (3-4), 352-358, 2000.
- [39]. Cheng, H. M., Yang, Q. H., y Liu, C., *Carbon*, 39, (10), 1447-1454, 2001.
- [40]. Jochen Greim, Karl A. Schwetz "Boron Carbide, Boron Nitride, and Metal Borides" in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Wiley-VCH: Weinheim: 2005*.
- [41]. H. J. Xiang, J. L. Yang, J. G. Hou, y Q. S. Zhu, *Phys. Rev. B* 68, 035427, 2003.
- [42]. M. Terauchi, M. Tanaka, K. Suzuki, A. Ogino, K. Kimura, *Chem. Phys. Lett.* 324, 359, 2000.
- [43]. R. Z. Ma, Y. Bando, H. W. Zhu, T. Sato, C. L. Xu, y D. H. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* 124, 7862, 2002.
- [44]. R. Z. Ma, Y. Bando, T. Sato, D. Golberg, H. W. Zhu, C. L. Xu, y D. H. Wu, *Appl. Phys. Lett.* 81, 5225, 2002.
- [45]. C. Tang, Y. Bando, X. Ding, S. Qi, y D. Golberg., *J. Am. Chem. Soc.* 124, 14550, 2002.
- [46]. Alan L. Myers, *Thermodynamics of Adsorption. Perteneiente a la publicación Chemical Thermodynamics for Industry - Ed. T.M. Letcher, 2004*.
- [47]. Levine, I. N. (2001). *Química Cuántica*. Pearson Educacion Madrid.
- [48]. McQuarrie, D. A. y Simon J. D. (1997). *Physical Chemistry: A Molecular Approach*. University Science Books.
- [49]. Carlo Adamo y Vincenzo Barone. Exchange functionals with improved long-range behavior and adiabatic connection methods without adjustable parameters: The mpw and mpw1pw models. *The Journal of Chemical Physics*, 108(2): 664-675, 1998.
- [50]. Carlo Adamo y Vincenzo Barone. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The pbe model, *Journal of Chemical Physics*, 110(13): 6158-6170, 1999.
- [51]. Carlo Adamo y Vincenzo Barone. Physically motivated density functionals with improved performances: The modified perdew-burke-ernzerhof model, *Journal of Chemical Physics*, 116(14): 5933-5940, 2002.

- [52]. J. A. Alonso y L. A. Girifalco. A non-local approximation to the exchange energy of the non-homogeneous electron gas. *Solid State Commun.*, 24:135, 1977, y Nonlocal approximation to the exchange potential and kinetic energy of an inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B*, 17: 3735, 1978.
- [53]. O. A. V. Amaral y R. McWeeny. Simple molecular wavefunctions with correlation corrections. *Theor. Chim. Acta*, 64: 171-180, 1983.
- [54]. A. D. Becke. Hartree-fock exchange energy of an inhomogeneous electron gas. *Int. J. Quantum Chem.*, 23: 1915, 1983.
- [55]. A. D. Becke. On the large-gradient behavior of the density functional exchange energy. *J. Chem. Phys.*, 85: 7184, 1986.
- [56]. A. D. Becke. Correlation energy of an inhomogeneous electron gas: A coordinate-space model. *J. Chem. Phys.*, 88: 1053, 1988.
- [57]. A. D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, 38(6): 3098-3100, 1988.
- [58]. D. Young. *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real World Problems*. Wiley-Interscience, New York, 2001.
- [59]. Born, M., y J.R. Oppenheimer, *Am. J. Phys.* 84, 451 (1927).
- [60]. Hohenberg, P., y W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, 864B (1964).
- [61]. Kohn, W., y L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140, 1133A (1965).
- [62]. E. Wigner. Effects of the electron interaction on the energy levels of electrons in metals. *Trans. Faraday Soc.*, 34:678, 1938.
- [63]. L. Hedin y B. I. Lundqvist. Explicit local exchange-correlation potentials. *J. Phys. C*, 4:2064, 1971.
- [64]. J. P. Perdew y A. Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, 23:5048, 1981.
- [65]. Kohn, A., D.J. Singh, y C.J. Umrigar, *Phys. Rev. B* 51, 4105 (1995).
- [66]. Ashcroft, N.W., N.D. Mermin, 1976, *Solid State Physics*, (Saunders College Publishing), p. 133.
- [67]. Chadi, D.J., y M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* 8, 5747 (1973).
- [68]. Joannopoulos, J. D., y M. L. Cohen, *J. Phys. C* 6, 1572 (1973).
- [69]. Monkhorst HJ, Pack JD. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys Rev B* 1976;13:5188–92.
- [70]. Yin, M. T., y M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* 25, 7403 (1982).
- [71]. Hamann, D.R., M. Schlüter, y C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* 43, 1494 (1979).
- [72]. Kerker, G., *J. Phys. C* 13, L189 (1980).
- [73]. Bachelet, G.B., D.R. Hamann, y M. Schlüter, *Phys. Rev. B* 26, 4199 (1982).
- [74]. Troullier N, Martins JL. Efficient pseudopotentials for planewave calculations. *Phys Rev B* 1991; 43: 1993–2006.
- [75]. Vanderbilt, D., *Phys. Rev. B* 32, 8412 (1985).
- [76]. S. Scandolo, P. Giannozzi, C. Cavazzoni, S. de Giron, A. Pasquarello, y S. Baroni, First-principles codes for computational crystallography in the Quantum-ESPRESSO package. *Z. Kristallogr*, 220, 574, 2005.
- [77]. K. S. Novoselov et al., *Science* 306, 666 (2004).
- [78]. K. S. Novoselov et al., *Nature (London)* 438, 197 (2005).
- [79]. N. H. Shon y T. Ando, *J. Phys. Soc. Jpn.* 67, 2421 (1998).
- [80]. T. Ando et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* 71, 1318 (2002).
- [81]. C. Oshima y A. Nagashima, *J. Phys. Condens. Matter* 9, 1 (1997).

- [82]. Yu. S. Dedkov et al., Phys. Rev. B 64, 035405 (2001).
- [83]. G. Bertoni et al., Phys. Rev. B 71, 075402 (2005).
- [84]. A. T. N'Diaye et al., Phys. Rev. Lett. 97, 215501 (2006).
- [85]. V. M. Karpan et al., Phys. Rev. Lett. 99, 176602 (2007).
- [86]. G. Giovannetti et al., Phys. Rev. B 76, 073103 (2007).
- [87]. S. Marchini et al., Phys. Rev. B 76, 075429 (2007).
- [88]. B. Uchoa et al., Phys. Rev. B 77, 035420 (2008).
- [89]. Kelly BT. Physics of graphite. London: Applied Science Publishers; 1981. p. 197.
- [90]. O. Leenaerts, B. Partoens, y F. M. Peetersz, Adsorption of H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CO, NO<sub>2</sub>, and NO on graphene: A first-principles study.
- [91]. F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, y K. S. Novoselov, Nature Materials 6, 652 (2007).
- [92]. Alejandro Montoya, Fanor Mondragón y Thanh N. Truong publicado, CO<sub>2</sub> adsorption on carbonaceous surfaces: a combined experimental and theoretical study, Carbon 41 (2003) 29–39.
- [93]. Becke AD. Density functional thermochemistry. II. The effect of the Perdew-Wang generalized-gradient correlation correction. J. Chem Phys 1992; 97(12): 9173-7.
- [94]. Becke AD. Density functional thermochemistry. I. The effect of the exchange-only gradient correction. J. Chem Phys 1992; 96(3): 5648-52.
- [95]. Becke AD. Density functional thermochemistry. III. The role of the exact exchange. J. Chem Phys 1993; 98(7): 2155-60.
- [96]. Lee C, Yang W, Parr RG. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. Phys Rev B: Condens Matter 1998; 37(2): 785-9.
- [97]. B. Marchon, W, T. Tysoe, J. Carrazza, H. Heinemann y G. A. Somorjai, Reactive and Kinetic Properties of Carbon Monoxide and Carbon Dioxide on a Graphite Surface, J. Phys. Chem. 1988, 92, 5144-5149.
- [98]. G. Bomchil, A. Huller, T. Rayment, S. J. Roser, M. V. Smalley, R. K. Thomas, J. W. White, A. D. Buckingham, The Structure and Dynamics of Methane Adsorbed on Graphite [and Discussion], The Royal Society en Vol. 290, No. 1043, November 1980, pp. 537-552.
- [99]. Shizhong Yang, Lizhi Ouyang, James M. Phillips, y W. Y. Ching, Density-functional calculation of methane adsorption on graphite (0001), PHYSICAL REVIEW B 73, 165407, 2006.
- [100]. G. Vidali, G. Ihm, H-Y. Kim, y M. W. Cole, Surf. Sci. Rep. 12, 133 (1991).
- [101]. Alessandra Ricca y Charles W. Bauschlicher Jr., The physisorption of CH<sub>4</sub> on graphite and on a (9,0) carbon nanotube, Chemical Physics 324 (2006) 455–458.
- [102]. M. Muris, N. Dufau, M. Bienfait, N. Dupont-Pavlovsky, Y. Grillet, J.P. Palmari, Langmuir 16 (2000) 7019.
- [103]. M. Muris, M. Bienfait, P. Zeppenfeld, N. Dupont-Pavlovsky, M. Johnson, O.E. Viches, T. Wilson, Appl. Phys. A 74 (Suppl.) (2002) 1293.
- [104]. M. Muris, N. Dupont-Pavlovsky, M. Bienfait, P. Zeppenfeld, Surf. Sci. 492 (2001) 67.
- [105]. M. Bienfait, P. Zeppenfeld, N. Dupont-Pavlovsky, M. Muris, M. Johnson, T. Wilson, M. DePies, O.E. Viches, Phys. Rev. B 70 (2004) 035410.
- [106]. S. Talapatra, A. D. Migone, Phys. Rev. B 65 (2002) 045416.
- [107]. S. Talapatra, V. Krugleviciute, A. D. Migone, Phys. Rev. Lett. 89 (2002) 246106.
- [108]. W. Si, J.K. Johnson, Phys. Rev. Lett. 91 (2003) 015504.
- [109]. M. R. Johnson, S. Rols, P. Wass, M. Muris, M. Bienfait, P. Zeppenfeld, N. Dupont-Pavlovsky, Chem. Phys. 293 (2003) 217.
- [110]. J. Zhao, A. Buldum, J. Han, J.P. Lu, Nanotechnology 13 (2002) 195.

- [111]. Nicolás A. Cordero y Julio A. Alonso, The interaction of sulfuric acid with graphene and formation of adsorbed crystals, *Nanotechnology* 18 (2007) 485705 (7pp).
- [112]. Koji Kawasaki, Adsorption of CO, O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> on Titanium Film by Electrical Conductivity Measurements, *Japanese Journal of Applied Physics* en Vol. 10, No.10, October 1971.
- [113]. G. B. Raupp, y J. A. Dumesic, Adsorption of carbon monoxide, carbon dioxide, hydrogen, and water on titania surfaces with different oxidation states, *J. Phys. Chem.*, 1985, 89 (24), 5240-5246.
- [114]. Yasuo Fukuda, Gerald M. Lancaster, Fumihiko Honda, y J. Wayne Rabalais, Chemisorption of CO on (1011) titanium studied by XPS, UPS, FDMS, and AIB, *J. Chem. Phys.* 69(8), October 1978.
- [115]. Wang Fancheng, Wan Huilin, K.R. Tsai, Wang Shuiju y Xu Fuchun, Electron spectroscopic study of adsorption of methane on titanium dioxide surfaces, *Catalysis Letters* 12 (1992), 319-326.
- [116]. Y. Zhang y H. Dai, *Appl. Phys. Lett.* 77, 3015 (2000).
- [117]. Y. Zhang, N.W. Franklin, R. J. Chen, y H. Dai, *Chem. Phys. Lett.* 331, 35 (2000).
- [118]. O. Gulseren, T. Yildirim, y S. Ciraci, *Phys. Rev. Lett.* 87, 116802 (2001).
- [119]. C. K. Yang, J. Zhao, y J. P. Lu, *Phys. Rev. B* 66, 041403(R) (2002).
- [120]. E. Durgun et al., *Phys. Rev. B* 67, 201401(R) (2003).
- [121]. S. Dag, E. Durgun, y S. Ciraci, *Phys. Rev. B* 69, 121407 (2004).
- [122]. Y. Zhang, N. W. Franklin, R. J. Chen, y H. Dai, Metal coating on suspended carbon nanotubes and its implication to metal-tube interaction, *Chem. Phys. Lett.* 331, 35 (2000).
- [123]. T. Yildirim y S. Ciraci, *Phys. Rev. Lett.* 94, 175501 (2005).
- [124]. L. Barfotti, P. Jensen, A. Hoareau, M. Treilleux, B. Cabaud, A. Perez, F.C.S. Aires, *Surf. Sci.* 367 (1996) 276.
- [125]. Q. Ma, A. Rosenberg, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 2827.
- [126]. M. Baumer, J. Libuda, H. Freund, *Surf. Sci.* 327 (1995) 321.
- [127]. P. Kruger, A. Rakotomahevitra, J. Parlebas, C. Demangeat, *Phys. Rev. B* (1998) 5276.
- [128]. S.S. Peng, B.R. Cooper, Y.G. Hao, *Philos. Mag.* 73 (1996) 611.
- [129]. D. Tomanek, W. Zhong, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 12623.
- [130]. Q. Ma, R. Rosenberg, *Surf. Sci.* 391 (1997) L1224.
- [131]. I. Moulett, *Surf. Sci.* 333 (1995) 697.
- [132]. J. Arthur, A. Cho, *Surf. Sci.* 36 (1973) 641.
- [133]. T. Ohno, Y. Chen, S. Harvey, G.H. Kroll, P. Benning, J. Weaver, L. Chibante, R. Smalley, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 2389.
- [134]. V. Vijayakrishnan, A. Santra, R. Seshadri, R. Nagarajan, T. Pradeep, C.N.R. Rao, *Surf. Sci.* 262 (1992) L87.
- [135]. E. Parks, K. Kerns, S.R.B. Winter, *Phys. Rev. B* (1999).
- [136]. M. Menon, A. Andriotis, G. Froudakis, *Chem. Phys. Lett.* 320 (2000) 425.
- [137]. J. L. F. Silva et al., *Phys. Rev. Lett.* 90, 066104 (2003).
- [138]. P. C. Rusu, Ph.D. thesis, University of Twente, 2007; ver <http://purl.org/utwente/58034>.
- [139]. Henry JA. Carbon monoxide. *Journal of Accident and Emergency Medicine* 1999; 16: 91-92.
- [140]. Boyd, D. A., F. M. Hess, y G. B. Hess, 2002, "Infrared absorption study of physisorbed carbon monoxide on graphite," *Surf. Sci.* 519, 125–138.
- [141]. Chesters, M. A., y J. Pritchard, 1971, "LEED and surface potential study of carbon monoxide and xenon adsorbed on Cu (100)," *Surf. Sci.* 28, 460–468.
- [142]. Heidberg, J., M. Warskulat, y M. Folman, 1990, "Fouriertransform-infrared spectroscopy of carbon monoxide physisorbed on highly oriented graphite," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 54/55, 961–970.

- [143]. Lide DR, editor. Handbook of chemistry and physics. Boca Raton, FL: CRC; 2000. p. 9–16.
- [144]. Graedel, T.E. & Crutzen, P.J. (1993) Atmospheric change. An Earth System perspective. Freeman, N. York.
- [145]. T. E. Madey, Surf. Sci. 29, 571, (1972).
- [146]. T. U. Nahm y R. Gomer, Surf. Sci. 389, 177, (1997).
- [147]. Robert G. Parr y Weitao Yang, Density functional theory of atoms and molecules, Oxford University Press, 1989.
- [148]. P. A. M. Dirac, Note on exchange phenomena in the thomas atom, Proc. Cambridge Phil. Soc. 26(1930), 376.
- [149]. D. M. Ceperley y B. J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. Phys. Rev. Lett., 45(7): 566-569, 1980.
- [150]. Michiel Sprick, Jurg Hutter, y Michelle Parrinello, Ab initio molecular dynamics simulation of liquid water: Comparison of three gradient-corrected density functionals, J. Chem. Phys 105 (1996), 1142.
- [151]. M. Gell-Mann y K. A. Brueckner. Correlation energy of an electron gas at high density. Phys. Rev., 106: 364, 1957.
- [152]. W. J. Carr, Jr y A. A. Maradudin. Ground-state energy of a high-density electron gas. Phys. Rev. A, 133: 371, 1964.
- [153]. W. J. Carr, Jr. Energy, specific heat, and magnetic properties of the low-density electron gas. Phys. Rev., 122:1437, 1961.
- [154]. W. J. Carr, Jr, R. A. Coldwell-Horsfall, y A. E. Fein. Anharmonic contribution to the energy of a dilute electron gas-interpolation for the correlation energy. Phys. Rev., 124: 747, 1961.
- [155]. P. Gombas. Die Statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen. Springer Verlag, Viena, 1949.
- [156]. P. Gombas. Pseudopotentials. Springer-Verlag, New York, 1967.
- [157]. B. Y. Tong y L. J. Sham. Application of a self-consistent scheme including exchange and correlation effects to atoms. Phys. Rev., 144(1): 1-4, 1966.
- [158]. U. von Barth y L. Hedin. A local exchange-correlation potential for the spin polarized case: I. J. Phys. C, 5: 1629, 1972.
- [159]. J. F. Janak, V. L. Moruzzi, y A. R. Williams. Ground state thermomechanical properties of some cubic elements in the local-density formalism. Phys. Rev. B, 12: 1257, 1975.
- [160]. O. Gunnarsson y B. I. Lundqvist. Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism. Phys. Rev. B, 13(10): 4274-4298, 1976.
- [161]. S. H. Vosko, L. Wilk, y M. Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. Can. J. Phys., 58: 1200, 1980.
- [162]. Martin Fuchs y Matthias Scheffler, Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density functional theory, Com. Phys. Comm. 119 (1999), 67.
- [163]. L. Kleinman y D. M. Bylander, Phys. Rev. Lett. 48 (1980) 1425.
- [164]. Gonze X, Kackell P, Scheffler M. Ghost states for separable, normconserving, ab initio pseudopotentials. Phys Rev B 1990; 41: 12264–7.
- [165]. M. Teter, Phys. Rev. B, 48, 5031 (1993).
- [166]. E. L. Shirley, D.C. Allan, R. M. Martin y J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. B, 40, 3652 (1989).
- [167]. S.G. Louie, S. Froyen y M.L. Cohen, Phys. Rev. B, 26, 1738 (1982).
- [168]. W. E. Pickett, Comput. Phys. Rep., 9, 115 (1989).
- [169]. Dabo I., Kozinsky B., Singh-Miller N. E. y Marzari N. 2008, Phys. Rev. B 77 115139.