



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS  
INSTITUTO DE FÍSICA

ESTUDIO DE ADSORCIÓN DE CONTAMINANTES EN EL SISTEMA  
SEMIFULLERENO C<sub>30</sub> - Ti

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA)

PRESENTA:  
MÓNICA ARACELI CANALES LIZAOLA

TUTOR PRINCIPAL  
DR. LUIS FERNANDO MAGAÑA SOLÍS  
INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM

MIEMBRO COMITÉ TUTOR  
DR. RAÚL PATRICIO ESQUIVEL SIRVENT  
INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM

MIEMBRO COMITÉ TUTOR  
M. en C. JOSÉ LUIS JIMÉNEZ RAMÍREZ  
POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS

MÉXICO, D. F. MAYO 2015



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.

## Resumen

Utilizando la teoría de la funcional de la densidad (DFT) y el formalismo del pseudopotencial, se realizan cálculos ab initio para estudiar el comportamiento de la adsorción de distintas moléculas contaminantes en un sistema formado por un semi-fullereno ( $C_{30}$ ) con base pentagonal, decorado con un átomo de Titanio, con la capacidad de adsorber distintos tipos de moléculas contaminantes  $CO$ ,  $CO_2$  y  $O_3$ . Encontramos que el Titanio ( $Ti$ ) se quimisorbe tanto en la parte cóncava como convexa de la superficie. Debido a que es más fuerte la interacción entre el titanio y la superficie  $C_{30}$  en su parte cóncava se considera a este arreglo como el más estable para la adsorción de las moléculas.

Encontramos que para las moléculas de  $CO$  y  $CO_2$  el sistema propuesto ( $C_{30}-Ti$ ) es capaz de quimisorberlas, sin importar la orientación inicial de éstas con respecto a nuestra superficie.

Para el caso del ozono ( $O_3$ ), encontramos que en una de las orientaciones de esta molécula con respecto a nuestro sistema presenta disociación al ser adsorbida, obteniendo como resultado una molécula de oxígeno ( $O_2$ ) a 300 K y presión atmosférica, la cual se escapa, devolviéndose al medio ambiente y quedando un átomo de oxígeno quimisorbido en el titanio anclados al  $C_{30}$ .

Mónica Canales Lizaola

ESTUDIO DE ADSORCIÓN DE  
CONTAMINANTES EN EL SISTEMA  
SEMIFULLERENO  $C_{30} - Ti$

*2015, México D.F., UNAM, Instituto de Física.*



# Índice general

<b>Introducción</b>	<b>1</b>
<b>1. Fullerenos <math>C_{60}</math> y sus aplicaciones.</b>	<b>3</b>
1.1. Carbono . . . . .	3
1.2. Alótropos de carbono . . . . .	3
1.3. Fullerenos $C_{60}$ . . . . .	4
1.3.1. Estructura de Fullerenos $C_{60}$ . . . . .	5
1.3.2. Aplicaciones de los Fullerenos en Nanomateriales . . . . .	5
1.4. Fragmentos de $C_{60}$ o Buckybowls . . . . .	6
1.5. Estructuras de carbono como adsorbedores . . . . .	7
1.6. Adsorción . . . . .	8
1.6.1. Fisisorción . . . . .	9
1.6.2. Quimisorción . . . . .	9
<b>2. Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)</b>	<b>11</b>
2.1. Sistemas de N-partículas . . . . .	11
2.2. Aproximación Born-Oppenheimer . . . . .	12
2.3. Aproximación de Hartree-Fock . . . . .	13
2.3.1. Aproximación de Hartree . . . . .	13
2.3.2. Aproximación de Hartree-Fock . . . . .	15
2.4. Método Thomas-Fermi-Dirac . . . . .	15
2.5. Teoría del Funcional de la Densidad . . . . .	17
2.5.1. El formalismo de DFT . . . . .	17
2.5.2. Ecuaciones de Kohn-Sham . . . . .	20
2.6. Funcional de intercambio y correlación . . . . .	21
2.6.1. La Aproximación de Densidad Local LDA y LSDA . . . . .	22
2.6.2. La Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA) . . . . .	22
2.7. Dinámica Molecular . . . . .	23
2.7.1. Temperatura en la simulación MD. . . . .	24
2.7.2. Presión en la simulación MD. . . . .	24

<b>3. Pseudopotenciales</b>	<b>25</b>
3.1. Pseudopotenciales . . . . .	25
3.2. Pseudopotenciales de conservación de norma (NCPs) . . . . .	26
3.2.1. Condiciones de conservación de norma . . . . .	26
3.3. Potenciales Ultrasuaves . . . . .	27
<b>4. Estudio de la interacción entre la superficie <math>C_{30}</math> y un átomo <math>Ti</math></b>	<b>29</b>
4.1. Semifullereno $C_{30}$ . . . . .	29
4.2. Estudio del sistema $C_{30}-Ti$ . . . . .	30
<b>5. Estudio de la adsorción de <math>CO</math>, <math>CO_2</math> y <math>O_3</math> en el sistema <math>C_{30} - Ti</math></b>	<b>39</b>
5.1. Estudio de la adsorción de $CO_2$ en $C_{30} - Ti$ . . . . .	39
5.2. Análisis de la adsorción de $CO$ en el sistema $C_{30} - Ti$ . . . . .	45
5.3. Análisis de la adsorción de $O_3$ en el sistema $C_{30} - Ti$ . . . . .	53
<b>Conclusiones</b>	<b>61</b>
<b>A. Ondas Planas</b>	<b>63</b>
<b>B. Quantum Espresso</b>	<b>65</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>69</b>

# Introducción

Los diferentes avances computacionales han facilitado el desarrollo de métodos analíticos modernos con los cuales se ha logrado mejorar la caracterización y modelado de diferentes materiales, haciendo una contribución significativa al desarrollo de nuevos materiales y en la comprensión tanto de sus propiedades como de sus posibles aplicaciones. Entre las ventajas que encontramos en los métodos computacionales está su bajo costo, en comparación con los métodos experimentales, su poder de predicción y la capacidad de obtener conclusiones que nos pueden dirigir a resultados útiles. Estos resultados pueden contribuir a la búsqueda de nuevos materiales y sistemas eficaces para encontrar soluciones de los diferentes problemas que enfrenta la humanidad, como por ejemplo, la contaminación ambiental.

El objetivo principal de este trabajo es proponer el desarrollo de nuevos materiales capaces de adsorber moléculas contaminantes del aire, tratando de contribuir al conocimiento de nuevos materiales nanométricos que contribuyan a la resolución de problemas ambientales que son cada vez más urgentes. Nos centramos en el estudio de la adsorción de distintas moléculas contaminantes por la nueva generación de nanoestructuras de carbono (nanofibras, nanotubos, fullerenos, nano-conos, etc...), las cuales permiten una mejora en la adsorción debido a que presentan nuevas propiedades físicas y químicas, que podrían resultar en nuevas aplicaciones. En particular, los estudios de la estructura y propiedades de los fullerenos  $C_{60}$  como sólidos moleculares, y sus aplicaciones potenciales para materiales basados en éstos.

Nuestro estudio se centra en las posibles aplicaciones de un semi-fullereno o buckyball, formado por 30 átomos de carbono con base pentagonal, a la adsorción de contaminantes. Los buckyballs ofrecen acceso tanto a su superficie cóncava como a la convexa, en contraste con los fullerenos que sólo tienen acceso a la parte convexa. Esto facilita la utilización de los semi-fullerenos como vehículos recolectores o removedores de diferentes agentes. En este trabajo analizamos las propiedades de adsorción y electrónicas del sistema  $C_{30}$  dopado con un átomo de  $Ti$  cuando éste interactúa con algunas moléculas contaminantes, como son el  $CO$ ,  $CO_2$  y el  $O_3$ . Para dicho objetivo se utilizaron métodos computacionales Ab Initio, tomando como base la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) y el formalismo del Pseudopotencial.

En el primer capítulo revisamos las propiedades de los fullerenos, describimos las nuevas propuestas que se han desarrollado sobre superficies parecidas a la nuestra, y las posibles aplicaciones en la tecnología que se han estudiado para este tipo de superficies. En este capítulo también abordamos el concepto de adsorción de materiales y citamos algunos ejemplos de las

superficies de carbono construidas a nanoescala.

Para estudiar las propiedades electrónicas y de adsorción de nuestro sistema necesitamos métodos que nos permitan estudiarlo a nivel cuántico, por lo que en el segundo capítulo se introduce la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), la cual presentamos a partir de la construcción que se hizo de ella al combinar resultados de algunos métodos de aproximación y que sirve de modelo teórico en el que se basan los métodos computacionales utilizados en el estudio de las propiedades de nuestro sistema. En este capítulo empezamos describiendo la aproximación de Born-Oppenheimer y los resultados obtenidos en las teorías de Hartree-Fock y de Thomas-Fermi-Dirac; presentamos su formalismo teórico y planteamos las ecuaciones de Kohn-Sham como una forma de obtener la densidad electrónica. También se introduce el concepto de Dinámica Molecular (MD), que describe la evolución temporal de los núcleos de un sistema molecular, y es tratada con las ecuaciones de Newton. En el capítulo 3 abordamos la teoría de los Pseudopotenciales, que es utilizada como una aproximación que nos permite un tiempo de cómputo más corto.

En el cuarto y quinto capítulo presentamos los resultados obtenidos, tanto para la superficie propuesta como la interacción de ésta con las distintas moléculas contaminantes. Para el caso del ozono también se hicieron cálculos de Dinámica Molecular (MD), encontrando resultados alentadores. Finalmente presentamos las conclusiones de nuestro trabajo.

# Capítulo 1

## Fullereno $C_{60}$ y sus aplicaciones.

### 1.1. Carbono

Al carbono se le puede considerar un elemento sobresaliente por varias razones; es uno de los componentes básicos de la vida, ya que todas las formas de vida sobre la Tierra contienen este elemento y presenta una gran afinidad para enlazarse químicamente con otros átomos, incluyendo otros átomos de carbono. Hasta el día de hoy se conocen al menos 6 formas alotrópicas del carbono: diamante, grafito, carbono amorfo como el hollín y el carbón vegetal. Estos se conocen desde hace miles de años y son de gran importancia para la industria y la vida cotidiana. Otras formas alotrópicas del carbono fueron descubiertas en el siglo pasado, como el fullereno [39] y los nanotubos de carbono [33], mientras que en este siglo el grafeno [22]. El carbono forma una gran variedad de estructuras con características muy distintas debido a que su configuración electrónica ( $1s^2, 2s^2, 2p^2$ ) existe en tres diferentes hibridaciones:  $sp^2$ ,  $sp^3$  y  $sp^1$ . Una de las áreas que ha generado gran interés actualmente en la investigación nanotecnológica, es la de los alótropos de carbono; que consisten en distintos materiales que se crean a partir de las diferentes configuraciones moleculares que toma este elemento. Los avances científicos están demostrando que variar las diferentes formas de combinación a nivel atómico de este elemento podría cambiar radicalmente el futuro tecnológico.

### 1.2. Alótropos de carbono

Los alótropos, tanto del carbono como en general de cualquier elemento, son resultado de la forma en que los átomos se encuentran enlazados y distribuidos entre sí. Un caso muy conocido es el grafito y el diamante, ambos están compuestos sólo de átomos de carbono y la única diferencia entre ellos es la forma en que se unen. En el caso del grafito figura (1.1) los átomos de carbono se encuentran unidos unos con otros a través de enlaces dobles, formando anillos hexagonales en los que se intercala un enlace sencillo con uno doble; a su vez éstos se unen con otros anillos hasta formar láminas planas. El apilamiento de varias de estas láminas planas, una encima de la otra, hacen que sean fácilmente deslizables y den lugar a la estructura de grafito, lo que explica que sea una sustancia blanda y quebradiza. Por el contrario, para el caso del diamante los átomos de carbono se encuentran enlazados tetrahédricamente a través de enlaces sencillos, dando lugar a

una estructura tridimensional cuya unidad mínima se denomina adamatano figura (1.1). Esta red tridimensional es la que le proporciona al diamante su rigidez y dureza característica. Además del carbono amorfo, el grafito y el diamante, se encuentran las formas recientemente descubiertas que lucen prometedoras y las cuales son el producto de los avances de la nanotecnología; éstas son: los fullerenos, los nanotubos de carbono y el grafeno.

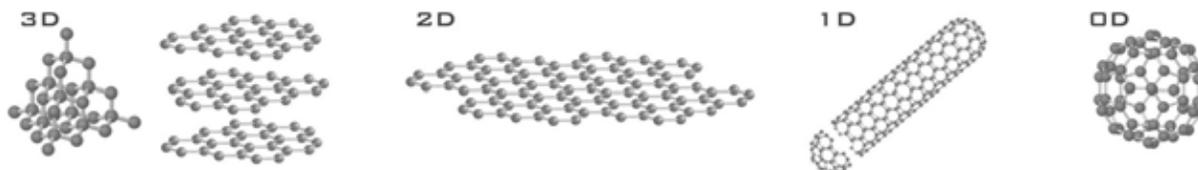


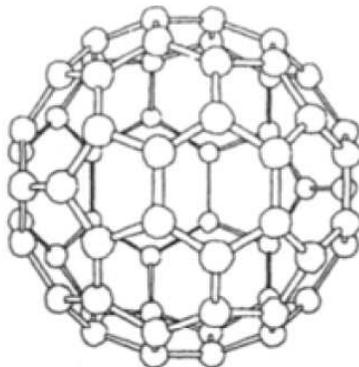
Figura 1.1: Alótropos de Carbono. Diamante, grafito, grafeno, nanotubo y fullereno.

### 1.3. Fullereno $C_{60}$

El fullereno, como una forma alotrópica del carbono, fue descubierto a mediados de los años 80's. Despertó un gran interés no sólo por su belleza estructural sino también por sus interesantes aplicaciones (figura 1.2). Aunque ya había sugerencias teóricas de la existencia de una molécula de carbono de forma icosaedrales químicamente estable (Osawa 1970), su descubrimiento experimental se les atribuye a Curl, Kroto y Smalley (1985) [39], quienes al intentar simular en el laboratorio la producción de agregados de carbono observados en el medio interestelar, mientras realizaban experimentos para observar el resultado de la vaporización del grafito. En este experimento, pudieron observar que la variación de la atmósfera de helio llevaba a optimizar la producción de agregados con exactamente la masa de 60 átomos de carbono. A esta molécula con una estructura cerrada, hueca, en forma de red que consta sólo de átomos de carbono se le denominó Fullereno.

El nombre de fullereno fue tomado para estas moléculas debido a que se asemejan al domo geodésico diseñado y construido por Richard Buckminster Fuller. El nombre de Buckminsterfullerene o buckyball es específico para la molécula de 60 átomos de carbono con una simetría icosaedrales.

Los fullerenos son sintetizados regularmente usando un arco de descarga entre dos electrodos de grafito en aproximadamente 200 torr de gas de  $He$ . Esto fue demostrado por primera vez en 1990 por Krätschmer. Esta descarga produce hollín de carbono que puede contener hasta 15% de fullerenos (13% de  $C_{60}$  y 2% fullerenos  $C_{70}$ ). Los fullerenos son separados del hollín, acorde con su masa, mediante el uso de cromatografía líquida y usando un disolvente tal como una mezcla de tolueno. También se ha reportado que se producen naturalmente en algunas formas del hollín en la *sunghite*, un mineral rico en carbono y en la fulgurita, que se forman debido a los rayos que caen en rocas ricas en carbono.

Figura 1.2: Fullereno  $C_{60}$  o Buckminsterfullereno

### 1.3.1. Estructura de Fullereno $C_{60}$

En el fullereno  $C_{60}$  o buckyball, los 60 átomos de carbono se encuentran localizados en los vértices de un icosaedro regular truncado con 20 caras hexagonales y 12 caras pentagonales; cada molécula tiene un diámetro de  $7.10\text{\AA}$ . La distancia promedio entre dos átomos de carbono es de  $1.44\text{\AA}$ , casi idéntico al del grafito ( $1.42\text{\AA}$ ). Cada carbono está unido con otros tres átomos de carbono, al igual que en el grafito.

Cada átomo de carbono tiene 4 electrones de valencia los cuales forman tres enlaces químicos, 2 enlaces simples y uno doble. Las caras hexagonales consisten en enlaces alternados simples y dobles, mientras que las caras pentagonales son definidas por enlaces simples. La longitud de los enlaces simples es de  $1.455\text{\AA}$ , que es mucho más grande que la distancia promedio ( $\approx 1\%$ ) de los enlaces ( $1.44\text{\AA}$ ), mientras el enlace doble es más corto, de  $1.391\text{\AA}$  [19]. Las estructuras de los fullerenos deben cumplir el teorema de Euler, el cual nos dice que podemos variar el número de caras hexagonales, es decir, que podemos tener un número arbitrario de hexágonos, pero siempre manteniendo el número de pentágonos, exactamente 12. Además, los pentágonos en la estructura deben estar separados uno del otro, debido a la regla de el pentágono aislado (IPR), creando de este modo una mayor estabilidad química y electrónica. Al fullereno  $C_{60}$  se le considera la molécula más grande estable formada a partir de un solo elemento. Por otra parte, la curvatura de la superficie cerrada de los fullerenos es producida a partir de pentágonos (convexos) y hexágonos de superficie plana. La molécula  $C_{60}$  presenta propiedades muy especiales debido a su alta simetría; el icosaedro truncado tiene 120 operaciones de simetría y su grupo puntual es el  $Ih$ . Cada molécula  $C_{60}$  con simetría icosaedral puede considerarse que tiene  $60 \times 3 = 180\sigma$  electrones haciendo enlaces a lo largo de la superficie del icosaedro y  $60\pi$  electrones con niveles de energía más altos con un estado de momento angular dado.

### 1.3.2. Aplicaciones de los Fullerenos en Nanomateriales

Los fullerenos ofrecen una amplia gama de aplicaciones potenciales en la creación de nuevos dispositivos dentro de la nanotecnología, debido a la gran variedad de propiedades que presentan.

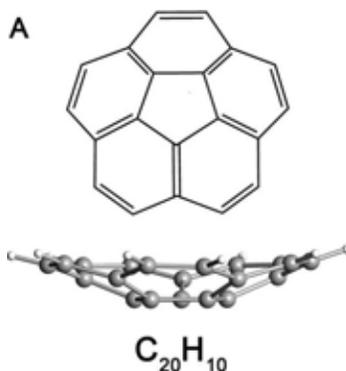
Algunas de ellas son: su alta simetría, su relativamente alta temperatura ( $33^\circ K$ ) para comportarse como superconductor, su naturaleza molecular al encontrarse en fase sólida, la larga familia de componentes que se pueden preparar con ellos, el comportamiento casi unidimensional de los nanotubos que se relacionan con los fullerenos. Estas aplicaciones potenciales como nanomateriales, ya sea en la electrónica, las comunicaciones ópticas o los sistemas biológicos, se derivan de las propiedades físicas únicas de estos materiales cuando tienen dimensiones de nanómetros y a que su pequeño tamaño ofrece posibilidades para su manipulación.

Un campo muy prometedor y de rápido crecimiento para la aplicación de la nanotecnología es la medicina, ya que ésta requiere nuevos instrumentos para analizar tejidos a nivel molecular, sensores tan pequeños que permitan observar las funciones celulares, pequeñas máquinas literalmente circulando dentro del tejido humano neutralizando toxinas químicas y patógenos. Varios grupos de materiales han sido estudiados extensivamente como portadores de carga; en este grupo se encuentran los buckyballs y los nanotubos de carbono. Otra atractiva aplicación de estos nanomateriales es la creación de dispositivos a nanoescala o nanobots para mejorar terapias y diagnósticos.

#### 1.4. Fragmentos de $C_{60}$ o Buckybowls

Los materiales basados en el fullereno han atraído un considerable interés desde el descubrimiento del  $C_{60}$ . El estudio de estos compuestos se centra tanto en su síntesis como en sus posibles aplicaciones. Algunos de estos estudios han sido dirigidos a investigar la derivación y la extensión de los fragmentos de fullerenos, los cuales tienen la capacidad de imitar algunas de las propiedades físico-químicas exhibidas por los fullerenos y mostrar otras nuevas [19] [40].

El 20 de enero de 1966, la Revista de la Sociedad Química de Estados Unidos publicó un artículo escrito por Richard Lawton y Wayne Barth [43], que marcó el nacimiento de la química moderna. Por primera vez se reportó una nueva clase de compuestos de hidrocarburos aromáticos, no planos y en forma de tazón. El  $C_{20}H_{10}$ , el cual se le conoce como corannulene, fue el primer compuesto con una estructura geodésica que tiene superficies cóncavas y convexas (figura 1.3). Durante los siguientes años se ha tenido una gran cantidad de estudios sobre este tipo de moléculas geodésicas y se han buscado nuevas formas de poder sintetizar este tipo de redes curvadas de átomos de carbono trigonales, lo cual sería clave para el acceso a decenas de fragmentos más grandes de fullerenos, o "buckybowls".

Figura 1.3:  $C_{20}H_{10}$ , Corannulene

El corannulene ( $C_{20}H_{10}$ ), donde es útil como posible intermediario en el desarrollo de los buckybowls, ya que tiene una estructura similar a la del  $C_{60}$ . Ejemplo de éstos, son los trabajos sobre los benzannulated corannulene ( $C_{40}H_{10}$ ), los cuales son considerados bloques de construcción potenciales para la síntesis de buckybowls de mayor tamaño.

## 1.5. Estructuras de carbono como adsorbedores

Durante mucho tiempo los carbones activados (materiales porosos con una gran área de superficie) se han utilizado para el tratamiento de agua y la adsorción de gas. Sin embargo las estructuras de carbono construidas a nanoescala (nanofibras, nanotubos, fullerenos, nanocones, el grafeno, nanocintas de grafeno, nano diamantes, etc..) que cuentan con superficies relativamente grandes, presentan nuevas propiedades electrónicas y químicas que les permiten alcanzar una adsorción mejorada. Esto podría permitir el desarrollo de nuevas formas de generación de energía limpia, como son los dispositivos de almacenamiento de hidrógeno, sensores, soportes catalíticos, inhibidores de virus, etc.

Actualmente se desarrollan nuevas tecnologías que se basan en las posibilidades de introducir metales, carburos u óxidos metálicos dentro de los diferentes alótropos de carbono, lo cual los hace ideales para la eliminación de metales pesados y gases contaminantes, con bajos costos de operación y fácil implementación. El estudio de la adsorción es importante por estar involucrada en casi todos los procesos industriales donde las superficies juegan un papel central<sup>1</sup>. No sólo por su aplicación a nivel industrial, sino también desde un punto de vista físico y químico, los factores que determinan los procesos de adsorción en los nuevos materiales de carbono son de suma importancia para su mejor entendimiento.

---

<sup>1</sup>Tal vez el ejemplo más relevante a nivel industrial es la catálisis heterogénea, puesto que usualmente los reactivos son adsorbidos antes de que puedan reaccionar

## 1.6. Adsorción

La adsorción es el proceso mediante el cual un sólido es capaz de retener partículas en su superficie tras entrar en contacto con ésta. La cantidad central en cualquier descripción de la adsorción es la superficie de energía potencial (PES) del sistema. Ésta corresponde a la energía del hiperplano sobre la configuración espacial de las coordenadas atómicas de los átomos involucrados. La PES da directamente la información acerca de las energías y los sitios de adsorción, la frecuencia vibracional de los adsorbatos, los caminos de reacción y la existencia de barreras para la adsorción, la difusión y las reacciones, es decir, ilustran la energía del proceso de adsorción. La adsorción se puede dar de dos formas: en una adsorción física o fisisorción o en una química o quimisorción (figura 1.4). En la primera, interviene la fuerza de atracción de van der Waals y la fuerza de repulsión de Pauli, mientras que la segunda, corresponde a la creación de enlaces químicos entre el sustrato y adsorbato. Dicha interacción puede ser clasificada en enlace iónico, metálico o covalente.

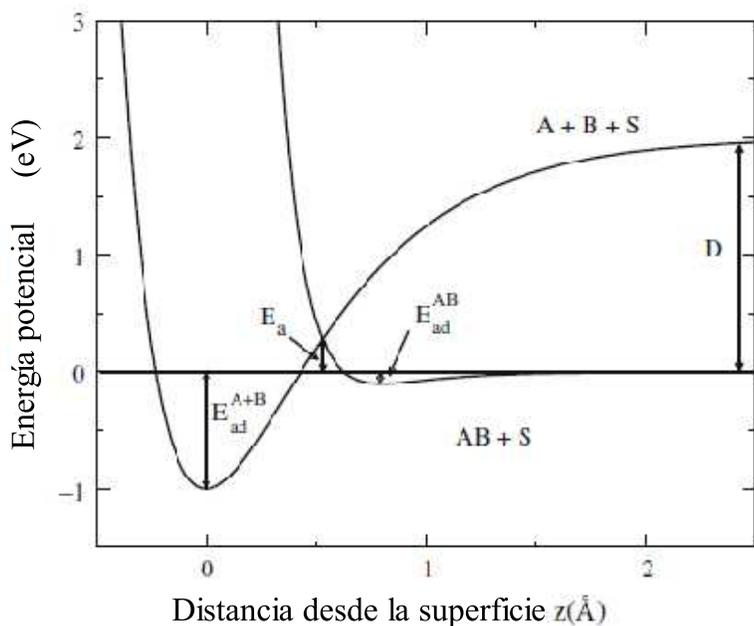


Figura 1.4: Curvas de energía potencial contra distancia a la superficie; en esta gráfica se muestran por separado la curva de fisisorción ( $AB+S$ ) la cual se da alrededor de los  $\sim 0.1$  eV y la de quimisorción ( $A+B+S$ ).

### 1.6.1. Fisorción

En la fisorción, la forma más débil de adsorción, no se establece un verdadero enlace químico entre la superficie y el adsorbato. La unión es más bien debida a las fuerzas de van der Waals<sup>2</sup>. Aunque esta unión es por lo general débil ( 0.1 eV), es de hecho crucial para la unión de una amplia gama de materiales.

La interacción de van der Waals es puramente atractiva, sin embargo, más cerca de la superficie está la repulsión de Pauli, la cual es particularmente fuerte para átomos con capas de valencia completa. Por lo tanto, habrá un equilibrio entre el corto alcance de la repulsión de Pauli y el largo alcance de la atracción de van der Waals y la interacción química.

Los recientes avances en la caracterización de la fisorción (10-12, tascon 112) están en gran medida relacionadas con i) materiales ordenados mesoporosos, que exhiben un tamaño uniforme de poros con una estructura ordenada periódicamente y que pueden por lo tanto ser utilizadas como un modelo de adsorbentes para la comprobación de teorías de la adsorción de gases; ii) experimentos realizados cuidadosamente junto con técnicas experimentales de bajo costo; iii) desarrollo y aplicación de aproximaciones microscópicas tales como la teoría del funcional de densidad (DFT) de fluidos inhomogéneos, así como métodos basados en la simulación molecular. Estos métodos teóricos y computacionales modernos, que se basan en la mecánica estadística de nanofases, describen la configuración del adsorbato a un nivel molecular.

### 1.6.2. Quimisorción

En contraste con la fisorción, en la quimisorción hay enlaces químicos reales<sup>3</sup>, que causan una modificación de la estructura electrónica. Sin embargo, la estructura de bandas no es una herramienta conveniente para la discusión y análisis directo de la naturaleza de los enlaces químicos. A menudo, un análisis de la densidad local de estados, en particular la proyección de densidad de estados (PDOS), es más adecuada para analizar la naturaleza y la simetría de los enlaces químicos entre el sustrato y adsorbato ( [25]pag.110).

La estructura electrónica de ambos, tanto del sustrato como del adsorbato, es fuertemente perturbada por la interacción ( [25] pag.116). Con el fin de obtener el cambio en la densidad de estados en la quimisorción, se realiza los cálculos completos de la estructura electrónica auto-consistente de la interacción del sistema. Sin embargo, para establecer tendencias cualitativas y el mecanismo básico, es a menudo muy útil describir un sistema complejo por un hamiltoniano con un número limitado de parámetros. Para la discusión de las contribuciones energéticas de la quimisorción, junto con la teoría del funcional de la densidad (DFT), es útil reagrupar los distintos términos en la expresión de la energía total:

---

<sup>2</sup> El momento dipolar inducido de un adsorbato no polar interactúa con sus propias cargas imagen en el sólido polarizable, lo que significa que la atracción es causada por las fuerzas de van der Waals.

<sup>3</sup>Esto significa que hay una hibridación significativa entre los estados electrónicos del adsorbato y el sustrato

$$\begin{aligned}
E_{tot} &= \sum_{i=1}^N \varepsilon_i + E_{xc}[n] - \int v_{xc}(r) n(r) d^3r - V_H + V_{nucl-nucl} \\
&= \sum_{i=1}^N \varepsilon_i + E_{xc}[n] - \int v_{eff}(r) n(r) d^3r + V_H + V_{el-nucl} + V_{nucl-nucl} \\
&= \sum_{i=1}^N \varepsilon_i + E_{xc}[n] - \int v_{eff}(r) n(r) d^3r + E_{es}.
\end{aligned}$$

Donde  $E_{es}$  es la energía electrostática total del sistema. La energía de adsorción atómica está dada por la diferencia de energías entre de las partes por separado y el sistema en interacción:

$$E_{ads} = E_{tot}(atom/substrato) - (E_{tot}(substrato) + E_{tot}(atom)). \quad (1.1)$$

De acuerdo con esta última ecuación (1.1), las energías de adsorción son negativas si la adsorción es estable con respecto a la desorción. La convención en este trabajo será usar los signos de la ecuación 1.1 para la energía de adsorción ( $E_{ads}$ ) y el valor negativo de adsorción denotará la energía de enlace ( $E_b$ ).

## Capítulo 2

# Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

La mayoría de los problemas encontrados en la Mecánica Cuántica no se pueden resolver de manera exacta, por lo que para resolverlos recurrimos a los métodos de aproximación. Uno de estos métodos se basa en las ecuaciones de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), que permite obtener resultados muy precisos en el estudio de sistemas cuánticos de muchas partículas y proporciona una herramienta computacional muy práctica.

El formalismo de DFT se construyó a partir de combinar algunos aspectos de las teorías de Thomas-Fermi-Dirac y Hartree-Fock-Dirac. En este capítulo presentamos la Teoría del Funcional de Densidad por medio de resultados obtenidos en las teorías de Hartree-Fock y Thomas-Fermi-Dirac para un gas homogéneo de electrones, desarrollamos el formalismo teórico de Hohenberg-Kohn, deducimos las ecuaciones de Kohn-Sham, así como también estudiamos la funcional de intercambio y correlación. Finalizamos con la presentación del método de aproximación de Dinámica Molecular.

### 2.1. Sistemas de N-partículas

Un sistema atómico o molecular con  $M$  núcleos y  $N$  electrones, se puede describir con la ecuación de Schrödinger no-relativista, donde el hamiltoniano está dado por

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_I \frac{1}{m_I} \nabla_I^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_J \sum_{I>J} \frac{Z_I Z_J e^2}{R_{I,J}} - \sum_I \sum_i \frac{Z_I e^2}{r_{i,I}} + \sum_j \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{i,j}}, \quad (2.1)$$

donde los índices  $I$  y  $J$  se refieren a los núcleos y los  $i, j$  se refieren a los electrones.

Esta ecuación la podemos reescribir de forma reducida como

$$H = T_{nucl} + T_{el} + V_{nucl-nucl} + V_{nucl-el} + V_{el-el}, \quad (2.2)$$

donde  $T_{nucl}$  y  $T_{el}$  son los operadores que corresponden a la energía cinética de los núcleos y los electrones respectivamente,  $V_{nucl-nucl}$  representa las repulsiones entre los núcleos,  $V_{nucl-el}$

representa las atracciones entre el núcleo y los electrones; el último término  $V_{el-el}$  representa las repulsiones entre electrones [25].

La ecuación de Schrödinger para sistemas de N-partículas es

$$H\Psi(r, R) = E\Psi(r, R) \quad (2.3)$$

La solución exacta de forma analítica de la ecuación (2.3) se desconoce aún para sistemas atómicos muy sencillos, por lo que necesitamos recurrir a métodos de aproximación.

## 2.2. Aproximación Born-Oppenheimer

La idea central de la aproximación de Born-Oppenheimer es desacoplar los movimientos electrónico y nuclear, considerando la gran diferencia que existe entre las masas de los núcleos y los electrones (la masa de los núcleos es aproximadamente 1836 veces más grande que la de los electrones). Como resultado la energía cinética de los electrones es de  $10^2$  a  $10^3$  veces más grande que la del núcleo. Se puede suponer que los electrones siguen el movimiento del núcleo casi instantáneamente, o al menos como una buena aproximación, que los electrones se encuentran en movimiento en un campo donde los núcleos se encuentran fijos o en reposo. Esto permite separar la función de onda de la siguiente manera

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\Theta(\mathbf{R}), \quad (2.4)$$

donde  $\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  es la función de onda electrónica y  $\Theta(\mathbf{R})$  es la función de onda nuclear.

Si ahora definimos el hamiltoniano electrónico  $H_{el}$ , considerando las coordenadas  $\mathbf{R}$  de los núcleos como fijos, se tiene que

$$H_{el} = T_{el} + V_{nuc-nucl} + V_{nucl-el} + V_{el-el}. \quad (2.5)$$

Se observa que el término debido a la repulsión nuclear  $V_{nucl-nucl}$  es meramente una constante, ya que las coordenadas nucleares  $\mathbf{R}$  no actúan como variables sino como parámetros definidos en este hamiltoniano. La ecuación de Schrödinger para los electrones, donde se considera el núcleo fijo es, por lo tanto,

$$H_{el}(R)\Phi(r, R) = E_{el}(R)\Phi(r, R). \quad (2.6)$$

En la aproximación Born-Oppenheimer el valor de la energía  $E_{el}(\mathbf{R})$  se toma como el potencial del movimiento nuclear, donde suponemos que el núcleo se mueve de acuerdo con la ecuación

$$T_{nucl} + E_{el}(\mathbf{R})\Theta(\mathbf{R}) = E_{nucl}\Theta(\mathbf{R}). \quad (2.7)$$

En el movimiento del núcleo no consideramos los efectos cuánticos, por lo que la ecuación se resuelve de manera clásica, esto es,

$$m_I \frac{\partial^2}{\partial t^2} R_I = -\frac{\partial}{\partial R} E_{el}(R_I). \quad (2.8)$$

Nos interesa mostrar los diferentes métodos numéricos que se utilizan para resolver la ecuación (2.6) con el hamiltoniano electrónico dado por la ecuación (2.5). El tipo de método que elegimos depende de la naturaleza de nuestro sistema de estudio. En nuestro caso escogimos la Teoría del Funcional de la Densidad, la cual nos permite estudiar sistemas atómicos o moleculares con relativa facilidad con un costo computacional relativamente bajo. Más adelante, nos ocuparemos del movimiento de los núcleos, que serán tratados con la dinámica molecular (DM).

Como punto de partida para describir algunos de los métodos de aproximación iniciamos con la Teoría de Aproximación de Hartree-Fock, ya que nos permite introducir conceptos importantes tales como el campo autoconsistente (SCF) o electrón de intercambio y correlación.

## 2.3. Aproximación de Hartree-Fock

Como señalamos anteriormente, nos interesa la manera de resolver la ecuación de Schrödinger electrónica independiente del tiempo en la representación de Born-Oppenheimer, ecuación (2.6). Si omitimos el término que depende sólo de las coordenadas nucleares, el hamiltoniano de un sistema de  $N$  electrones está dado por

$$H_{el} = T_{el} + V_{nucl-el} + V_{el-el}, \quad (2.9)$$

donde  $V_{nucl-el}$ , actúa como un potencial externo sobre el electrón  $i$ . Definimos el potencial externo como

$$V_{ext} = - \sum_I \sum_i \frac{Ze^2}{r_{i,I}}. \quad (2.10)$$

Como el sistema tiene  $n$  electrones tendríamos que tratar con una ecuación diferencial parcial de  $3N$  variables, por lo que salvo los sistemas más simples, no hay forma de resolver la ecuación de manera exacta.

### 2.3.1. Aproximación de Hartree

Hartree propone que la función de onda para el sistema completo de  $N$  electrones sea un producto simple de orbitales atómicos  $\psi_i$ , donde dos electrones no se encuentren en el mismo estado, esto es,

$$\Psi_H(r_1, r_2, \dots, r_n) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\dots\psi_n(r_n). \quad (2.11)$$

Queremos que estos orbitales atómicos sean la mejor aproximación al estado base de un sistema de  $N$  electrones descrito por el  $H_{el}$ . De acuerdo con el principio variacional de Rayleigh-Ritz [25], los orbitales seleccionados son los que minimizan la energía electrónica, esto es,

$$\langle E \rangle = \frac{\langle \Psi_H | H | \Psi_H \rangle}{\langle \Psi_H | \Psi_H \rangle} \geq E_0, \quad (2.12)$$

lo que significa que, en general, la energía de cualquier estado propuesto siempre es un límite superior de la energía del estado base.

Si ahora determinarnos los valores esperados del hamiltoniano electrónico dado por la ecuación (2.9), para esta función de onda  $\Psi_H$ , obtenemos

$$\begin{aligned} \langle H \rangle &= \sum_{i=1}^N \int d^3r \psi_i^*(r) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(r) \right] \psi_i(r) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \int d^3r d^3r' \frac{e^2}{|r-r'|} |\psi_i(r)|^2 |\psi_j^*(r)|^2. \end{aligned} \quad (2.13)$$

Queremos que esta cantidad sea un mínimo frente a cambios pequeños de la función de onda  $\Psi_H$ , es decir, queremos minimizar la ecuación (2.13) bajo la constricción de que las funciones de onda  $\psi_i$  están normalizadas. Empleando el método de los multiplicadores indeterminados de Lagrange y considerando que las funciones de onda  $\psi_i$  y  $\psi_i^*$  son independientes, podemos minimizar la ecuación (2.13) con respecto  $\psi_i^*$  bajo la constricción de normalización, esto es

$$\frac{\delta}{\delta \psi_i^*} [\langle \Psi_H | H | \Psi_H \rangle - \sum_i^N \{ \varepsilon_i (1 - \langle \psi_i | \psi_i \rangle) \}] = 0. \quad (2.14)$$

Por lo tanto, las ecuaciones de Hartree para una función de onda completa para N electrones, son

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{ext}(r) + \sum_j^N \int d^3r' \frac{e^2}{|r-r'|} |\psi_j|^2 \right\} \psi_i = \varepsilon_i \psi_i. \quad (2.15)$$

Esta ecuación considera que el electrón se encuentra interactuando con el campo electrostático que generan todos los electrones, incluyendo a él mismo.

Si ahora tratamos a los electrones restantes como una distribución de carga negativa con densidad de carga  $\rho$ , podemos definir el potencial de Hartree  $V_H$  como

$$V_H(r) = \int d^3r' \rho'(r') \frac{e^2}{|r-r'|}, \quad (2.16)$$

donde la densidad de carga total  $\rho$  es

$$\rho(r) = -e \sum |\psi_i|^2. \quad (2.17)$$

Esta suma se extiende sobre todos los niveles ocupados de un electrón en el sistema.

El potencial  $V_H$  corresponde al potencial electrostático de todos los electrones, por lo que escribimos la ecuación de Hartree de manera compacta

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{ext}(r) + V_H(r) \right\} \psi_i = \varepsilon_i \psi_i, \quad (2.18)$$

donde las  $\psi_i$  son un conjunto ortonormal de funciones para el electrón en un orbital. Como la ecuación es no lineal, ésta se puede resolver iterando; el procedimiento para resolver la ecuación es llamado método de campo autoconsistente (SCF). Observamos que este método permite convertir formalmente una ecuación para N partículas acopladas en N ecuaciones de una partícula, donde cada una de las partículas se mueve en un potencial común determinado por las partículas restantes.

### 2.3.2. Aproximación de Hartree-Fock

El problema con el método de Hartree es que no toma en cuenta el principio de Pauli. Este principio requiere que el signo de  $|\Psi_H\rangle$  cambie cuando dos electrones sean intercambiados, es decir, la función de onda en las ecuaciones de Hartree debe ser totalmente antisimétrica. Esto lo corrige Fock sustituyendo el producto de los orbitales atómicos de la ecuación (2.11) por un determinante de Slater. Si además tomamos en cuenta al espín, podemos escribir cada una de las funciones de onda  $\psi_i(r_i\sigma_i)$ , donde  $\sigma_i$  es el espín,

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1\sigma_1) & \psi_1(r_2\sigma_2) & \cdots & \psi_1(r_N\sigma_N) \\ \psi_2(r_1\sigma_1) & \psi_1(r_2\sigma_2) & \cdots & \psi_1(r_N\sigma_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(r_1\sigma_1) & \psi_N(r_2\sigma_2) & \cdots & \psi_N(r_N\sigma_N) \end{vmatrix}. \quad (2.19)$$

Al remplazar la función  $\Psi_H$  por el determinante y seguir el mismo procedimiento que usamos para el método de Hartree, obtenemos

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{ext}(r) + V_H(r) \right\} \psi_i - \sum_j \int dr^3 \frac{e^2}{|r-r'|} \psi_j^*(r') \psi_i(r') \psi_j(r) \delta_{\sigma_i\sigma_j} = \varepsilon_i \psi_i. \quad (2.20)$$

Estas son las ecuaciones de Hartree-Fock, donde el término adicional es conocido como el término de intercambio. Debido a la complejidad de este término, en general es difícil encontrar la solución de forma exacta de estas ecuaciones; el único caso que se puede resolver de manera analítica es cuando consideramos un gas uniforme de electrones [25].

Podemos escribir el valor de la energía total de la aproximación de Hartree-Fock de manera compacta como

$$\langle \Psi_{HF} | H | \Psi_{HF} \rangle = E_{HF} = \sum_i \varepsilon_i - V_H - E_{xc}. \quad (2.21)$$

La energía de correlación queda definida como el error en la energía total, esto es,

$$E_{HF}^{corr} = E - E_{HF}. \quad (2.22)$$

## 2.4. Método Thomas-Fermi-Dirac

La idea original de considerar una funcional de la densidad como variable fundamental para sistemas cuánticos fue propuesta por Thomas y Fermi en 1927. Aunque este método no es suficientemente preciso para calcular la estructura electrónica, ilustra la manera en que trabaja la Teoría del Funcional de la Densidad.

Thomas y Fermi(1927), toman como variable fundamental la densidad electrónica  $\rho$ , en donde la energía cinética del sistema de electrones la aproximan por una funcional de esta densidad, la cual consideran como un gas homogéneo de electrones libres, además reemplazan el potencial de interacción entre los electrones  $V_H$  por el potencial clásico coulombiano  $J$ . En este método no se consideran los términos de intercambio y la correlación entre electrones. Esto lo extendió Dirac

en 1930, agregando al potencial coulombiano  $J$  el término de intercambio de energía de un gas de electrones libres.

Derivaremos las ecuaciones de Thomas-Fermi (TF) y Thomas-Fermi-Dirac (TFD) de manera simultánea, ya que TF se obtiene directamente de TDF al ignorar la contribución de los términos de intercambio y correlación. Tomamos el modelo de Hartree-Fock para la energía  $E_{HF}$  en la representación de matrices de densidad [25],

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ext}[\rho] + V_H[\rho] - K[\rho], \quad (2.23)$$

donde

$$T[\rho] = \int \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \rho_i(r_i, r_j) \right]_{r_i=r_j} dr_i, \quad (2.24)$$

es la funcional de la energía cinética; el potencial exterior de la ecuación (2.23) está dado por

$$V_{ext}[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr. \quad (2.25)$$

Sustituimos el potencial  $V_H$  por el potencial coulombiano  $J$ ,

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_i)\rho(r_j)}{|r_j - r_i|} dr_i dr_j \quad (2.26)$$

y el último término es el de intercambio, esto es,

$$K[\rho] = \frac{1}{4} \int \int \frac{1}{r_{ij}} \rho_i(r_i, r_j) \rho_i(r_j, r_i) dr_i dr_j. \quad (2.27)$$

Tomamos un sistema de  $N$ -electrones con una energía  $E$  en el estado base con una densidad electrónica  $\rho(r)$ , y definimos  $V_{el-el}$  como

$$V_{el-el}[\rho] = J[\rho] - K[\rho]. \quad (2.28)$$

La energía total es

$$E[\rho] = T[\rho] + \int \rho(r)v(r)dr + V_{el-el}[\rho]. \quad (2.29)$$

El problema principal es calcular la energía cinética  $T$ , por lo que si consideramos un gas de electrones libres y usando la estadística de Fermi obtenemos que la energía cinética  $T$  está dada por

$$T_{TF}[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(r)dr, \quad (2.30)$$

con

$$C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} = 2.8712, \quad (2.31)$$

donde el término de intercambio encontrado por Dirac es

$$K_D[\rho] = C_x \int \rho^{4/3}(r)dr, \quad (2.32)$$

con

$$C_x = \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} = 0.7386. \quad (2.33)$$

La energía es entonces

$$E_{TFD}[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(r) dr + \int \rho(r)v(r)dr + J[\rho] - C_x \int \rho^{4/3}(r)dr. \quad (2.34)$$

Esta es la funcional de Thomas-Fermi-Dirac; aunque no es un modelo preciso, es importante por que aparece la idea de considerar cada contribución en la energía como funcionales que toman como variable la densidad de carga  $\rho$ .

## 2.5. Teoría del Funcional de la Densidad

El principio fundamental de la Teoría del Funcional de la Densidad es que, cualquier propiedad de un sistema de muchas partículas interactuando se puede ver como una funcional de la densidad del estado fundamental, esto es, una función que determina toda la información de las funciones de onda de muchos cuerpos en el estado base y en todos los estados excitados. Los orígenes de esta teoría se encuentran en el trabajo de Hohenberg y Kohn.

### 2.5.1. El formalismo de DFT

La aproximación de Hohenberg y Kohn formula a la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) como una teoría exacta de sistemas de muchos cuerpos. La formulación se aplica a cualquier sistema de partículas que interactúan con un potencial  $V$ , incluyendo cualquier número de electrones y un núcleo fijo (aproximación de Born-Oppenheimer).

La Teoría de la Funcional de Densidad se basa en dos teoremas que fueron demostrados por Hohenberg y Kohn:

- Teorema I  
Para cualquier sistema de partículas que interactúan en un potencial externo  $V_{ext}(r)$ , el potencial se determina de manera única, excepto por una constante aditiva, por medio de la densidad de partículas del estado base.
- Corolario I  
Puesto que el hamiltoniano esta plenamente determinado, a excepción de un cambio constante de la energía, se deduce que las funciones de onda de muchos cuerpos se determinan para todos los estados (estado fundamental y estados excitados). Por lo tanto, todas las propiedades del sistema están completamente determinadas en términos de la densidad del estado fundamental.
- Teorema II  
Una funcional universal, en función de la densidad, puede ser definida para la energía y es válida para cualquier potencial externo. Para cualquier potencial particular, la energía del estado fundamental del sistema es el valor mínimo global de esta funcional, y la densidad que minimiza la funcional es la densidad del estado fundamental.

■ Corolario II

La funcional para la energía, por si sola, es suficiente para determinar la energía del estado fundamental y la densidad exacta. En general, los estados excitados de los electrones deben ser determinados por otros medios. No obstante, el trabajo de Mermin muestra que las propiedades de equilibrio térmico, tales como el calor específico, se pueden determinar directamente por la energía libre de la funcional de densidad.

### Demostración Teorema I

Partimos de las expresiones generales dadas por

$$n(r) = \frac{\langle \psi | n | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}, \quad (2.35)$$

$$E = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}, \quad (2.36)$$

que son la densidad y la energía en términos de las funciones de onda para muchos cuerpos.

Suponemos que tenemos dos diferentes potenciales externos que difieren en más de una constante aditiva y que conducen a la misma densidad del estado base. Los dos potenciales externos conducen a dos hamiltonianos diferentes,  $H^{(1)}$  y  $H^{(2)}$ , los cuales tienen diferentes funciones de onda en el estado base,  $\psi^{(1)}$  y  $\psi^{(2)}$ , que por hipótesis, tienen la misma densidad  $n_0(r)$  en este estado. A partir de que  $\psi^{(2)}$  no es el estado fundamental de  $H^{(1)}$ , se sigue que

$$E^{(1)} = \langle \psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \psi^{(1)} \rangle < \langle \psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \psi^{(2)} \rangle. \quad (2.37)$$

De la desigualdad estricta se sigue que, si el estado base que consideramos es no degenerado, siguiendo los argumentos de Hohenberg-Kohn, el último término de la ecuación se puede escribir como

$$\langle \psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \psi^{(2)} \rangle = \langle \psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \psi^{(2)} \rangle + \langle \psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} - \hat{H}^{(2)} | \psi^{(2)} \rangle = E^{(2)} + \int d^3r [V_{ext}^{(1)} - V_{ext}^{(2)}] n_0(r) \quad (2.38)$$

de modo que

$$E^{(1)} < E^{(2)} + \int d^3r [V_{ext}^{(1)} - V_{ext}^{(2)}] n_0(r). \quad (2.39)$$

Por otro lado, si consideramos  $E^{(2)}$  de la misma forma, encontramos la misma ecuación, pero con los superíndices intercambiados

$$E^{(2)} < E^{(1)} + \int d^3r [V_{ext}^{(2)} - V_{ext}^{(1)}] n_0(r). \quad (2.40)$$

Ahora, si nosotros sumamos las ecuaciones, llegamos a una contradicción:  $E^{(1)} + E^{(2)} < E^{(1)} + E^{(2)}$ .

Esto establece el resultado deseado: no puede haber dos diferentes potenciales externos que difieren en más de una constante aditiva que den lugar a la misma densidad de estados no

degenerados. La densidad determina de forma única al potencial externo. Como el hamiltoniano está determinado (a excepción de una constante aditiva) por la densidad del estado fundamental, entonces, la función de onda de cualquier estado es determinada por la solución de la ecuación con este hamiltoniano. Entre todas las soluciones que sean acordes con la densidad determinada, el único estado fundamental de la función de onda es el que tiene la energía más baja.

### Demostración del Teorema II

El segundo teorema se demuestra con la misma facilidad, una vez que se ha definido cuidadosamente el significado de una funcional de la densidad y se limita el espacio de las densidades. La prueba original de Hohenberg-Kohn se limita a la densidad  $n(r)$  de las densidades en el estado fundamental del hamiltoniano de electrones con el mismo potencial  $V$ . Estas densidades se conocen como "V-representable", las cuales definen un espacio de densidades posibles dentro del cual se puede construir funcionales de la densidad. Puesto que todas las propiedades tales como, la energía cinética, etc, están determinados únicamente si  $n$  es especificada, entonces cada una de estas propiedades puede considerarse como un funcional de  $n$ , incluyendo la energía funcional total, esto es,

$$E_{HK}[n] = T[n] + E_{int}[n] + \int d^3r V_{ext}(r)n(r) + E_{II} = F_{HK}[n] + [n] + \int d^3r V_{ext}(r)n(r) + E_{II}, \quad (2.41)$$

donde  $E_{II}$  es la energía de interacción de los núcleos. El funcional  $F$ , incluye todas las energías internas, cinética y potencial, del sistema electrónico de interacción,

$$F_{HK}[n] = T[n] + E_{int}[n], \quad (2.42)$$

que debe ser la misma para todos los electrones del sistema por construcción, ya que la energía cinética y energía de interacción de las partículas son funcionales sólo de la densidad. Consideremos ahora un sistema con la densidad de estados fundamental  $n^{(1)}$  que corresponda al potencial externo  $V$ . Después de la discusión anterior, la funcional de HK es igual al valor esperado del hamiltoniano en el estado fundamental, que tiene función de onda  $\psi^{(1)}$

$$E^{(1)} = E_{HK}[n^{(1)}] = \langle \psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \psi^{(1)} \rangle. \quad (2.43)$$

Ahora consideramos una densidad diferente, digamos  $n^{(2)}$ , lo que necesariamente corresponde a una función de onda diferente  $\psi^{(2)}$ . De esto, se deduce inmediatamente que la energía  $E^{(2)}$  de este estado es mayor que  $E^{(1)}$ , ya que

$$E^{(1)} = \langle \psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \psi^{(1)} \rangle < \langle \psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \psi^{(2)} \rangle = E^{(2)}. \quad (2.44)$$

Así, a la energía dada en términos de la funcional evaluada para estado el fundamental  $n_0(r)$ , le corresponde efectivamente el mínimo valor de esta expresión que para cualquier otra densidad  $n$ . De ello se deduce que, si la funcional  $F_{HK}[n]$  es conocida, se sigue que, al minimizar la energía total del sistema, con respecto a las variaciones en la función de densidad  $n(r)$ , uno podría encontrar la densidad del estado fundamental y la energía. Hay que tener en cuenta que

la funcional sólo determina las propiedades del estado fundamental; de aquí no podemos tener ninguna orientación sobre los estados excitados.

Esto nos lleva a la aproximación de Kohn-Sham, la cual se basa en el hecho que incluye la energía cinética de los electrones que no interactúan, en términos de funciones de onda de partículas independientes, además modela explícitamente la interacción como términos de funcionales de la densidad. Debido a que la energía cinética se trata en términos de orbitales (no como una funcional explícita de la densidad) las propiedades cuánticas en las que se basa no tienen ninguna relación simple con la densidad.

### 2.5.2. Ecuaciones de Kohn-Sham

El enfoque de Kohn-Sham consiste en reemplazar el sistema interactuante de muchos cuerpos, caracterizado por un hamiltoniano, con otro sistema auxiliar que se puede resolver con mayor facilidad.

Dado que no existe una forma única para elegir el sistema auxiliar más simple, el ansatz de Kohn-Sham supone que la densidad del estado fundamental del sistema de interacción original es igual a la de algunos que no interactúan con el sistema. Esto nos lleva a las ecuaciones de partícula-independiente para el sistema que no interactúa y que podemos considerar como soluble (por métodos numéricos), con todos los términos incorporados en una funcional de la densidad de intercambio-correlación. Al resolver las ecuaciones, encontramos que la densidad del estado fundamental y la energía del sistema de interacción original está limitada únicamente por las aproximaciones en el funcional de intercambio-correlación. Si consideramos el ansatz Kohn-Sham para el estado fundamental, el cual se basa en dos hipótesis: 1) La densidad del estado fundamental puede ser representada por la densidad del estado fundamental de un sistema auxiliar de partículas que no interactúan. Esto se llama "V-representabilidad-no interacción".

2) El hamiltoniano auxiliar se elige de tal manera que el operador de la energía cinética sea el usual y un potencial local efectivo  $V_{eff}$ , que actúe sobre un electrón en el punto  $r$ . Los cálculos se efectúan sobre el sistema auxiliar del sistema de partícula independiente definidos por el hamiltoniano auxiliar,

$$H_{aux}^{\sigma} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V^{\sigma}(r). \quad (2.45)$$

La forma de  $V$  no se especifica y las expresiones deben aplicarse para todos los  $V$  en algún rango, con el fin de definir funcionales para una gama de densidades. Para un sistema de electrones independientes caracterizado por este hamiltoniano, el estado fundamental tiene un electrón en cada uno de los orbitales  $N$ , con los valores propios de más bajo valor del hamiltoniano. La densidad del sistema auxiliar está dado por las sumas de cuadrados de los orbitales para cada espín, esto es,

$$n(r) = \sum_{\sigma} n(r, \sigma) = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^N |\psi_i^{\sigma}|^2. \quad (2.46)$$

La energía  $T$  para la partícula independiente está dada por

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^N \langle \psi_i^{\sigma} | \nabla^2 | \psi_i^{\sigma} \rangle \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^N |\psi_i^{\sigma}|^2 \quad (2.47)$$

y definimos la energía de Coulomb,

$$E_{Hartree} = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|}. \quad (2.48)$$

El enfoque de Kohn-Sham es volver a escribir la expresión Hohenberg-Kohn de la funcional de la energía del estado base en términos de la interacción de un sistema de muchos cuerpos de la forma

$$E_{KS} = T_S[n] + \int dr V_{ext}(r)n(r) + E_{Hartree}[n] + E_{II} + E_{xc}[n]. \quad (2.49)$$

Aquí  $V_{ext}$  es el potencial debido a los núcleos y cualesquiera otros campos externos y  $E_{II}$  es la interacción entre los núcleos. Así, la suma de los términos que contienen  $V_{ext}$ ,  $E_{Hartree}$  y  $E_{II}$  forman un grupo neutro que está bien definido.

La energía cinética de la partícula independiente  $T_s$  se da explícitamente como un funcional de los orbitales, pero,  $T$  para cada espín debe ser una funcional única de la densidad  $n$ ; esto se debe a los argumentos Hohenberg-Kohn aplicados al hamiltoniano de partícula independiente.

Todos los efectos de intercambio y correlación se agrupan en el término de la energía de intercambio-correlación  $E_{xc}$ . Comparando las expresiones de Hohenberg-Kohn y Kohn-Sham para la energía total encontramos que  $E_{xc}$  se puede escribir en términos de la funcional Hohenberg-Kohn como

$$E_{xc}[n] = F_{HK}[n] - (T_s[n] + E_{Hartree}[n]), \quad (2.50)$$

o de una forma más clara

$$E_{xc}[n] = \langle \widehat{T} \rangle - T_s[n] + \langle \widehat{V}_{int} \rangle - E_{Hartree}[n], \quad (2.51)$$

donde  $[n]$  denota una funcional de la densidad que depende tanto de la posición en el espacio como del espín. Podemos observar que  $E_{xc}[n]$  debe ser una funcional debido a que los términos del lado derecho son funcionales. La última ecuación muestra explícitamente que  $E$  es sólo la diferencia de la energía cinética y de las interacciones internas de un sistema de muchos cuerpos de aquellas interacciones ficticias de un sistema de partícula independiente con las interacciones electrón-electrón se reemplaza por la energía de Hartree.

Si la funcional de la energía definida en la ecuación se conoce, entonces la energía del estado fundamental y la densidad (exacta) del problema de electrones se podrían obtener por medio de la solución de las ecuaciones de Kohn-Sham para sistemas de partículas independientes. En la medida en que una forma aproximada de  $E$  describe el verdadero cambio de correlación de la energía, el método de Kohn-Sham proporciona un enfoque viable al cálculo de las propiedades del estado fundamental de un sistema de muchos electrones.

## 2.6. Funcional de intercambio y correlación

Al desarrollar el método Kohn-Sham observamos que bajo esta propuesta la funcional universal dada por la ecuación (2.51) y al poder escribir la funcional de la energía cinética de

manera exacta. Esto nos permite tratar de manera exacta la mayoría de las contribuciones de la energía electrónica de un átomo o sistema molecular, incluyendo una parte considerable de la energía cinética. No obstante este método demanda la forma explícita de la funcional  $E_{xc}$ , la cual contiene todos los efectos de intercambio y correlación, así como también la porción de energía cinética necesaria para obtener la energía verdadera del sistema. Se puede construir una funcional de intercambio y correlación muy precisa, que puede ser aproximada como una funcional de densidad local o casi local, usando como punto de partida el concepto de la aproximación local de la densidad que encontramos en el gas uniforme de electrones, que es la base de casi todas las funcionales actuales. Hay varias aproximaciones para la funcional de intercambio y correlación; en esta sección sólo presentaremos las aproximaciones más sobresalientes (LDA y GGA).

### 2.6.1. La Aproximación de Densidad Local LDA y LSDA

LDA fue la primera propuesta de aproximación para la funcional  $E_{xc}$ . Formulada en el trabajo de Kohn-Sham, muestra que las propiedades del gas uniforme de electrones pueden ser utilizadas en estudios teóricos de sistemas con densidad electrónica no - uniforme (moléculas, sólidos, etc). Proponen que si  $n$  varía lo suficientemente lento, entonces la funcional se puede escribir como

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(r) \varepsilon_{C_i} dr, \quad (2.52)$$

donde  $\varepsilon_{C_i}$  es la energía de intercambio y correlación de un gas uniforme de electrones con densidad  $n$ , la cual es conocida. La energía de intercambio del gas uniforme está dada por una simple forma analítica. La energía de correlación ha sido calculada con gran precisión por el método Monte-Carlo. Entre las desventajas de esta aproximación tenemos:

- Predice una energía de amarre más fuerte que la real llevando a valores de las constantes de la red a ser mas pequeñas.
- La predicción de la brecha en semiconductores es generalmente muy pequeña.
- Descarta todos los efectos de correlación no local.
- No tiene suficiente precisión para tratar problemas donde las interacciones dominantes son del tipo de enlace Van der Waals, y da una descripción muy pobre del enlace de hidrógeno, fenómenos esenciales para la mayor parte de la bioquímica.

LSDA es una de las aproximaciones locales más general y se puede formular en términos de otras dos densidades, o por la densidad total y una fracción de la polarización del espín.

### 2.6.2. La Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA)

El éxito de la LDA ha llevado a desarrollar varias Aproximaciones de Gradiente Generalizado con una gran mejoría sobre LDA para muchos casos. Ampliamente usados, las GGAs pueden mejorar los cálculos de DFT. Definimos la funcional de forma general como una funcional que depende tanto de la densidad como de su derivada espacial,

$$E^{GGA} = \int d^3r \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r), \nabla\rho(r)). \quad (2.53)$$

Estos potenciales comparados con las funcionales LDA, son mejores para átomos y moléculas, pero mejoran sólo parcialmente para los sólidos. Entre las ventajas encontramos que

- las energías de enlace, longitudes de enlace y geometrías moleculares son mejores que en LDA
- Mejora la descripción de los enlaces de hidrógeno.
- Predice el carácter ferromagnético bcc del  $F_e$

## 2.7. Dinámica Molecular

La Dinámica Molecular (MD) es un método multidisciplinario de simulación computacional que nos permite estudiar sistemas de muchas partículas, tanto en equilibrio como fuera de éste; dicho método es de uso común actualmente en el estudio de materiales nanoestructurados. El desarrollo de simulaciones moleculares tiene sus orígenes a principios de 1950 después del desarrollo computacional que se dio en E.U. durante la Segunda Guerra Mundial. Alder y Wainwright fueron los primeros en introducir el método MD (Alder y Wainwright, 1957, 1959). El objetivo principal en esos tiempos fue probar las diferentes fases del modelo de esferas duras. La necesidad de modelar líquidos llevaron al desarrollo de potenciales más realistas. El primero en modelar argón fue Rahman, quien utilizó el potencial de Lennard-Jones, el cual todavía es considerado como un potencial estándar para MD (Rahman, 1964). Este desarrollo dio pie a considerar un amplio rango de sistemas de materia condensada, los cuales van desde el agua líquida al silicón (Rahman Stillinger, 1974). Los esfuerzos por una modelación más realista han permitido aplicar MD a caracterizar excitaciones colectivas en los sólidos (Hensen, 1976). A mediados de 1980 se implementó el termostato MD, abriendo el camino a la investigación de la dinámica de fonones en sólidos de gases raros (Ladd 1986). A finales de 1990 ha habido un número creciente de estudios de MD en el transporte de calor a escala nanométrica motivado por mediciones finas de transporte de energía en nanomateriales (Voltz 1999). Un último nivel de la teoría en simulación molecular (simulaciones MD) que puede reproducir con precisión o incluso predecir muchos de los valores experimentales, son los métodos de dinámica molecular *Ab Initio*, los cuales enriquecieron ampliamente al conjunto formado por los esquemas tradicionales de dinámica molecular y los métodos de estructuras electrónicas.

Cuando realizamos una simulación MD de un sistema de muchas partículas, se hace uso de métodos numéricos para realizarla, obteniendo la posición y la velocidad de cada una de las partículas del sistema en cada instante del tiempo, es decir, obtenemos la trayectoria de un punto en el espacio fase como función del tiempo. Un punto importante de MD, es que separa el movimiento lento de los núcleos del movimiento rápido de los electrones con la aproximación de Born-Oppenheimer (la cual desacopla la dinámica internuclear de los movimientos de los electrones), mientras que el movimiento de los núcleos se analiza con las ecuaciones de Newton,

$$M_I \frac{d^2}{dt^2} \mathbf{R}_I = - \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} E_0(\{\mathbf{R}_I\}), \quad (2.54)$$

donde  $M_I$  y  $R_I$  son las masas y las coordenadas de  $N$  átomos, respectivamente, y  $E_0(\{\mathbf{R}_I\})$  es la energía total del estado base. Tanto la energía  $E_0(\{\mathbf{R}_I\})$  como la densidad electrónica se obtienen resolviendo las ecuaciones de Kohn-Sham, como se mencionó en el capítulo PONER REFERENCIA.

En los materiales que estudiamos, primero optimizamos la estructura y posteriormente, para introducir los efectos de la temperatura y la presión, se usa la dinámica molecular (MD).

### 2.7.1. Temperatura en la simulación MD.

Las simulaciones MD usan termostatos los cuales buscan mantener constante la temperatura del sistema. Dicho sistema es estudiado como un ensamble canónico (N V T). Hay tres formas de controlar la temperatura en una simulación MD.

**Rescalamientos de velocidades.** Este se compone del rescalmiente simple de velocidades y el termostato de Berendsen. Aunque estrictamente estos métodos no siguen un ensamble canónico, su desviación de éste puede ser pequeña. El rescalamiento de las velocidades de las partículas se obtiene al incluir la fuerza de Langevin disipativa en las ecuaciones de movimiento:

$$a_i(t) = \frac{F_i(t)}{m_i} + \frac{p_i(t)}{m_i\tau} \left[ \frac{T_0}{T(t)} - 1 \right], \quad (2.55)$$

donde  $T(t)$  es la temperatura instantánea y  $\tau$  tiene unidades de tiempo; este parámetro funciona como tiempo efectivo de relajación.

**Adición estocástica de fuerzas y/o velocidades.** Esta incluye el termostato de Andersen, Langevin y termostatos de Dinámica Disipativa de Partículas. En cada interacción se selecciona un cierto número de partículas, y se trazan sus momentos a partir de una distribución gaussiana a la temperatura prescrita. Con esto se imitan las colisiones con las partículas del baño a una temperatura dada T. El termostato hace esta reasignación de velocidades en cada un de los pasos temporales.

### 2.7.2. Presión en la simulación MD.

Muchos de los sistemas experimentales se consideran a presión constante. Para simular un sistema a presión constante se usan los barostatos los cuales controlan la presión. Basándose en la mecánica estadística para el gas ideal, y la aproximación de que las fuerzas son aditivas por pares, la presión se calcula como:

$$P(t) = \frac{1}{V(t)} \left[ NK_B T(t) + \frac{1}{3} \sum_i^N \sum_{j>1}^N F_{ij} r_{ij} \right], \quad (2.56)$$

donde  $V$  es el volumen,  $N$  es el número de partículas,  $F$  y  $r$  son las fuerzas y las distancias entre partículas. Para ajustar la presión en una simulación, lo que se modifica usualmente es el volumen. Esto se logra cambiando el tamaño de la celda unitaria en un sistema con condiciones de frontera periódicas.

## Capítulo 3

# Pseudopotenciales

Las ecuaciones de Kohn-Sham para un sistema molecular pueden resolverse expresando los orbitales en un conjunto completo de funciones de base conocidas, el cual aumenta significativamente con el número de electrones que tienen que ser tomados en cuenta. Ya que se usa una gran cantidad de funciones, el costo computacional aumenta para aplicaciones prácticas de la DFT. Pero la mayoría de las propiedades químicas y de estado sólido son casi en su totalidad determinadas por los electrones de valencia, mientras que la influencia de los electrones internos (core electrons) en estas propiedades es despreciable, es decir, que éstos casi no participan en ninguna interacción química.

Existe una manera de reemplazar el efecto de los electrones internos por un potencial efectivo de modo de que no se tomen en cuenta explícitamente, que es mediante la construcción de los llamados pseudopotenciales. El uso de los pseudopotenciales lleva un enorme ahorro en tiempos de computo.

### 3.1. Pseudopotenciales

La idea fundamental de un pseudopotencial es reemplazar el potencial de Coulomb y los efectos de los electrones ligados fuertemente al núcleo, por un potencial efectivo iónico actuando en los electrones de valencia. Un pseudopotencial puede ser generado en un cálculo atómico y luego usarlo para calcular propiedades de los electrones de valencia en moléculas o sólidos, considerando que los estados de los electrones más cercanos al núcleo permanecen casi sin cambios. Posiblemente, el primero en usar pseudopotenciales en sólidos fue Hellman en 1935, quien desarrolló un potencial efectivo para la dispersión de los electrones de valencia y formuló una teoría para la unión de metales que es notablemente similar a los métodos de pseudopotenciales actuales; después no se le dio mucha importancia hasta que este interés fue retomado en los 1950's por Antoncik, Phillips y Kleinman, que mostraron que el método de Herring de ondas planas ortogonales (OPW) se puede redefinir en términos de ecuaciones para los estados de valencia, en el que suponemos que hay un potencial efectivo débil. Podemos describir en general la generación de pseudopotenciales, si reescribimos la ecuación de onda de un electrón de valencia como

$$|\psi_v\rangle = |\psi_{ps}\rangle - \sum_i |\psi_{C_i}\rangle \langle \psi_{C_i} | \psi_{ps} \rangle, \quad (3.1)$$

donde  $\psi_{C_i}$ , son los estados de los electrones internos con energía  $\varepsilon_i$ . La función de onda de los electrones de valencia es ortogonal a las funciones de onda de los electrones internos. Además la pseudo-función de onda  $|\psi_{ps}\rangle$  no es única, ya que los coeficientes  $\langle\psi_{C_i}|\psi_{ps}\rangle$  se pueden escoger arbitrariamente. Si ahora sustituimos la función de onda dentro de una ecuación de Schrödinger con potencial efectivo  $v_{eff}$  análogo a las ecuaciones de Kohn-Sham para un átomo, tenemos que

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + v_{eff}\right\}|\psi_v\rangle = \varepsilon_v|\psi_v\rangle, \quad (3.2)$$

lo cual nos conduce a

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + v_{ps}\right\}|\psi_{ps}\rangle = \varepsilon_v|\psi_{ps}\rangle, \quad (3.3)$$

donde el pseudopotencial está dado por

$$v_{ps} = v_{eff} + \sum(\varepsilon_v - \varepsilon_{C_i}|\psi_{C_i}\rangle\langle\psi_{C_i}|). \quad (3.4)$$

El hecho de que los pseudopotenciales no son únicos, permite la libertad de elegir diferentes formas que simplifican los cálculos y la interpretación de los resultados. Los pseudopotenciales ab-initio de norma conservada y ultrasuaves son base para el desarrollo de muchas investigaciones actuales.

### 3.2. Pseudopotenciales de conservación de norma (NCPPs)

La mayoría de los pseudopotenciales se basan en los potenciales ab initio de conservación de norma, que son en gran medida el concepto del potencial de Fermi y Hellmann, pero con adiciones importantes. El concepto de conservación de norma simplifica la aplicación de los pseudopotenciales, los hace precisos y transferibles, de manera que son construidos en un entorno (usualmente el átomo) que puede describir fielmente las propiedades de valencia en diferentes entornos (iones, moléculas, materia condensada, etc). Los pseudopotenciales de conservación de norma están normalizados y las pseudofunciones de valencia satisfacen las condiciones usuales de ortonormalidad, esto es

$$\langle\psi_{ips}|\psi_{jps}\rangle = \delta_{i,j} \quad (3.5)$$

de modo que la forma general para los pseudopotenciales esta dado por

$$v_{ps}(r) = \sum_{lm}|Y_{lm}\rangle v_l(r)\langle Y_{lm}| \quad (3.6)$$

#### 3.2.1. Condiciones de conservación de norma

El punto de partida para definir los potenciales de conservación de norma es la lista de requisitos para un buen pseudopotencial ab initio dados por Hamann, Schluter y Chiang.

- All-electron y los pseudo eigenvalores de valencia coinciden para la configuración atómica de referencia elegida.
- All-electron y las pseudo funciones de valencia deben coincidir más allá del radio de corte  $R_c$  elegido.

- Las derivadas logarítmicas para all-electron y las pseudo funciones coinciden en Rc.
- La integración de carga por debajo de Rc para cada función de onda coinciden (conservación de norma).
- La derivada de la primera energía de las derivadas logarítmicas de all-electron y las pseudo funciones coinciden en Rc.
- All-electron y los pseudo eigenvalores de valencia coinciden para la configuración atómica de referencia elegida.

Incluso si uno requiere la conservación de norma, todavía tenemos libertad de elegir la forma de la construcción de los pseudopotenciales. En general, hay dos factores generales que compiten:

- 1) Precisión y transferibilidad conduce a una elección de un corte pequeño del Rc.
- 2) Suavidad en las pseudofunciones resultantes, lo que generalmente conduce a escoger un radio de corte grande y los potenciales suaves, es decir, queremos describir la función de onda con una base de funciones tan pequeña como sea posible (ejemplo: ondas planas).

Un procedimiento muy sencillo es el de Chistanten y Kerker, el cual define una pseudo función de onda con las propiedades deseadas para cada  $l$ , y numéricamente invierte la ecuación de Schrödinger para encontrar el potencial el cual es solución con energía  $\varepsilon$ . La función de onda afuera de Rc es la misma que la función verdadera y en Rc corresponde a una función analítica parametrizada. A partir de que la energía es fija es sencillo invertir la ecuación de Schrödinger para una función sin nodos para cada  $l$ , esto es

$$v_{l,total}(r) = \varepsilon - \frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{d^2 p_s}{\psi_{ps} dr^2} \right]. \quad (3.7)$$

La función analítica de Kerker es  $\psi_{ps} = e^{p(r)}$  donde  $p(r)$  es un polinomio de orden cuatro con coeficientes constantes que satisfacen la continuidad en la primera y segunda derivadas en Rc y la conservación de norma.

Es importante construir la función de onda lo mas suave posible. Troullier-Martins han extendido el método de Kerker, para que sea más suave, usando polinomios de orden mayor y jugando más con las derivadas de la función de onda. Estas funciones entran directamente en el calculo de ondas planas y su extensión en el espacio de Fourier determina el número de ondas planas que se necesitan para la convergencia.

### 3.3. Potenciales Ultrasuaves

Esta aproximación fue extendida por Blöchl y Vanderbilt, quienes muestran que se puede hacer uso de las funciones localizadas definidas como *pseudopotenciales ultrasuaves*. La pseudo-función se expresa como la suma de una parte suave y una función que varía rápidamente alrededor de cada ion cerca del núcleo. La exactitud de los pseudopotenciales de norma-conservada se

puede mejorar, mientras al mismo tiempo se pueden realizar los cálculos a menor costo computacional. Estos pseudopotenciales alcanzan el objetivo de obtener cálculos exactos por una transformación que re-expresa el problema en términos de una función suave y una función auxiliar alrededor de cada ion del core que representa la parte de la densidad que varía rápidamente; estas ecuaciones están formalmente relacionadas con las ecuaciones OPW y la construcción de PKA.

Nos enfocaremos en ejemplos de estados que presentan grandes dificultades en la creación de exactitud, pseudofunciones suaves: estados de valencia en el comienzo de una capa atómica, 1s, 2p, 3d, etc. Para estos estados la transformación OPW no tiene efecto desde que no son estados del core de el mismo momento angular. Por lo tanto las funciones de onda son sin nodos y extendidas dentro de la sección del core. Una representación exacta por las pseudofunciones de norma requiere que sean la mejor solo moderadamente suave como la función all-electron.

## Capítulo 4

# Estudio de la interacción entre la superficie $C_{30}$ y un átomo $Ti$

Motivados tanto por los recientes estudios sobre los fullerenos, como por el desarrollo de los métodos computacionales, nos proponemos estudiar un sistema para su posible aplicación para la adsorción de diferentes partículas contaminantes. El sistema que proponemos es la mitad de un fullereno  $C_{60}$ , cuya base es pentagonal (esta superficie consta de 30 átomos de Carbono) dopada con un átomo de Titanio ( $Ti$ ). Para estudiar este sistema y su viabilidad para la adsorción utilizamos métodos computacionales basados en la DFT y la teoría de pseudopotenciales en cálculos numéricos de primeros principios (ab initio). Los cálculos se realizaron utilizando el paquete de códigos Quantum-ESPRESSO [23].

En este capítulo estudiamos la interacción del sistema formado por un semifullereno  $C_{30}$  con un átomo de Titanio. Hay varios estudios sobre la adsorción de metales de transición en el fullereno  $C_{60}$ . Uno de los metales que ha sido ampliamente estudiado es el  $Ti$  el cual muestra una tendencia a formar enlaces de tipo covalente; esto se puede atribuir a la gran afinidad que tiene el titanio a formar carburos ( $TiC$ ). Otra línea de investigación son los estudios sobre la apertura de los anillos de los fullerenos, lo que permite la posibilidad de introducir átomos o moléculas dentro de su estructura (endohedral), convirtiéndolos en estructuras con un amplio potencial en el transporte y almacenamiento. En esta misma línea, encontramos trabajos que han investigado las interacciones entre metales y el fullereno  $C_{60}$ , donde se ha demostrado que metales como el  $Ti$  y  $Ni$  interactúan mucho más fuertemente con el fullereno que con el grafito. Además se han dado valiosos pasos en el campo experimental, entre ellos vale la pena mencionar que ha sido posible sintetizar, usando el método de síntesis de vapor, clusters de fullerenos con recubrimiento metálico.

### 4.1. Semifullereno $C_{30}$

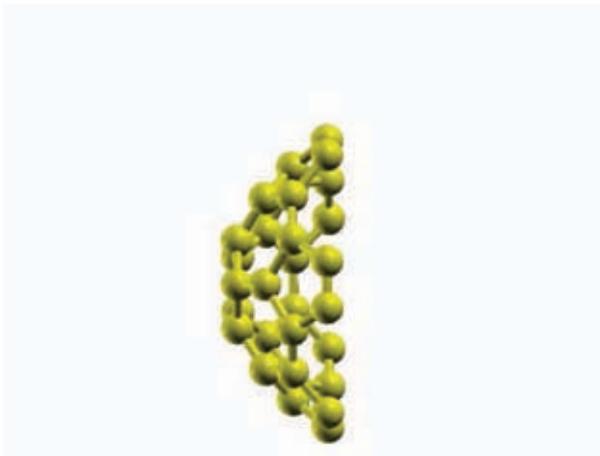
Realizamos una optimización del semifullereno  $C_{30}$  con el propósito de validar nuestros pseudopotenciales. Para las energías de intercambio y correlación empleamos la aproximación LDA de Perdew-Zunger, utilizando un pseudopotencial ultrasuave tipo Rappe-Kaxiras. Además, comparamos nuestros resultados con los obtenidos para la aproximación GGA, en la expresión de

Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), utilizando un pseudopotencial de conservación de norma tipo Martins-Troullier. En todos los cálculos consideramos los estados electrónicos de valencia para el Carbono (C)  $2s^2, 2p^2$ . La energía de corte para nuestra base de ondas planas fue de 80 Ry ( $\simeq 1100$  eV) y el umbral de convergencia para la energía fue de 0.1 meV. Se tomaron 34 puntos K dentro del esquema de Monkhorst-Pack [53].

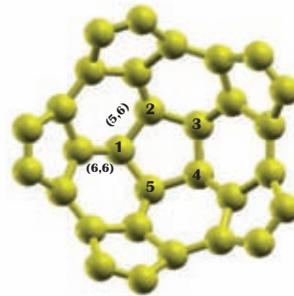
Obtenemos que la energía mínima para nuestro sistema en equilibrio es:

$$E_{LDA} = -4626.74eV$$

$$E_{GGA} = -4622.45eV$$



(a) Superficie  $C_{30}$  vista en el plano XY



(b) Superficie  $C_{30}$  vista en el plano YZ

Figura 4.1: Geometría optimizada del sistema  $C_{30}$ . En la figura (b) se observa también el enlace simple **(5,6)** pentágono-hexágono y el enlace doble **(6,6)** hexágono-hexágono.

Para la optimización geométrica del sistema aislado  $C_{30}$  (ver figura 4.1), con la aproximación LDA, se obtienen longitudes de los enlaces C-C (5,6) y (6,6) de la base pentagonal de 1.425 Å y 1.36 Å respectivamente; ambas longitudes son buenas aproximaciones a los resultados obtenidos experimentalmente para el fullereno  $C_{60}$  : 1.455 Å (5,6) y 1.391 Å (6,6) [41].

## 4.2. Estudio del sistema $C_{30}-Ti$

En esta sección estudiaremos la adsorción de un átomo de  $Ti$  sobre la superficie  $C_{30}$ . Dejamos que el átomo de  $Ti$  interactúe con el semifullereno, tomando en cuenta dos distintas configuraciones

- El titanio interactuando en la parte cóncava (endohedral) del semifullereno.
- El titanio interactuando en la parte convexa (exohedral) de éste.

Definimos la energía de adsorción como:

$$E_{ads} = E_{sistema1+sistema2} - E_{sistema1} - E_{sistema2}. \quad (4.1)$$

### Estudio de la adsorción del átomo de $Ti$ en la parte cóncava de la superficie $C_{30}$

Estudiaremos la adsorción del Titanio en ambas posiciones bajo la aproximación de densidad local (LDA). Ambas interacciones (cóncava y convexa) se realizan a una distancia inicial del Titanio de 2.5 Å con respecto al centro de la base pentagonal del semifullereno.

#### Método

Primero realizamos una relajación estructural del Titanio, considerando los estados electrónicos de valencia del Titanio(Ti)  $3d^2, 4s^2$ . Obtenemos una energía mínima de equilibrio para el  $Ti$  de  $-1579.34eV$ . Realizamos los cálculos para la interacción del Titanio con el  $C_{30}$ , como se puede ver en la figura (4.2).

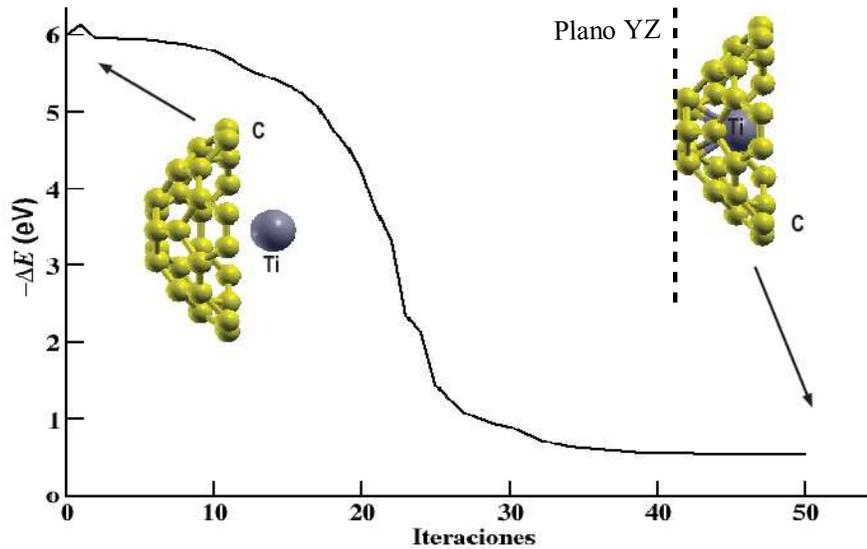


Figura 4.2: Gráfica de la adsorción del  $Ti$  en la parte cóncava de la superficie  $C_{30}$ , plano XY. El plano YZ contiene a los carbonos de la base pentagonal.

Se observa que el Titanio es quimisorbido en la superficie con una energía de adsorción de  $E_{ads} = (-6212.5904)_{C_{30}-Ti} + (4626.74)_{C_{30}} + (1579.34)_{Ti} = -6.762 eV$ .

Con el fin de entender el tipo de enlace del Titanio con los átomos de C de la base del sistema, hacemos un análisis de cargas Löwdin sobre estos átomos y del átomo de  $Ti$  (ver cuadro 4.1).

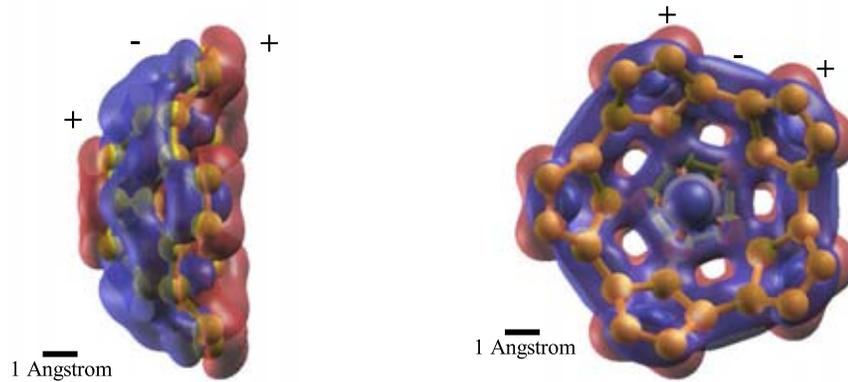
Análisis de Löwdin para el  $Ti$  sobre los átomos de la base pentagonal de la superficie  $C_{30}$ .

Q inicial	Q final	$\Delta Q$
$C_1 = 3.9394e$	$C_1 = 3.9744e$	$0.0350e$
$C_2 = 3.9393e$	$C_2 = 3.9744e$	$0.0351e$
$C_3 = 3.9393e$	$C_3 = 3.9742e$	$0.0349e$
$C_4 = 3.9393e$	$C_4 = 3.9747e$	$0.0354e$
$C_5 = 3.9394e$	$C_5 = 3.9746e$	$0.0352e$
$Ti = 11.8198e$	$Ti = 10.7281e$	$-1.0917e$

Cuadro 4.1: Análisis de cargas (Q) Löwdin para el  $Ti$  antes y después de la adsorción de éste en el semifullereno  $C_{30}$

Encontramos que el Titanio transfiere parte de su carga a los átomos de carbono del  $C_{30}$ . En promedio los átomos de C del semifullereno tienen una diferencia de carga ( $\Delta Q$ ) promedio de  $C_i = 0.0352e$ , por lo que la carga que transfiere el  $Ti$  al semifullereno se distribuye de manera uniforme, esto es  $\Sigma\Delta Q = 1.056e$ .

También graficamos la diferencia de densidad de carga electrónica constante definida por  $\rho_{dif} = \rho_{C_{30}-Ti} - \rho_{C_{30}} - \rho_{Ti}$ , donde el primer término corresponde a la densidad de carga total del sistema completo; el segundo y el tercer término corresponden a la densidad de la superficie aislada  $C_{30}$  y  $Ti$  respectivamente.(fig. 4.3) .



(a) Isosuperficies de la de carga, plano xy

(b) Isosuperficie de la distribución de carga, plano yz

Figura 4.3: Isosuperficies para la redistribución de la carga después de la adsorción de  $Ti$  en  $C_{30}$ .

De acuerdo con la figura (4.3) las isosuperficies corresponden a los valores de  $\rho_{dif} = \pm 0.015e/A^3$ . Las superficies de carga de color rojo corresponden al lugar donde se encuentra la carga con  $\rho_{dif}$  positiva, que es la región donde se concentra la carga después de la interacción entre el  $C_{30}$  y el  $Ti$ . De acuerdo con el análisis de Löwdin y la diferencia de la densidad de carga, aproximadamente un electrón del  $Ti$  se transfiere a la región cercana a la base del semifullereno. Finalmente se hizo una comparación de la distribución de la densidad de carga electrónica antes y después de la adsorción del  $Ti$ . (Fig. 4.4)

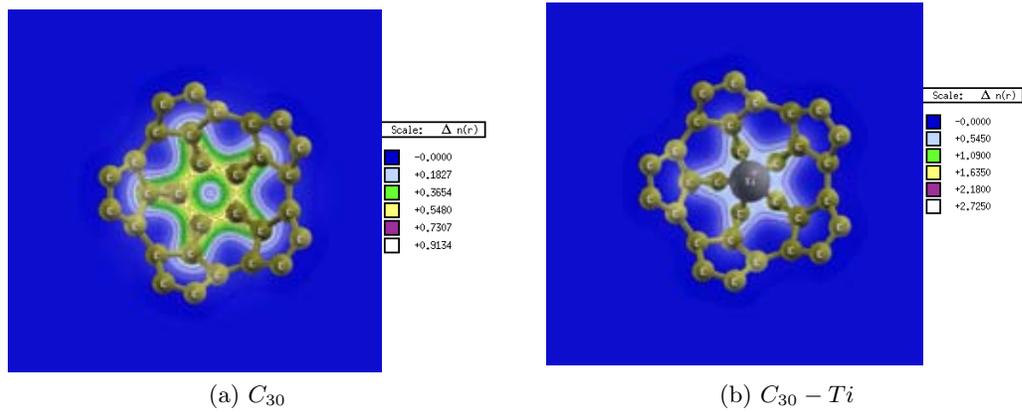


Figura 4.4: Densidad de carga total en el plano de la base pentagonal antes y después de la adsorción del  $Ti$

Finalmente se hizo el cálculo de la proyección de la densidad de estados (PDOS), comparando el sistema antes y después de la adsorción del Titanio. (fig. 4.5)

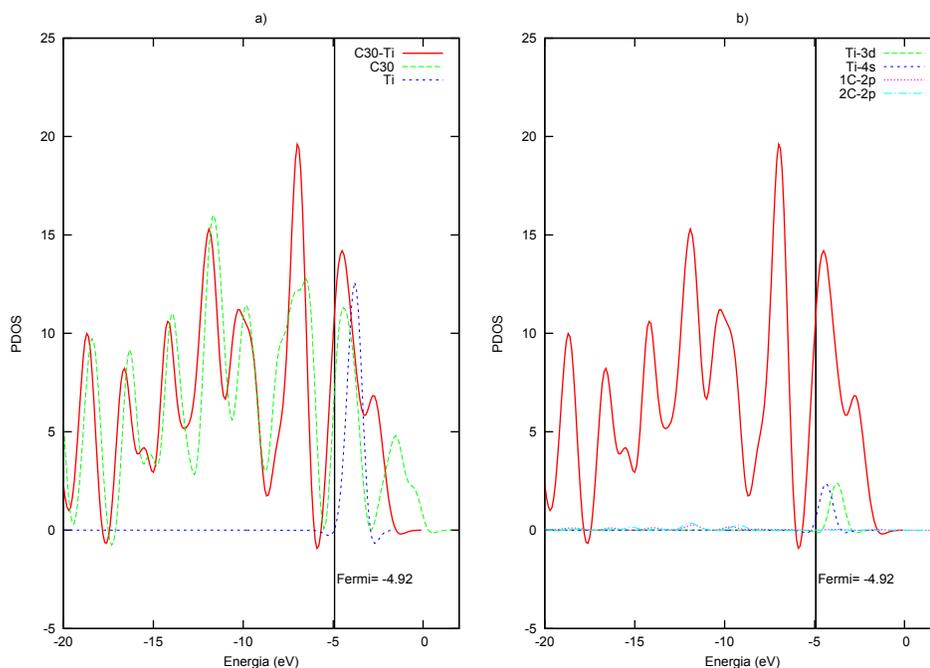


Figura 4.5: a) PDOS total para el sistema  $C_{30} - Ti$ . b) Proyección de las densidades parciales de los estados 4s y 3d del  $Ti$  y de dos átomos de  $C$  de la base pentagonal.

En las gráfica del inciso b) de la proyección de estados se puede apreciar que el estado 3d del Titanio participa en mayor medida en el enlace covalente entre éste y los átomos de carbono que se encuentran en la base pentagonal del sistema. Esto es de esperarse debido a que el  $Ti$  se caracteriza por la hibridación del estado 3d y los estados p del carbono.

#### Estudio de la adsorción del átomo de $Ti$ en la parte convexa de la superficie $C_{30}$

Se hace un análisis análogo al análisis que se hace para la adsorción del átomo de  $Ti$  en la parte cóncava del sistema  $C_{30}$ , obteniendo la siguiente gráfica ( 4.6)

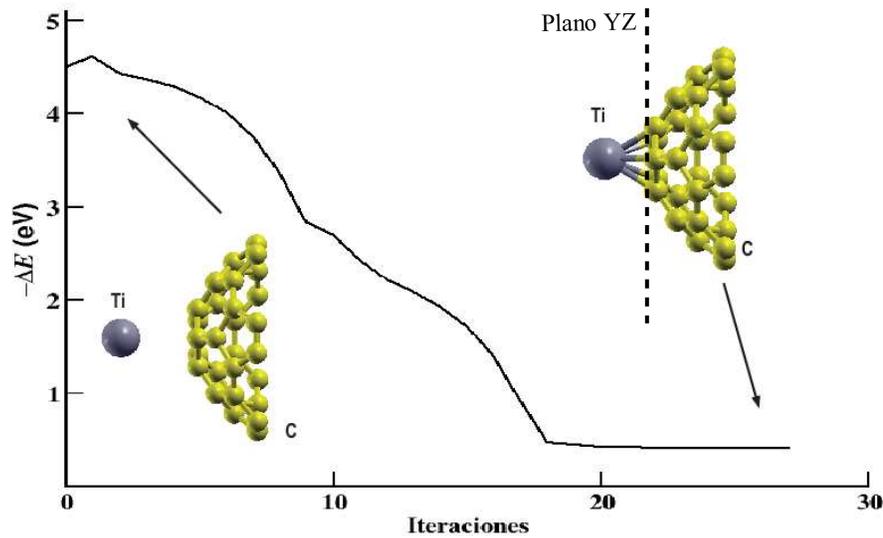


Figura 4.6: Gráfica de la adsorción del  $Ti$  en la parte convexa de la superficie  $C_{30}$ .

Se observa que también existe una quimisorción del Titanio sobre la superficie con una energía de adsorción de  $E_{ads} = -2.85eV$ , esta energía es menor magnitud que la obtenida para la parte cóncava de la superficie.

**Análisis de Löwdin para el  $Ti$  sobre los átomos de la base pentagonal de la superficie  $C_{30}$ .**

Q inicial	Q final	$\Delta Q$
$C_1 = 3.9394e$	$C_1 = 4.0568e$	0.1174
$C_2 = 3.9393e$	$C_2 = 4.0569e$	0.1176
$C_3 = 3.9393e$	$C_3 = 4.0525e$	0.1174
$C_4 = 3.9393e$	$C_4 = 4.0502e$	0.1132
$C_5 = 3.9394e$	$C_5 = 4.0530e$	0.1109
$Ti = 11.8198e$	$Ti = 10.9801e$	-0.8397

Cuadro 4.2: Análisis de cargas (Q) Löwdin para el  $Ti$

Del análisis de Löwdin, obtenemos que al igual que el primer sistema, existe una transferencia de carga del Titanio pero en este caso la mayoría de la carga es transferida a los átomos de la

base, esto es  $\Sigma_{base}\Delta Q = 0.576e$  (ver cuadro 4.2).

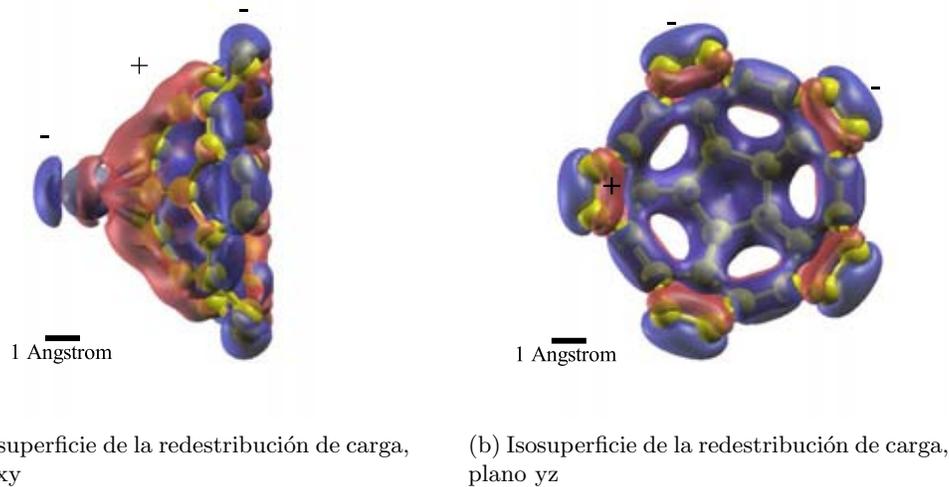


Figura 4.7: –

De la gráfica de la diferencia de carga electrónica, con un valor de las isosuperficies de  $\rho_{dif} = \pm 0.015e/A^3$ , se puede ver que la región donde se concentra la carga después de la adsorción del Titanio en la parte exterior de la superficie.

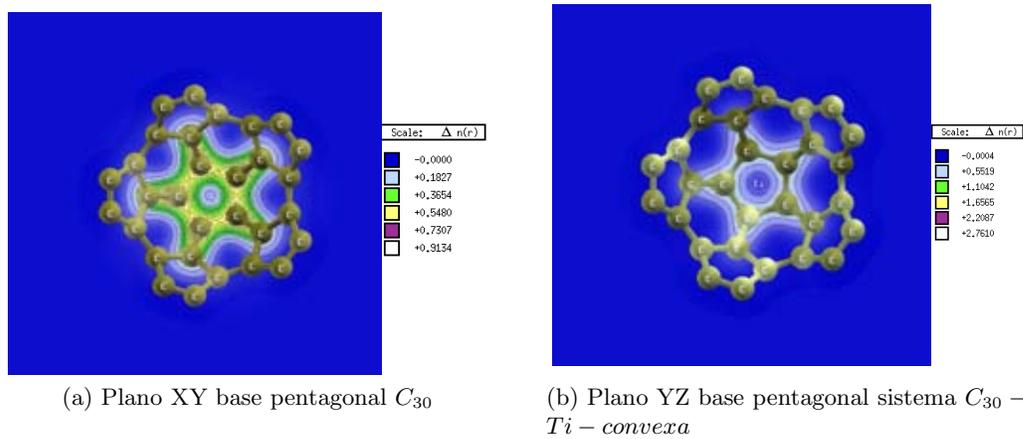


Figura 4.8: Comparación de la densidad de carga antes y después de la adsorción del Titanio

Al igual que el caso anterior se hizo un cálculo de la proyección de los estados del sistema. Se puede apreciar que el estado 3d del Titanio es el que tiene una tendencia mayor a participar en el enlace con los átomos de carbono de la base.

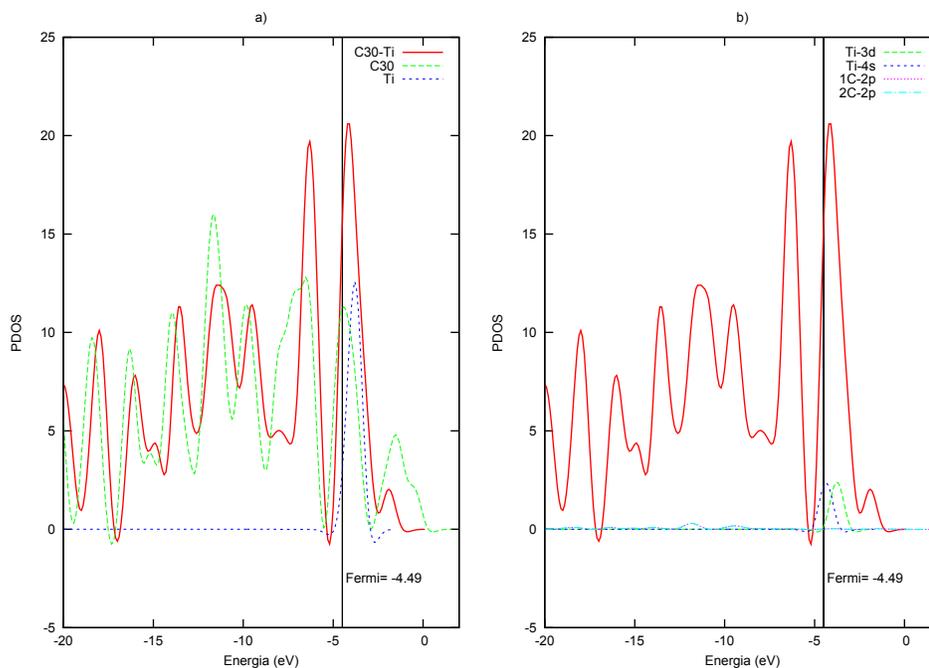


Figura 4.9: a) PDOS total para el sistema  $C_{30}$  –  $Ti$ . b) Proyección de densidades parciales.

Encontramos que el Titanio se adsorbe fuertemente en ambas configuraciones, por lo que existe una quimisorción en ambos sistemas, pero con una energía de adsorción mayor cuando éste interactúa con la parte cóncava. Aunque ambas configuraciones del sistema son muy estables, podemos decir que la configuración en donde el Titanio interactúa por la parte cóncava del semifullereno es más estable que la convexa. La desorción del  $Ti$  se hace difícil por procesos térmicos. Por esta gran estabilidad de la primera configuración, la usaremos para el estudio de adsorción de las distintas moléculas contaminantes.



## Capítulo 5

# Estudio de la adsorción de $CO$ , $CO_2$ y $O_3$ en el sistema $C_{30} - Ti$

En la actualidad podemos encontrar varios estudios teóricos y experimentales en relación al estudio de diferentes gases contaminantes ( $CO$ ,  $CO_2$ ,  $O_3$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ ), interactuando tanto en superficies de carbono como en metales de transición, en particular con el Titanio ( $Ti$ ) (Raupp, Dumesic, 1985). Ya desde finales del siglo pasado encontramos algunos ejemplos de trabajos sobre la quimisorción de moléculas de  $CO$ ,  $CO_2$  y  $O_2$  en películas de Titanio (Koji Kawasaki, Yasuo Fukuda, 1971), así como estudios con espectroscopia infrarroja sobre la adsorción del  $O_3$  en superficies de  $TiO_2$  (Bulanin, Lavalley y Tsyganenko, 1995),  $SiO_2$ , observando usualmente quimisorción y disociación del ozono. En esta misma línea de investigación tenemos, por ejemplo, un trabajo sobre la adsorción de  $CO$  en metales de transición (Constantinos, Andrew, Angelos, 2008), los cuales desempeñan un papel central al mejorar la velocidad de reacción de adsorción, difusión y disociación del  $CO$ . Por otra parte encontramos algunos trabajos sobre la adsorción de gases en los fullerenos  $C_{60}$  (Fastow, Kozirovski, Folman, Heidberg, 1992). Como ejemplo tenemos el estudio de la fisorción del  $CO_2$  en el fullereno (Martínez-Alonso, Tascon, Bottani, 2001), así como los estudios experimentales en el intento de introducir moléculas ya sea en las jaulas abiertas o cerradas de los fullerenos (Iwamatsu, Stanisky, Croos, Saunders, 2006).

En este capítulo estudiamos la interacción del sistema formado por un semifullereno  $C_{30}$  dopado con átomo de Titanio, con diferentes moléculas contaminantes:  $CO$ ,  $CO_2$  y  $O_3$ .

En el sistema de estudio ( $C_{30} - Ti - O_3$ ) también se realizaron cálculos de dinámica molecular (DM) a 300K, dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer, utilizando la aproximación LDA y GGA.

### 5.1. Estudio de la adsorción de $CO_2$ en $C_{30} - Ti$

La molécula de  $CO_2$  es una molécula contaminante responsable de una parte del efecto invernadero. Las concentraciones de este gas en la atmósfera han crecido notablemente debido a la actividad industrial y al uso de combustibles orgánicos, por lo que es importante controlar dichas emisiones de éste gas en el aire.

Para su estudio consideramos dos orientaciones iniciales de la molécula  $CO_2$ . En la primera la posición de la molécula es paralela al plano que contiene la base del semifullereno dopado con Titanio, en la segunda la posición de la molécula es perpendicular a este mismo plano.

## Método

Utilizamos pseudopotenciales ultrasuaves tipo Rappe-Kaxiras para el  $C$  y el  $O$ , para el  $Ti$  consideramos un pseudopotencial ultrasuave Varderbilt. Consideramos los siguientes estados electrónicos de valencia: Carbono ( $C$ )  $2s^2, 2p^2$ ; Oxígeno( $O$ ) $2s^2, 2p^4$ ; Titanio( $Ti$ )  $3d^2, 4s^2$ . La energía de corte fue de  $1100eV$  y el umbral de convergencia para la energía fue de  $0.1$  meV. Para el intercambio y correlación se utilizamos la aproximación de la densidad local LDA con el funcional Perdew-Zunder. Se tomaron 34 puntos K dentro del esquema de Monkhorst-Pack [53].



Primero realizamos una relajación estructural de la molécula de  $CO_2$  con el fin de validar los pseudopotenciales. Obtuvimos que la distancia de enlace entre  $C$  y  $O$  es de:  $1.1614$  Å y  $1.1615$  Å respectivamente, experimentalmente su valor es de  $1.1630$  Å. El ángulo que encontramos entre las moléculas fue de  $179.99^\circ$  y el valor experimental es de  $180^\circ$  (molécula colineal).

## Resultados de la posición 1

Dejamos interactuar a la molécula de  $CO_2$  con la superficie con una distancia inicial respecto al Titanio de  $2.5$  Å. Ver figura(5.1)

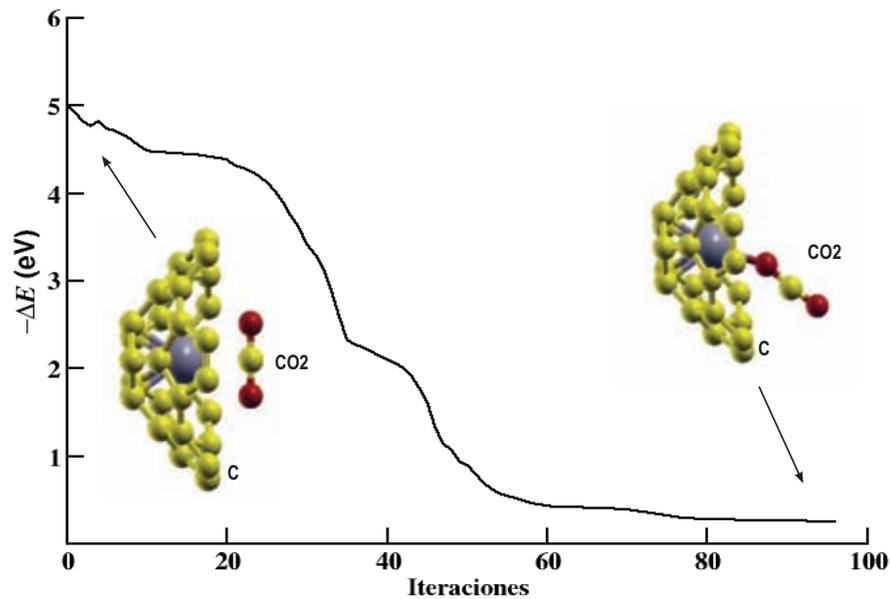


Figura 5.1: Gráfica de adsorción de  $CO_2$  en la superficie  $C_{30}$ , en la primera posición.

Encontramos que la molécula de  $CO_2$  es quimisorbida con una energía de adsorción de  $E_{ads} = -1.269 eV$ . Para poder analizar el tipo de enlace, hacemos un análisis de cargas Löwdin de las cargas del  $CO_2$  y  $Ti$  antes y después de la adsorción. (ver cuadro 5.1).

Q inicial	Q final	$\Delta Q$
$O_1 = 6.1863e$	$O_1 = 6.2564e$	$0.0701e$
$O_2 = 6.1866e$	$O_2 = 6.0753e$	$-0.1113e$
$C_1 = 3.3532e$	$C_1 = 3.3479e$	$-0.0053e$
$Ti = 10.7281$	$Ti = 10.7358e$	$0.0077e$

Cuadro 5.1: Comparación de las cargas de Löwdin antes y después de la adsorción del  $CO_2$

Se puede concluir que existe intercambio de carga electrónica entre el Titanio y uno de los átomos de Oxígeno de la molécula de  $CO_2$ , el átomo de Oxígeno transfiere carga al  $Ti$ . Esto se puede ver en la gráfica de las isosuperficies de la redistribución de la densidad electrónica. (Fig. 5.2)

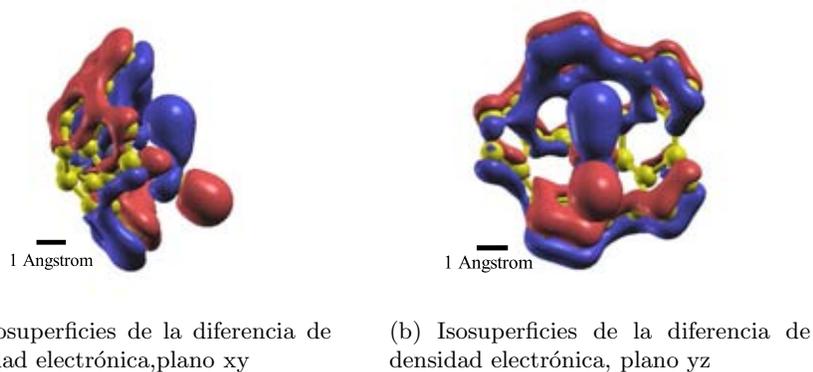


Figura 5.2: Isosuperficies de la redistribución electrónica para la adsorción del  $CO_2$  sobre el sistema  $C_{30} - Ti$ , la superficie roja y la azul corresponden a los valores  $0.06e/\text{\AA}^3$  y  $-0.06e/\text{\AA}^3$  respectivamente.

La superficie de color rojo corresponde al valor  $\rho_{dif} = 0.06$  positivo, ésta es la región donde se concentra la carga  $CO_2$  después de la interacción con el sistema  $C_{30} - Ti$ . Podemos ver el cambio de la distribución de carga electrónica total del sistema antes y después de la adsorción del  $CO_2$ .

Si ahora graficamos la PDOS de estados, podemos ver que el estado  $2p$  de uno de los Oxígenos y el estado  $3d$  del Titanio son los que participan mayormente en el enlace del  $CO_2$  con el  $Ti$ .

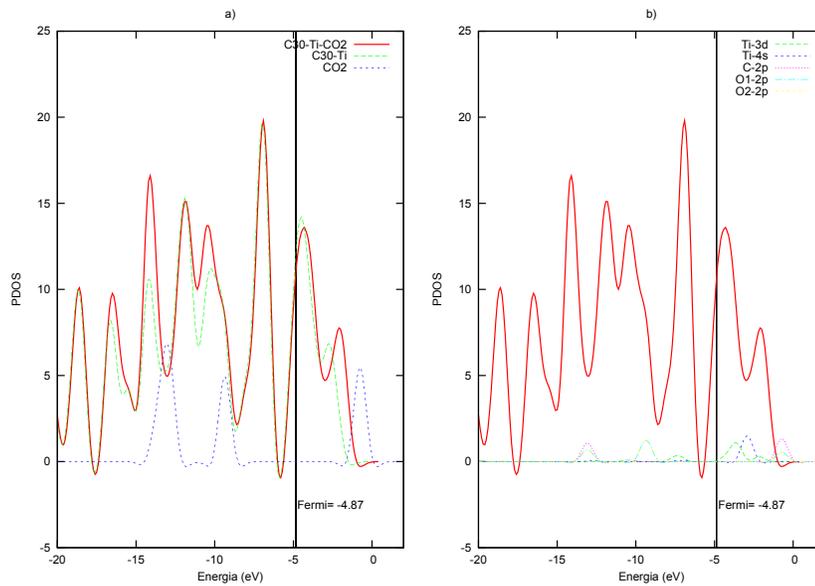


Figura 5.3: Gráfica de densidad de estados. a) PDOS total del sistema, el estado  $3d$  del  $Ti$  y los estados  $2p$  de la molécula  $CO_2$  antes de la interacción. b) PDOS del sistema  $C_{30} - Ti - CO_2$  y  $3d$ ,  $2p$  después de la adsorción.

## Resultados de la posición 2

El análisis para esta orientación de la molécula es análogo al que se hace para la primera orientación. Dejamos que el  $CO_2$  interactúe con el semifullereno dopado con  $Ti$  a una distancia inicial de  $2.5\text{\AA}$ . (ver Fig. 5.4)

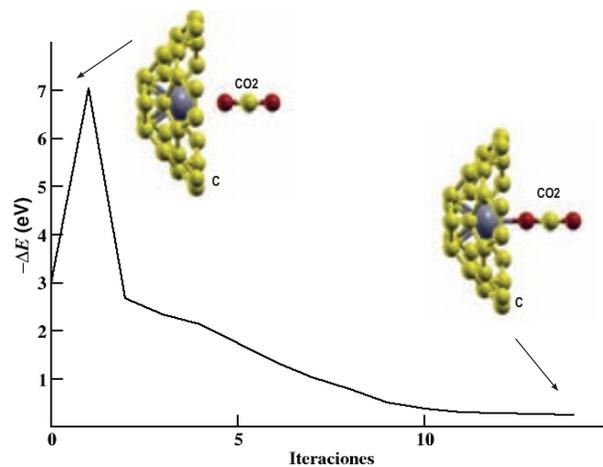


Figura 5.4: Gráfica de la adsorción del  $CO_2$  en el sistema  $C_{30} - Ti$ , posición 2

El dióxido de carbono es quimisorbido con una energía de adsorción de  $E_{ads} = -1.160eV$ . Hacemos un análisis de las cargas Löwdin para los átomos de  $Ti$  y  $CO_2$  antes y después de la adsorción.

Q inicial	Q final	$\Delta Q$
$O_1 = 6.1863e$	$O_1 = 6.2323e$	$0.0460e$
$O_2 = 6.1866e$	$O_2 = 6.0777e$	$-0.1089e$
$C_1 = 3.3532e$	$C_1 = 3.3113e$	$-0.0419e$
$Ti = 10.7281$	$Ti = 10.7538e$	$0.0257e$

Cuadro 5.2: Cargas Löwdin antes y después de la adsorción del  $CO_2$

Al igual que la posición anterior existe intercambio de carga electrónica entre el Titanio y uno de los átomos de Oxígeno de la molécula de  $CO_2$ , el átomo de Oxígeno transfiere carga al  $Ti$ . Esto se puede ver en la gráfica de las isosuperficies de la distribución de la densidad electrónica para este caso.



(a) Isosuperficies de la diferencia de densidad electrónica, plano  $xy$

(b) Isosuperficies de la diferencia de densidad electrónica, plano  $yz$

Figura 5.5: Isosuperficies de la redistribución electrónica para la adsorción del  $CO_2$  sobre el sistema  $C_{30}-Ti$ , la superficie de color rojo y la de color azul corresponden a los valores  $0.01e/\text{\AA}^3$  y  $-0.01e/\text{\AA}^3$  respectivamente.

La superficie de color rojo corresponde al valor  $\rho_{dif} = 0.01$  positivo, que es la región donde se concentra la carga  $CO_2$  después de la interacción con el sistema  $C_{30}-Ti$ .

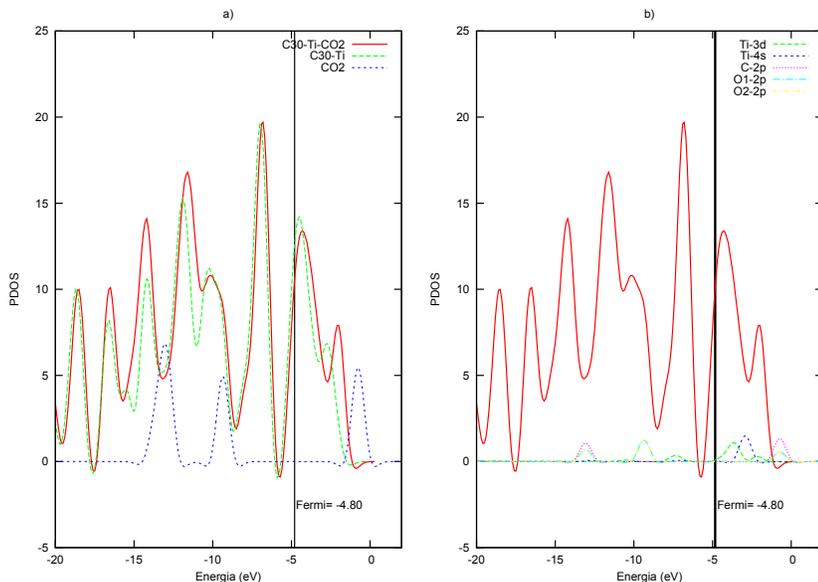


Figura 5.6: Gráfica de densidad de estados. a) PDOS total del sistema, el estado 3d del  $Ti$  y los estados 2p de la molécula  $CO_2$  antes de la interacción. b) PDOS del sistema  $C_{30} - Ti - CO_2$  y los estados 3d, 2p después de la adsorción.

Al hacer el análisis para la PDOS del sistema (figura 5.6), podemos concluir que el estado 3d del  $Ti$  y el estado 2p del oxígeno participan en gran parte en el enlace.

Se concluye que la molécula de  $CO_2$  es fuertemente adsorbida por el sistema y las dos posiciones son favorables para este resultado ya que ambas energías de adsorción son muy parecidas. Este proceso es químico y podemos concluir que por procesos térmicos no es posible su desorción.

## 5.2. Análisis de la adsorción de $CO$ en el sistema $C_{30} - Ti$

La molécula de  $CO$  se le conoce como un contaminante primario (al igual que al  $CO_2$ ), porque desencadena una serie de reacciones fotoquímicas que producen contaminantes secundarios. El  $CO$  es un gas muy venenoso y principal fuente de esta son los automóviles.

Para estudiar su posible adsorción en el sistema  $C_{30} - Ti$  se consideran 3 orientaciones de la molécula: la primera es paralela al plano que contiene la base hexagonal del sistema, la segunda y la tercera son perpendiculares a este mismo plano, sólo que en la segunda el  $O$  esta orientado hacia el átomo de  $Ti$  y en la tercera es el átomo de  $C$  el que está orientado hacia el  $Ti$ .

### Método

Utilizamos pseudopotenciales ultrasuaves tipo Rappe-Kaxiras para el  $C$  y el  $O$ , para el  $Ti$  consideramos un pseudopotencial ultrasuave Vanderbilt. Consideramos los siguientes estados

electrónicos de valencia: Carbono (C)  $2s^2, 2p^2$ ; Oxígeno(O)  $2s^2, 2p^4$ ; Titanio(Ti)  $3d^2, 4s^2$ . La energía de corte fue de  $1100eV$  y el umbral de convergencia para la energía fue de  $0.1 meV$ . Para el intercambio y correlación utilizamos la aproximación de la densidad local LDA con el funcional Perdew-Zunder. Se tomaron 34 puntos K dentro del esquema de Monkhorst-Pack [53].



Primero realizamos una relajación estructural de la molécula de  $CO$  con el fin de validar los pseudopotenciales. Distancia de enlace C-O obtenida:  $1.1299 \text{ \AA}$  (PP's LDA) Valor experimental:  $1.278 \text{ \AA}$  [71]

### Resultados de la posición 1

Se deja interactuar a la molécula con una distancia inicial al  $Ti$  de  $2.5\text{\AA}$ . Obtenemos la siguiente gráfica

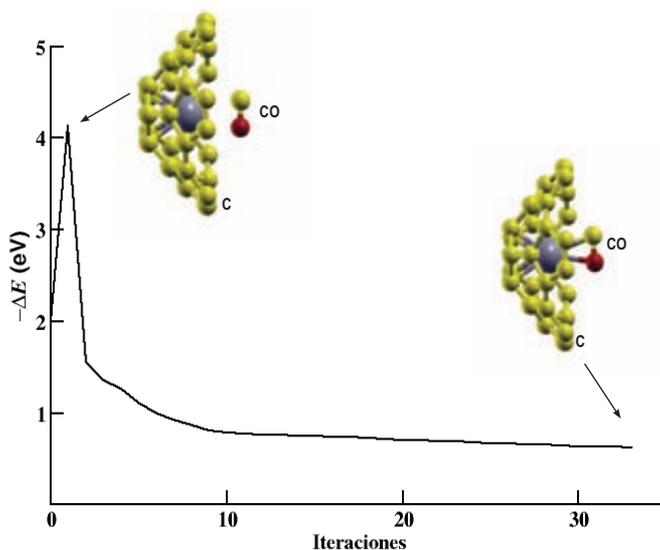


Figura 5.7: Gráfica de la adsorción del  $CO$  en el sistema  $C_{30} - Ti$

Encontramos que la molécula de  $CO$  es quimisorbida con una energía de adsorción de  $E_{ads} = -0.871eV$ . Los átomos de la molécula del  $CO$  quedan enlazados con el  $Ti$ . Para poder analizar el tipo de enlace, hacemos un análisis de Löwdin de las cargas del  $CO$  y  $Ti$  antes y después de la adsorción (ver cuadro 5.5).

Q inicial	Q final	$\Delta Q$
$O_1 = 5.9960e$	$O_1 = 6.0661e$	$0.7001e$
$C_1 = 3.8191e$	$C_1 = 3.9323e$	$0.1132e$
$Ti = 10.7281$	$Ti = 10.7960e$	$0.0679e$

Cuadro 5.3: Comparación de las cargas de Löwdin antes y después de la adsorción del CO

Se puede concluir que existe intercambio de carga electrónica entre el Titanio y los dos átomos de la molécula de CO. Esto se puede ver en la gráfica de las isosuperficies de la redistribución de la densidad electrónica.

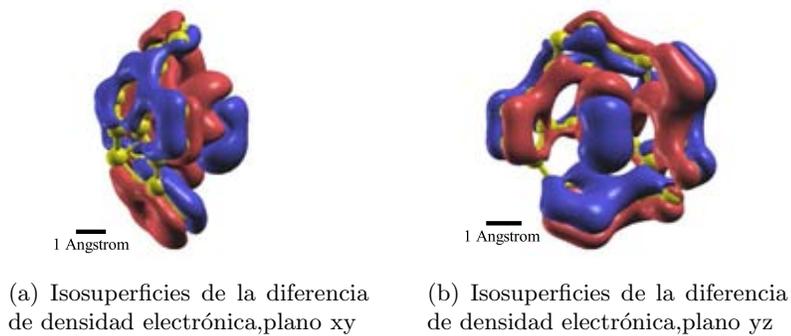


Figura 5.8: Isosuperficies de la redistribución electrónica para la adsorción del CO sobre el sistema  $C_{30} - Ti$ , la superficie roja y la azul corresponden a los valores  $0.01e/\text{\AA}^3$  y  $-0.01e/\text{\AA}^3$  respectivamente.

La superficie de color rojo corresponde al valor  $\rho_{dif} = 0.01$  positivo, ésta es la región donde se concentra la carga CO después de la interacción con el sistema  $C_{30} - Ti$ . Podemos ver el cambio de la distribución de carga electrónica total del sistema antes y después de la adsorción del CO. Si ahora graficamos la PDOS de estados, podemos ver que los estados 2p del átomo de O, del C y el estado 3d del Titanio son los que participan mayormente en el enlace del CO con el sistema  $C_{30} - Ti$ . Se observa que existe una transferencia de carga de los dos átomos que constituyen la molécula de CO a la superficie.

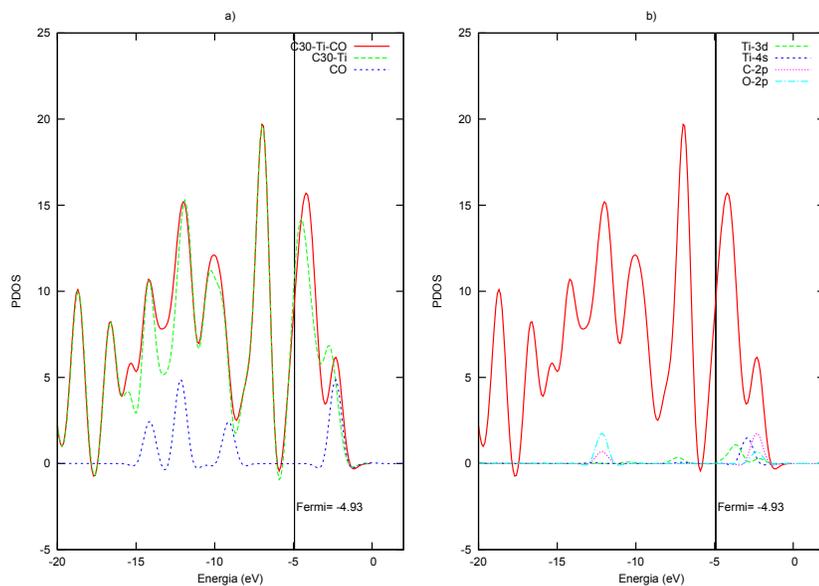


Figura 5.9: Gráfica de densidad de estados. a)PDOS total del sistema, el estado 3d del  $Ti$  y los estados 2p de los átomos  $CO$  antes de la interacción. b)PDOS del sistema  $C_{30} - Ti - CO$  y 3d,2p después de la adsorción.

## Resultados de la posición 2

Obtenemos la siguiente gráfica de la interacción del sistema semifullereno con  $CO$  en la posición 2.

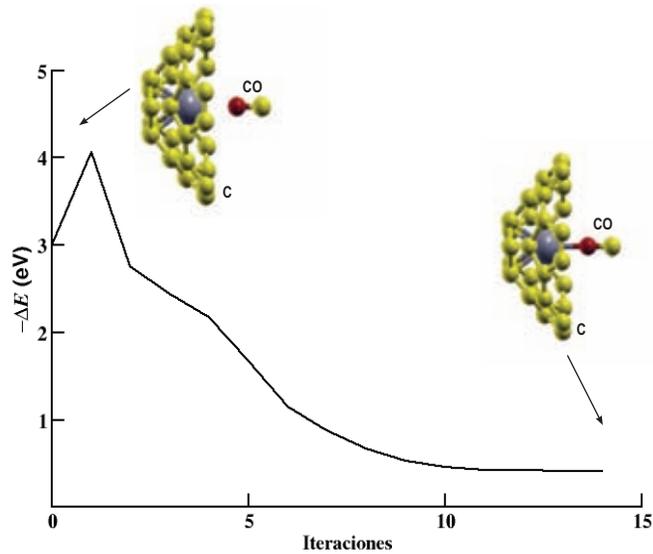


Figura 5.10: Gráfica de la adsorción del  $CO$  en el sistema  $C_{30} - Ti$

Encontramos que la molécula de  $CO$  es quimisorbida con una energía de adsorción de  $E_{ads} = -0.918eV$ . El átomo de  $C$  queda enlazado con el átomo de  $Ti$ . Para poder analizar el tipo de enlace, hacemos un análisis de Löwdin de las cargas del  $CO$  y  $Ti$  antes y después de la adsorción.(ver cuadro 5.5).

Q inicial	Q final	$\Delta Q$
$O_1 = 5.9960e$	$O_1 = 6.0598e$	$0.0638e$
$C_1 = 3.8191e$	$C_1 = 3.7325e$	$-0.0866e$
$Ti = 10.7281$	$Ti = 10.7895e$	$0.0614e$

Cuadro 5.4: Comparación de las cargas de Löwdin antes y después de la adsorción del  $CO$

Podemos concluir que existe una transferencia de carga del átomo  $C$  al átomo de  $Ti$ . Esto se puede ver en la gráfica de las isosuperficies de la redistribución de la densidad electrónica.

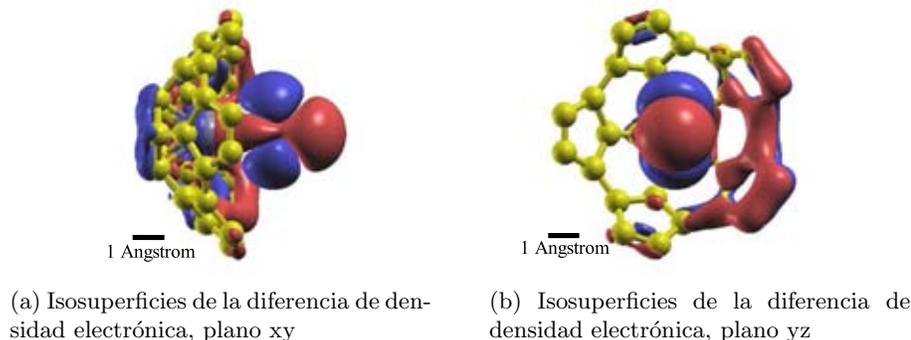


Figura 5.11: Isosuperficies de la redistribución electrónica para la adsorción del  $CO$  sobre el sistema  $C_{30}-Ti$ , la superficie roja y la azul corresponden a los valores  $0.01e/\text{\AA}^3$  y  $-0.01e/\text{\AA}^3$  respectivamente.

La región donde se concentra la carga de  $CO$  después de la interacción con el sistema  $C_{30}-Ti$ , corresponde a la superficie de color rojo corresponde al valor  $\rho_{dif} = 0.01$  positivo. El cambio en la distribución de carga electrónica se puede analizar en la siguiente gráfica.

Si ahora graficamos la PDOS de estados, podemos analizar cuales son los estados que participan mas fuerte en el enlace. Se puede concluir que el estado 2p del átomo de  $C$  es el que participa más fuertemente en el enlace con el átomo de Titanio.

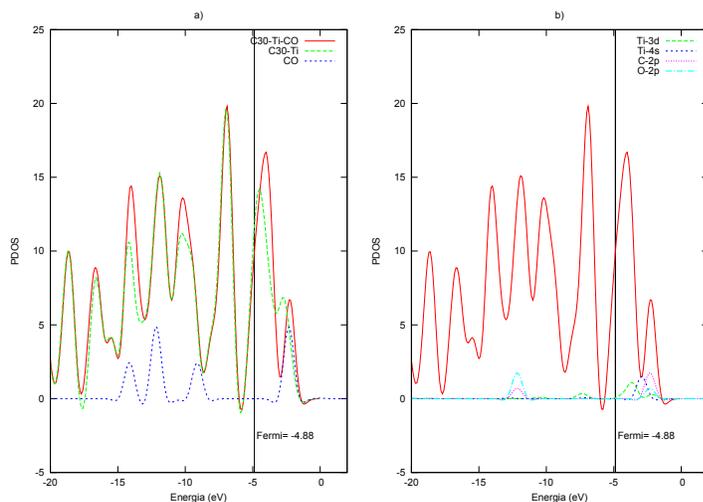


Figura 5.12: Gráfica de densidad de estados. a) PDOS total del sistema, el estado 3d del  $Ti$  y los estados 2p de los átomos  $CO$  antes de la interacción. b) PDOS del sistema  $C_{30}-Ti-CO$  y 3d,2p después de la adsorción.

### Resultados de la posición 3

Se hace un análisis análogo que a los dos anteriores. Obtenemos la siguiente gráfica

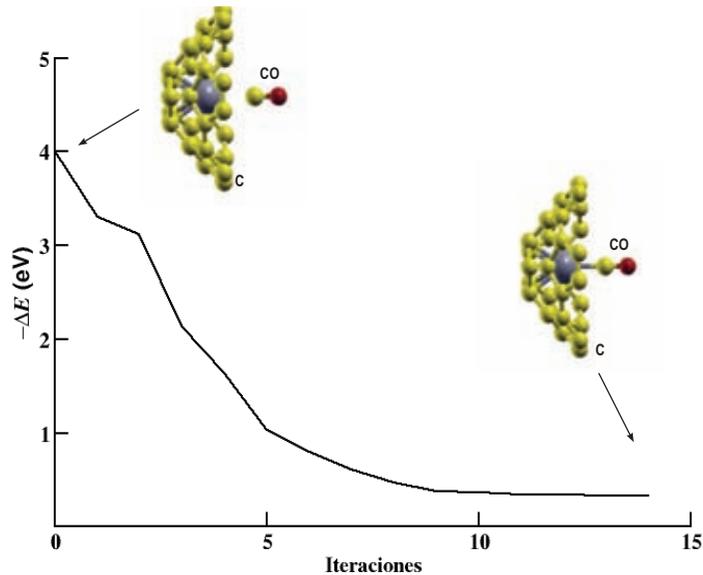


Figura 5.13: Gráfica de la adsorción de la molécula de  $CO$  en la posición 3.

Encontramos que la molécula de  $CO$  es quimisorbida con una energía de adsorción de  $E_{ads} = -1.655eV$ . El átomo de  $O$  queda enlazado con el  $Ti$ . Para poder analizar el tipo de enlace, hacemos un análisis de Löwdin de las cargas del  $CO$  y  $Ti$  antes y después de la adsorción.(ver cuadro 5.5).

Q inicial	Q final	$\Delta Q$
$O_1 = 5.9960e$	$O_1 = 5.9692e$	$-0.0268e$
$C_1 = 3.8191e$	$C_1 = 3.9312e$	$0.1121e$
$Ti = 10.7281$	$Ti = 10.8224e$	$0.0943e$

Cuadro 5.5: Comparación de las cargas de Löwdin antes y después de la adsorción del  $CO$

Se puede concluir que existe transferencia de carga del átomo de  $O$  al átomo de  $Ti$ . Esto se puede ver en la gráfica de las isosuperficies de la redistribución de la densidad electrónica.

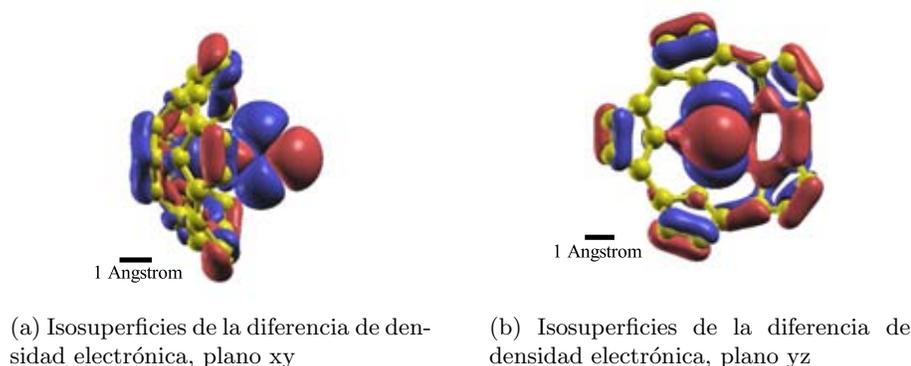


Figura 5.14: Isosuperficies de la redistribución electrónica para la adsorción del  $CO$  sobre el sistema  $C_{30}-Ti$ , la superficie de color rojo y la azul corresponden a los valores  $0.01e/\text{\AA}^3$  y  $-0.01e/\text{\AA}^3$  respectivamente.

La región donde se concentra la carga de  $CO$  después de la interacción con el sistema  $C_{30}-Ti$ , corresponde a la superficie de color rojo corresponde al valor  $\rho_{dif} = 0.01$  positivo. El cambio en la distribución de carga electrónica se puede analizar en la siguiente gráfica.

Hacemos el análisis de la proyección de estados (PDOS), para el estado 3d del átomo de  $Ti$  y los estados 2p de la molécula  $CO$ .

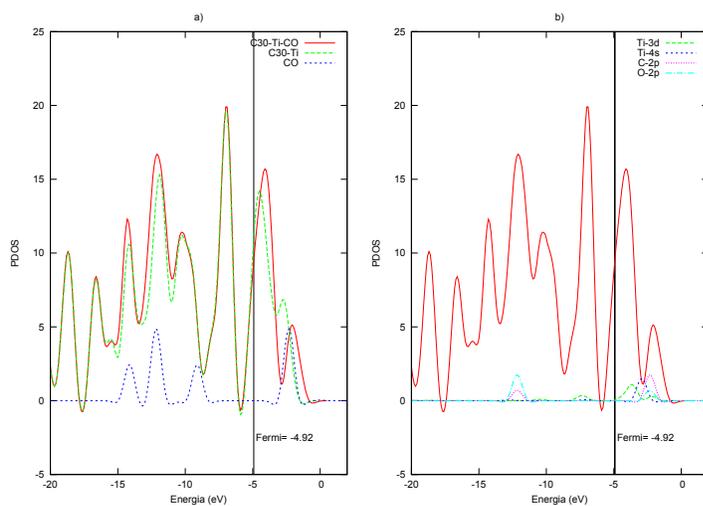


Figura 5.15: Gráfica de densidad de estados. a)PDOS total del sistema ,el estado 3d del  $Ti$  y los estados 2p de los átomos  $CO$  antes de la interacción. b)PDOS del sistema  $C_{30}-Ti-CO$  y los estados 3d, 2p después de la adsorción.

Podemos concluir que aunque la molécula se quimisorbe en cualquiera de las tres posiciones, tenemos que la posición 3, que tiene mayor energía de adsorción es la configuración más estable del sistema.

### 5.3. Análisis de la adsorción de $O_3$ en el sistema $C_{30} - Ti$

El ozono es una molécula compuesta de tres átomos de oxígeno ( $O_3$ ), existe de manera natural en la atmósfera en concentraciones muy pequeñas. El ozono se ha convertido en la troposfera en un contaminante de primer orden. Es el principal protagonista de la contaminación por smog fotoquímico y participa con un porcentaje considerable en el calentamiento global del planeta, como consecuencia de su contribución al denominado efecto invernadero.

#### Método

En este sistema se realizaron cálculos de optimización geométrica, así como también se realizaron cálculos de dinámica molecular (DM) a 300 K. Utilizamos ambas aproximaciones LDA y GGA. Se consideraron 3 posiciones de la molécula de ozono.

Para una de las posiciones del ozono se encontró que el sistema  $C_{30}$ -Ti atrae a la molécula de ozono y la rompe en dos partes, en un átomo de oxígeno y la molécula de oxígeno. El átomo de oxígeno es quimisorbido mientras que la molécula de oxígeno se escapa. En los demás casos la molécula de ozono es quimisorbida.



Primero realizamos una relajación estructural de la molécula de  $O_3$  con el fin de validar los pseudopotenciales. Obtuvimos los siguientes resultados: Distancia de enlace O-O obtenida:

1.2205 Å y 1.2798 Å (PP's LDA)

1.2710 Å y 1.2756 Å (PP's GGA)

Valor experimental:

1.278 Å [71]

Ángulo O-O-O

117.178° (PP's LDA)

120.635° (PP's GGA)

Valor experimental:

116.78° [71]

### Resultados de la posición 1

Dejamos que el ozono interactúe con el semifullereno, el ozono se encuentra en una posición perpendicular al plano que contiene la base. Esto lo hicimos considerando para la energía de intercambio y correlación para ambas aproximaciones, obteniendo los mismos resultados. Se hizo una dinámica molecular (DM) del sistema a 300K, obteniendo el mismo comportamiento para la molécula de ozono que habíamos obtenido tomando sólo optimizaciones geométricas. En la gráfica se observan los resultados que obtuvimos para una DM a 300K.

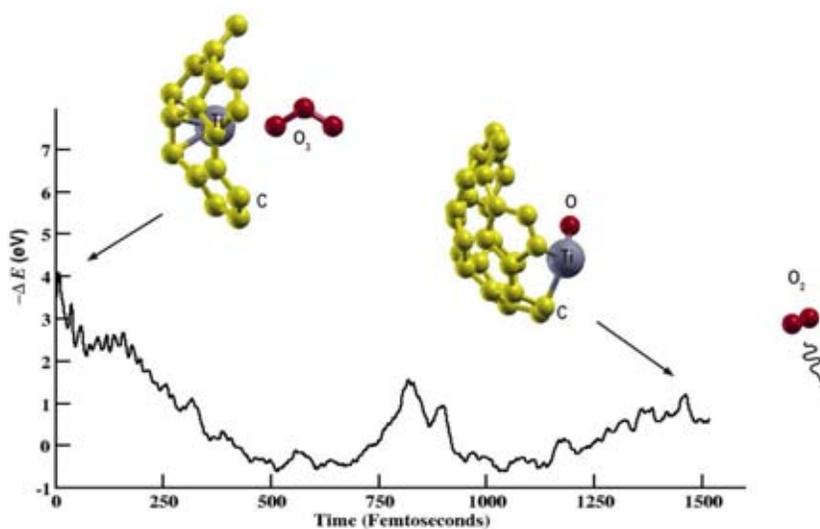


Figura 5.16: Dinámica Molecular a 300K

Encontramos que el ozono se quimisorbe con una energía de adsorción  $E_{ads} = -4.27eV$ . Se observa que la molécula se disocia en dos partes; en un átomo de oxígeno y una molécula de oxígeno.

Para analizar el intercambio de carga electrónica que existe entre el Titanio y el átomo de Oxígeno que queda anclado al Titanio, analizamos la gráfica de las isosuperficies de la diferencias de las densidades electrónicas.

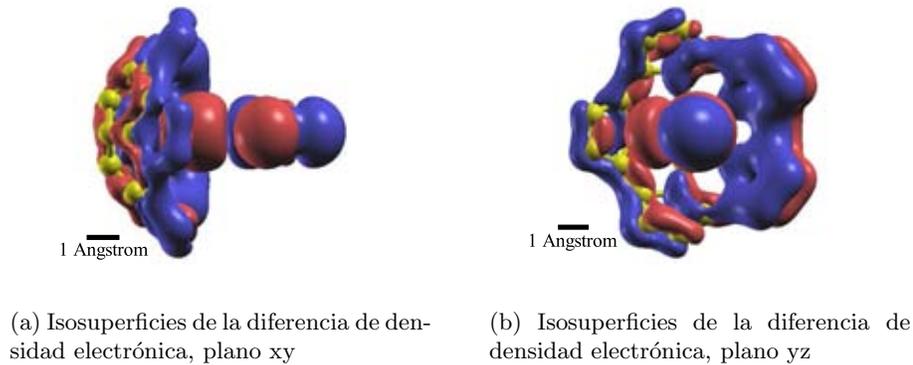


Figura 5.17: Isosuperficies de la redistribución electrónica para la adsorción del  $O_3$  sobre el sistema  $C_{30} - Ti$ , la superficie roja y la azul corresponden a los valores  $0.05e/\text{\AA}^3$  y  $-0.05e/\text{\AA}^3$  respectivamente.

La superficie de color rojo corresponde al valor  $\rho_{dif} = 0.05$  positivo, que es la región donde se concentra la carga  $O_3$  después de la interacción con el sistema  $C_{30} - Ti$ . El cambio de la distribución de carga electrónica total del sistema antes y después de la adsorción del  $O_3$  se puede apreciar en la siguiente figura 5.18.

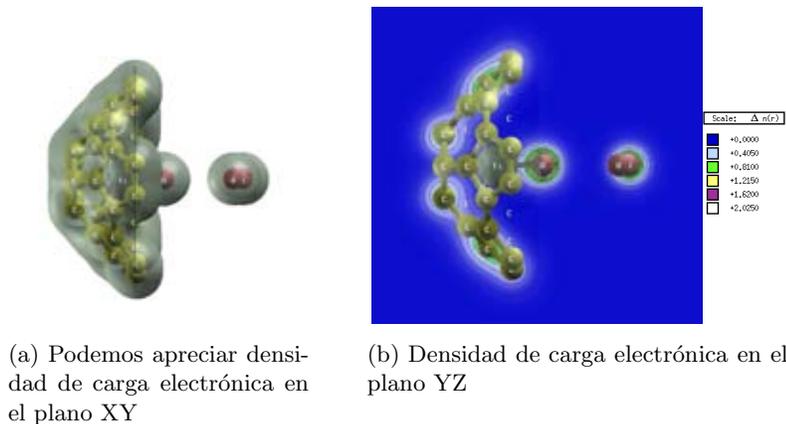


Figura 5.18: Gráfica de la densidad de carga del sistema total. Observamos que la molécula de  $O_3$  se ha fragmentado y la molécula de  $O_2$  ya no interactúa con el sistema.

Si ahora graficamos la PDOS de estados, podemos ver que el estado 2p del Oxígeno queda enlazado con el Titanio.

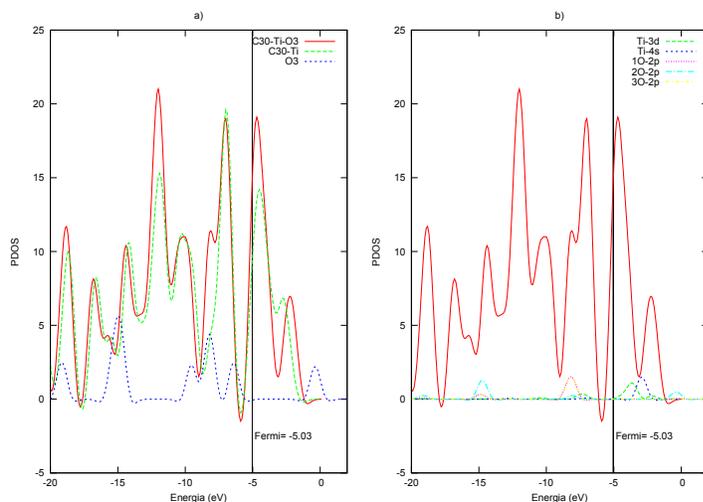


Figura 5.19: Proyección de estados para el sistema  $C_{30} - Ti - O_3$

### Resultado de la posición 2

El análisis para esta posición es análogo a la posición anterior. En esta parte solo pondremos la posición inicial y final de la molécula después de su relajación estructural.

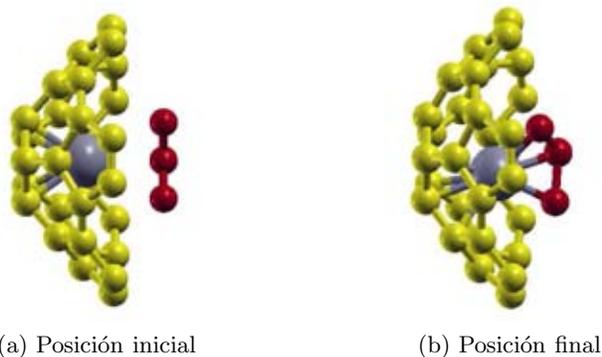


Figura 5.20: Adsorción del ozono en el sistema  $C_{30}Ti$

En esta posición la molécula es quimisorbida en la superficie con una energía de adsorción de  $E_{ads} = -5.051 eV$ . Los átomos de la molécula de ozono quedan totalmente enlazados con el Titanio.

Podemos analizar la redistribución de la carga de la densidad electrónica, por medio de la gráfica de las isosuperficies de la diferencia de la densidad de carga.

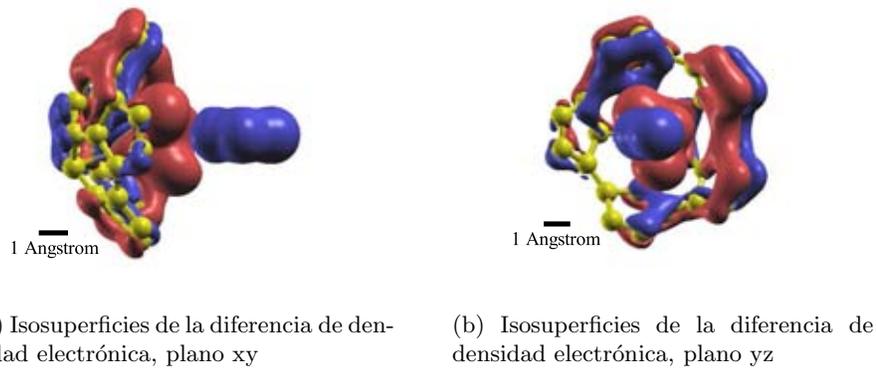


Figura 5.21: Isosuperficies de la redistribución electrónica para la adsorción del  $O_3$  sobre el sistema  $C_{30} - Ti$ , la parte de color rojo y la azul corresponden a los valores  $0.05e/\text{\AA}^3$  y  $-0.05e/\text{\AA}^3$  respectivamente.

Como se ha dicho anteriormente, la superficie oscura corresponde a la  $\rho_{dif} = +0.05e/\text{\AA}^3$  positivo, esta es la región donde se concentra la carga  $O_3$  después de la interacción con el sistema  $C_{30} - Ti$ . Podemos ver el cambio de la distribución de carga electrónica total del sistema antes y después de la adsorción del  $O_3$ .

Graficamos la PDOS, para los estados  $2p$  de los átomos de oxígeno del ozono y el estado  $3d$  del Titanio.

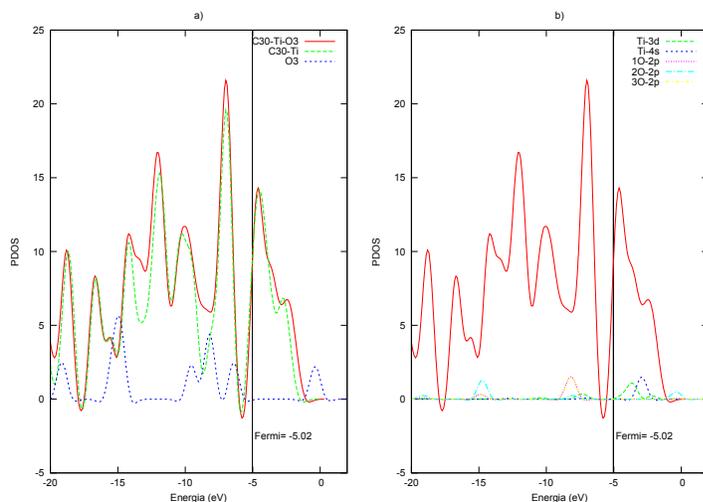


Figura 5.22: PDOS segunda posición

### Resultado de la posición 3

En la siguiente figura podemos observar las posiciones inicial y final del ozono para esta orientación.

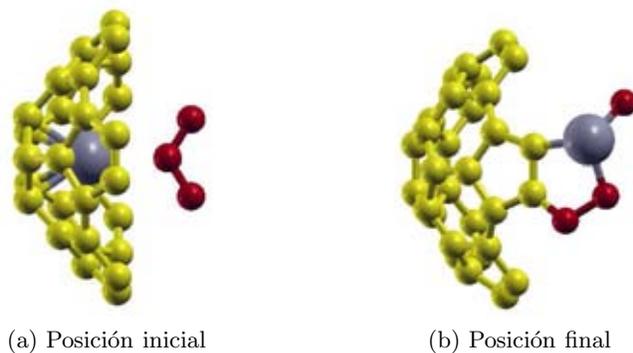


Figura 5.23: Relaxación estructural del ozono interactuando con el sistema  $C_{30}Ti$  en la posición 3.

En esta posición la molécula es quimisorbida en la superficie con una energía de adsorción de  $E_{ads} = -10.515eV$ . La quimisorción ocurre con la molécula rompiéndose en dos partes.

Podemos analizar la redistribución de la carga de la densidad electrónica, por medio de la gráfica de las isosuperficies de la diferencia de la densidad de carga.

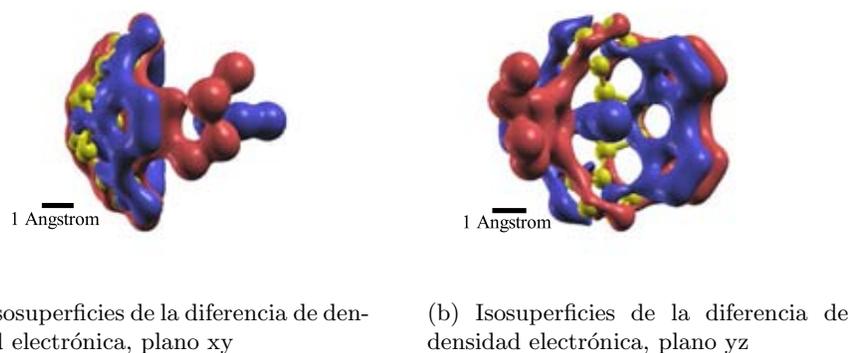


Figura 5.24: Isosuperficies de la redistribución electrónica para la adsorción del  $O_3$  sobre el sistema  $C_{30} - Ti$ , la superficie roja y la azul corresponden a los valores  $0.2e/\text{\AA}^3$  y  $-0.2e/\text{\AA}^3$  respectivamente.

La superficie de color rojo corresponde a la región donde se concentra la carga  $O_3$  después de la interacción con el sistema  $C_{30} - Ti$ . Podemos ver el cambio de la distribución de carga electrónica total del sistema antes y después de la adsorción del  $O_3$ .

Mostramos la gráfica para la proyección parcial de estados  $2p$  de los átomos del ozono y  $3d$  del Titanio.

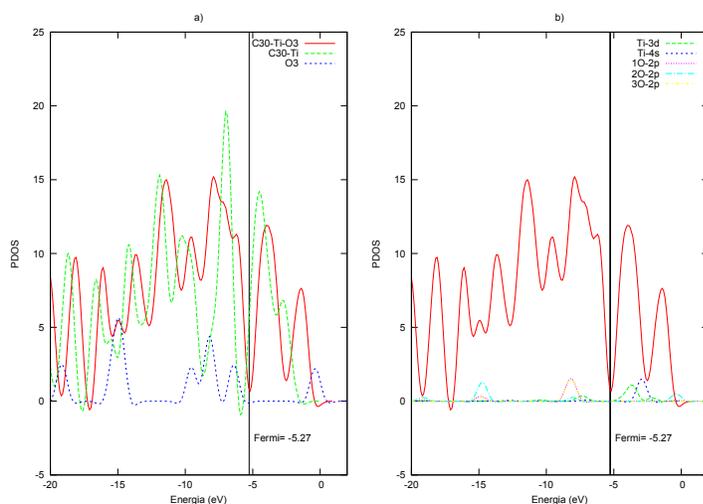


Figura 5.25: PDOS para el sistema  $C_{30} - Ti - O_3$  a) PDOS del sistema total y los estados  $2p$  y  $3d$  antes de la interacción. b) PDOS del sistema total y los estados  $2p$  y  $3d$  despues de la interacción.

Se puede concluir que en todas las posiciones analizadas de la molécula de ozono ésta es quimisorbida por el sistema. Para una de estas posiciones el ozono se rompe en dos partes: un átomo de oxígeno y una molécula de oxígeno. El átomo de  $O$  se mantiene quimisorbido en el  $Ti$  mientras que la molécula de  $O_2$  se escapa.

# Conclusiones

En este trabajo hemos obtenido resultados que contribuyen al entendimiento de las propiedades de disociación y adsorción de diferentes gases en las estructuras de carbono en forma de semi-fullerenos, así como los elementos catalíticos que contribuyen a su adsorción.

Desarrollamos la simulación de un sistema estable compuesto por un semi-fullereno con base pentagonal  $C_{30}$  dopado con una átomo de  $Ti$ , con la capacidad de adsorber distintos tipos de moléculas. Encontramos que el Titanio ( $Ti$ ) se quimisorbe tanto en la parte cóncava como convexa de la superficie. Debido a que es más fuerte la interacción entre el titanio y la superficie  $C_{30}$  en su parte cóncava se considera a este arreglo como el más estable para la adsorción de moléculas.

Encontramos que para las moléculas de  $CO$  y  $CO_2$  el sistema propuesto ( $C_{30} - Ti$ ) es capaz de quimisorberlas, sin importar la orientación inicial de éstas con respecto a nuestra superficie, lo cual representa un resultado alentador si pensamos en las grandes cantidades de estas moléculas que se concentran en el medio ambiente.

Para el caso del ozono ( $O_3$ ), encontramos que en una de las orientaciones de esta molécula con respecto a nuestro sistema presenta disociación al ser adsorbida, obteniendo como resultado una molécula de oxígeno ( $O_2$ ) a 300 K y presión atmosférica, la cual se escapa, devolviéndose al medio ambiente y quedando un átomo de oxígeno quimisorbido en el titanio anclados al  $C_{30}$ ; esto representa un resultado importante al transformar una molécula contaminante en otro compuesto que nos resulta benéfico.

Todos los casos estudiados son sistemas que pueden construirse a bajo costo, ya que están basados en materiales ya conocidos. Los diversos estudios que se han hecho con respecto a los fragmentos de fullerenos sugiere la posibilidad de desarrollar este tipo de sistemas.



# Apéndice A

## Ondas Planas

Muchas de las propiedades de los materiales son reproducidas con precisión por los cálculos de DFT en su aproximación de densidad local. La base natural para describir la estructura es construida de ondas planas

$$\psi_{\mathbf{k}}^{\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}, \quad (\text{A.1})$$

Puesto que las ondas planas tienen la forma requerida por el teorema de Bloch. En la ecuación A.1,  $\mathbf{G}$  es un vector de la red recíproca y  $\mathbf{k}$  suponemos se encuentra en la primera zona de Brillouin. Debido a las propiedades de simetría de un cristal infinito, la onda plana con vectores de onda que no difieren por un vector de red recíproca no hacen par es decir,

$$\langle \psi_{\mathbf{k}} | h | \psi_{\mathbf{k}'} \rangle = 0 \text{ for } \mathbf{k} \neq \mathbf{k}' + \mathbf{G}, \quad (\text{A.2})$$

donde  $h$  es un hamiltoniano de una partícula efectiva. Por lo tanto la expansión de cualquier función de onda resuelve las ecuaciones de Kohn-Sham sólo contiene ondas planas que se distinguen por los vectores de la red recíproca. Para determinar la energía total de un cristal, se tiene que realizar una suma sobre los eigenvalores mas bajos. Para sistemas periódicos infinitos, la energía de la estructura de banda tiene que ser sustituida en la expresión de la energía total por una integral sobre la primera zona de Brillouin

$$\sum_i \epsilon_i \longrightarrow \sum_{\text{bandas } j} \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{BZ} d^3\mathbf{k} \epsilon_j(\mathbf{k}), \quad (\text{A.3})$$

donde se suma sobre todas las bandas de energía. Afortunadamente esta integral puede ser aproximada con bastante precisión por una suma sobre un conjunto finito de  $\mathbf{k}$  – *puntos*, ya sea por el uso de  $\mathbf{k}$  – *puntos* igualmente espaciados dentro de la primera zona de Brillouin o usando los llamados  $\mathbf{k}$  – *puntos especiales*. En la practica esto significa que uno realiza una serie de cálculos para diferentes  $\mathbf{k}$  – *puntos*. La densidad electrónica  $n(r)$  en el espacio real que entra en el ciclo de autoconsistencia también se construye por una transformada de Fourier sobre estos  $\mathbf{k}$  – *puntos*. Finalmente las eigenenergías  $\epsilon(k)$  en los diferentes  $\mathbf{k}$  – *puntos* se resumen en el termino de la estructura de banda. La expansión de las funciones de ondas electrónicas en ondas planas es computacionalmente eficiente. Esto se debe al hecho de que las ondas planas

son eigenfunciones de operador momento y que el operador de energía cinética es diagonal en el espacio momento. Por lo tanto la energía cinética puede ser fácilmente calculada en el espacio momento mientras que la energía potencial es evaluada en el espacio real. El cambio entre el espacio real y el espacio de momento se hace con la técnica *Fast-Fourier Transformation* (FFT). Sin embargo, esta expansión usualmente requiere de una periodicidad de tres dimensiones del sistema considerado. Si uno quiere usar códigos de ondas planas para los problemas de la ciencia de superficies, la superficie tiene que ser caracterizada en una periodicidad tridimensional. Esto se logra gracias a la aproximación de supercelda, en la que una superficie se representa a través de una serie infinita de placas.

## Apéndice B

# Quantum Espresso

El software Quantum Espresso (QE) consiste de un conjunto integrado de códigos computacionales que sirve para el cálculo de la estructura electrónica, basado en DFT, ondas planas y pseudopotenciales. Los códigos de estructura electrónica han sido desarrollados y probados por algunos de los autores originales de los nuevos algoritmos de estructura electrónica y aplicados en los últimos 20 años por algunos de los grupos líderes de modelado de materiales en todo el mundo. La base de los códigos está escrita en Fortran-90, C y Fortran-77 bajo condiciones de frontera periódicas, lo cual permite manejar sistemas cristalinos infinitos. Por otro lado, los sistemas finitos se pueden considerar usando superceldas.

La innovación y la eficiencia siguen siendo su principal objetivo, con especial atención a las arquitecturas masivas en paralelo. QUANTUM ESPRESSO[23] está evolucionando hacia una distribución de códigos independientes e interoperables en el espíritu de un proyecto de código abierto, donde se anima a los investigadores activos en el campo de los cálculos de estructura electrónica a participar en el proyecto aportando sus propios códigos o implementando sus propias ideas en los códigos existentes[23].

Algunos de los cálculos básicos y simulaciones que pueden ser realizados incluyen:

- Cálculos de los orbitales de Kohn-Sham y las energías tanto para sistemas aislados o extendidos periódicamente y sus energías de estado base.
- Optimización estructural completa de los grados de libertad microscópicos (coordenadas atómicas) y macroscópicos (celda unitaria), usando fuerzas de Hellmann-Feynman y estrés.
- Estados base para sistemas magnéticos o spin-polarizados, incluyendo spin-orbita acoplados y magnetismo no-colinear.
- Dinámica molecular (MD) ab initio, usando el Lagrangiano Car-Parrinello o las fuerzas de Hellmann-Feynman calculadas sobre la superficie de Born-Oppenheimer (BO) en una diversidad de ensembles termodinámicos.
- Teoría de la perturbación de la densidad del funcional (DFPT) para calcular segundas y terceras derivadas de la energía total en cualquier longitud de onda arbitraria.

El siguiente es un ejemplo de un programa de entrada, dicho programa fue utilizado en la elaboración de este trabajo.

**Nombre del archivo:**C30-Ti-O3-gga-300K-ecut80-dis50.in

```

&CONTROL
  calculation = 'md',
  restart_mode = 'restart',
  prefix      = 'C30-Ti-O3-gga-300K-ecut80',
  pseudo_dir  = './',
  outdir      = './tmp',
  tprnfor     = .TRUE.,
  dt=20.0,
  nstep = 2800,
/
&SYSTEM
  ibrav       = 0,
  nat         = 34,
  ntyp        = 3,
  ecutwfc     = 80.0,
  occupations = 'smearing',
  smearing    = 'methfessel-paxton',
  degauss     = 0.05D0,
  nosym       =.true.,
/
&ELECTRONS
  diagonalization='david',
  mixing_mode = 'plain',
  mixing_beta = 0.3,
  conv_thr = 1.0d-5,
  electron_maxstep= 2000,
/
&IONS
  pot_extrapolation = 'second_order',
  wfc_extrapolation = 'second_order',
  ion_temperature='rescaling',
  tempw=300,
  tolp = 20,
/
ATOMIC_SPECIES
C 12.00 C.pbe-mt_fhi.UPF
Ti 47.87 Ti.pbe-mt_fhi.UPF
O 15.99 O.pbe-mt.UPF
ATOMIC_POSITIONS {angstrom}
C 4.417639878 11.341673908 8.143423170

```

C	5.142461104	7.382965631	8.422995012
C	5.103898435	12.605409884	8.433206050
C	4.438823668	8.638089511	8.138018952
C	5.069438595	12.293049251	12.001263004
C	3.468476722	9.976932806	11.216361664
C	5.097716152	7.677103829	11.994757317
C	4.378702881	12.171220971	10.713186155
C	3.488227032	8.810968597	10.364999583
C	5.986594751	6.596974787	11.778433854
C	5.140112813	10.692755601	7.044062889
C	6.039637744	7.270764828	7.333871560
C	5.998977921	12.734555887	7.344127407
C	5.150796523	9.300588653	7.040110793
C	5.945700916	13.383714238	11.788506061
C	3.470154158	11.146511881	10.369899809
C	4.409514154	7.797433223	10.705043826
C	4.378455719	9.980724174	12.295871186
C	5.082375732	8.802238884	12.813486918
C	5.952470639	9.354932780	13.783104996
C	5.948404393	10.619750500	13.782034558
C	5.070209782	11.165076473	12.815448896
C	5.082781353	13.033039823	9.757108103
C	3.503467895	9.259667195	8.993138848
C	5.998637680	6.205657734	10.575668257
C	6.016169400	11.711690502	6.599762553
C	6.043736157	8.296887856	6.593867722
C	5.949296790	13.782779178	10.587767579
C	3.491773283	10.703057889	8.996280159
C	5.126481215	6.950107446	9.745901785
Ti	5.134663957	9.992576350	10.010556081
O	10.77360334	9.992576350	10.010556081
O	9.685213214	9.992576350	10.680400040
O	8.596823085	9.992576350	10.010556081

KPOINTS {automatic}

4 4 4 0 0 0

CELLPARAMETERS cubic

40.0 0.0 0.0

0.0 40.0 0.0

0.0 0.0 40.0



# Bibliografía

- [1] Brahim Akdim, Tapas Kar, Xiaofeng Duan, and Ruth Pachter. Density functional theory calculations of ozone adsorption on sidewall single-wall carbon nanotubes with stone-wales defects. *Chemical Physics Letters*, 445(4):281–287, 2007.
- [2] G. Andrievsky, V. Klochkov, and L. Derevyanchenko. Is the C60 Fullerene Molecule Toxic?! *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 13(4):363–376, 2005.
- [3] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid state physics*. Rinehart and Winston, New York, 1976.
- [4] R Askeland Donald and P Phulé Pradeep. Ciencia e ingeniería de los materiales. *Ed. Thomson Learning, Cuarta Edición. México DF México*, 2004.
- [5] A. Baldereschi. Mean-value point in the brillouin zone. *Phys. Rev. B*, 7:5212–5215, Jun 1973.
- [6] P. Ulrich Biedermann, Sergey Pogodin, and Israel Agranat. Inversion Barrier of Corannulene. A Benchmark for Bowl-to-Bowl Inversions in Fullerene Fragments. *The Journal of Organic Chemistry*, 64(10):3655–3662, 1999. PMID: 11674494.
- [7] W Edward Billups and Marco A Ciufolini. *Buckminsterfullerenes*. John Wiley & Sons, 1993.
- [8] Rong bin Huang, Su yuan Xie, Zi chao Tang, Yu huang Wang, Wei jie Huang, Hong Chen, and Lan sun Zheng. Studies of the Formation of Carbon Clusters. *Journal of Cluster Science*, 10(3):383–396, 1999.
- [9] Allen Borchardt, Augusto Fuchicello, Kathleen V. Kilway, Kim K. Baldrige, and Jay S. Siegel. Synthesis and dynamics of the corannulene nucleus. *Journal of the American Chemical Society*, 114(5):1921–1923, 1992.
- [10] Veronika Brázdová and David R Bowler. *Atomistic Computer Simulations: A Practical Guide*. John Wiley & Sons, 2013.
- [11] KM Bulanin, JC Lavalley, and AA Tsyganenko. Infrared study of ozone adsorption on tio2 (anatase). *The Journal of Physical Chemistry*, 99(25):10294–10298, 1995.

- [12] P Byszewski and Z Klusek. Some properties of fullerenes and carbon nanotubes. *Optoelectronics Review*, 1(2):203–210, 2001.
- [13] D. J. Chadi and Marvin L. Cohen. Special points in the brillouin zone. *Phys. Rev. B*, 8:5747–5753, Dec 1973.
- [14] Delano Pun Chong. *Recent advances in density functional methods, part 2*. World Scientific, 1997.
- [15] Chuvilin Andrey, Kaiser Ute, Bichoutskaia Elena, Besley Nicholas A., and Khlobystov Andrei N. Direct transformation of graphene to fullerene. *Nat Chem*, 2(6):450–453, jun 2010. 10.1038/nchem.644.
- [16] RF Curl. The fullerenes—new horizons for the chemistry, physics and astrophysics of carbon. Cambridge University Press, 1993.
- [17] Robert F Curl and Richard E Smalley. Fullerenes. *Scientific American*, 265:54–63, 1991.
- [18] Luis De La Peña. *Introduccion a la Mecanica Cuantica*. Fondo de Cultura económica, 1996.
- [19] Mildred S Dresselhaus, Gene Dresselhaus, and Peter C Eklund. *Science of fullerenes and carbon nanotubes: their properties and applications*. Academic press, 1996.
- [20] G. E. Engel. Linear response and the exchange-correlation hole within a screened-exchange density functional theory. *Phys. Rev. Lett.*, 78:3515–3518, May 1997.
- [21] Carlo Gatti and Piero Macchi. *Modern charge-density analysis*. Springer, 2012.
- [22] Andre Konstantin Geim. Graphene: status and prospects. *science*, 324(5934):1530–1534, 2009.
- [23] Paolo Giannozzi, Stefano Baroni, Nicola Bonini, Matteo Calandra, Roberto Car, Carlo Cavazzoni, Davide Ceresoli, Guido L Chiarotti, Matteo Cococcioni, Ismaila Dabo, Andrea Dal Corso, Stefano de Gironcoli, Stefano Fabris, Guido Fratesi, Ralph Gebauer, Uwe Gerstmann, Christos Gougoussis, Anton Kokalj, Michele Lazzeri, Layla Martin-Samos, Nicola Marzari, Francesco Mauri, Riccardo Mazzarello, Stefano Paolini, Alfredo Pasquarello, Lorenzo Paulatto, Carlo Sbraccia, Sandro Scandolo, Gabriele Sclauzero, Ari P Seitsonen, Alexander Smogunov, Paolo Umari, and Renata M Wentzcovitch. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(39):395502, 2009.
- [24] Nancy S. Goroff. Mechanism of Fullerene Formation. *Accounts of Chemical Research*, 29(2):77–83, 1996.
- [25] Axel Groß. *Theoretical Surface Science: A Microscopic Perspective*. Springer, 2009.
- [26] Eberhard KU Gross and Reiner M Dreizler. *Density functional theory*. Springer, 1995.

- [27] Jeffrey C. Grossman, Lubos Mitas, and Krishnan Raghavachari. Structure and stability of molecular carbon: Importance of electron correlation. *Phys. Rev. Lett.*, 75:3870–3873, Nov 1995.
- [28] H. Handschuh, G. Ganteför, B. Kessler, P. S. Bechthold, and W. Eberhardt. Stable configurations of carbon clusters: Chains, rings, and fullerenes. *Phys. Rev. Lett.*, 74:1095–1098, Feb 1995.
- [29] Walter A Harrison. *Electronic structure and the properties of solids: the physics of the chemical bond*. Courier Dover Publications, 2012.
- [30] Walter Ashley Harrison. *Pseudopotentials in the Theory of Metals*, volume 201. WA Benjamin New York, 1966.
- [31] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864–B871, Nov 1964.
- [32] Jaume Casabo i Gispert. *Estructura atòmica y enlace químic*. Reverte, 1999.
- [33] Sumio Iijima et al. Helical microtubules of graphitic carbon. *nature*, 354(6348):56–58, 1991.
- [34] Sho-ichi Iwamatsu, Takashi Uozaki, Kaoru Kobayashi, Suyong Re, Shigeru Nagase, and Shizuaki Murata. A bowl-shaped fullerene encapsulates a water into the cage. *Journal of the American Chemical Society*, 126(9):2668–2669, 2004. PMID: 14995161.
- [35] W. Kohn. Nobel lecture: Electronic structure of matter wave functions and density functionals. *Rev. Mod. Phys.*, 71:1253–1266, Oct 1999.
- [36] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, Nov 1965.
- [37] Koichi Komatsu, Michihisa Murata, and Yasujiro Murata. Encapsulation of molecular hydrogen in fullerene c60 by organic synthesis. *Science*, 307(5707):238–240, 2005.
- [38] Georg Kresse and Jürgen Furthmüller. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science*, 6(1):15–50, 1996.
- [39] Harold W Kroto, James R Heath, S Cetal O’Brien, Robert F Curl, and Richard E Smalley. C 60: buckminsterfullerene. *Nature*, 318(6042):162–163, 1985.
- [40] Harold W Kroto, Marina A Petrukhina, and Lawrence T Scott. *Fragments of Fullerenes and Carbon Nanotubes: Designed Synthesis, Unusual Reactions, and Coordination Chemistry*. John Wiley & Sons, 2011.
- [41] Harold W Kroto, Roger Taylor, JP Hare, TJS Dennis, K Prassides, JC Matthewman, RM Ibberson, WIF David, and DRM Walton. Crystal structure and bonding of ordered c 60. *Nature*, 353:147–9, 1991.

- [42] Richard Latter. Atomic energy levels for the thomas-fermi and thomas-fermi-dirac potential. *Phys. Rev.*, 99:510–519, Jul 1955.
- [43] Richard G. Lawton and Wayne E. Barth. Synthesis of corannulene. *Journal of the American Chemical Society*, 93(7):1730–1745, 1971.
- [44] Ira N Levine. *Química cuántica*. Pearson Educación, 2001.
- [45] Ping Li. Structures, stabilities, and IR and  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra of dihedral fullerenes: A density functional theory study. *Science China Chemistry*, 55(9):1856–1871, 2012.
- [46] Elliott H. Lieb. Thomas-fermi and related theories of atoms and molecules. *Rev. Mod. Phys.*, 53:603–641, Oct 1981.
- [47] Wenyun Lu, Rongbin Huang, Junqi Ding, and Shihe Yang. Generation of fullerenes and metal-carbon clusters in a pulsed arc cluster ion source (PACIS). *The Journal of Chemical Physics*, 104(17):6577–6581, 1996.
- [48] Goverdhan Mehta and Gautam Panda. Quest for bucky-balls and bucky-bowls: An odyssey through the science of organic synthesis. *PROCEEDINGS-INDIAN NATIONAL SCIENCE ACADEMY PART A*, 64:587–608, 1998.
- [49] Alexander I. Melker. Fullerenes and nanotubes: molecular dynamics study. *Proc. SPIE*, 5400:54–64, 2004.
- [50] P. Milani. Fullerenes synthesis and disruption: experimental aspects of the assembling of carbon nanostructures. *La Rivista del Nuovo Cimento*, 19(11):1–78, 1996.
- [51] J.W. Mintmire, D.H. Robertson, and C.T. White. Properties of fullerene nanotubules. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 54(12):1835 – 1840, 1993.
- [52] Luisa T Molina and Mario J Molina. *Air quality in the Mexico megacity: an integrated assessment*, volume 2. Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [53] Hendrik J. Monkhorst and James D. Pack. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13:5188–5192, Jun 1976.
- [54] Sandeep Nigam and Chiranjib Majumder. Co oxidation by bn- fullerene cage: Effect of impurity on the chemical reactivity. *ACS nano*, 2(7):1422–1428, 2008.
- [55] Lars Nordstrom and David J Singh. *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW method*. Springer, 2006.
- [56] University of Cambridge. Doitpoms. <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/crystallography3/summary.php>. Consultado 05-11-2014.
- [57] Robert G Parr and Weitao Yang. *Density-functional theory of atoms and molecules*, volume 16. Oxford university press, 1989.

- [58] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865–3868, Oct 1996.
- [59] S. Picozz, L. Lozz, S. Santucci, C. Cantalini, C. Baratto, G. Sberveglieri, I. Armentano, J.M. Kenny, L. Valenti, and B. Delley. Ozone reactivity with carbon nanotubes: experimental and theoretical studies. In *Sensors, 2003. Proceedings of IEEE*, volume 1, pages 436–439 Vol.1, Oct 2003.
- [60] S Picozzi, S Santucci, L Lozzi, C Cantalini, C Baratto, G Sberveglieri, I Armentano, JM Kenny, L Valentini, and B Delley. Ozone adsorption on carbon nanotubes: Ab initio calculations and experiments. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 22(4):1466–1470, 2004.
- [61] S Picozzi, S Santucci, L Lozzi, L Valentini, and B Delley. Ozone adsorption on carbon nanotubes: the role of stone-wales defects. *The Journal of chemical physics*, 120(15):7147–7152, 2004.
- [62] V. B. Pikulev, A. A. Tsyganenko, S. N. Kuznetsov, A. A. Saren, and V. A. Gurtov. Peculiarities of ozone adsorption on a porous silicon surface at low temperature. *physica status solidi (c)*, 4(6):2116–2120, 2007.
- [63] U. Deva Priyakumar and G. Narahari Sastry. First ab Initio and Density Functional Study on the Structure, Bowl-to-Bowl Inversion Barrier, and Vibrational Spectra of the Elusive C<sub>3v</sub>-Symmetric Buckybowl: Sumanene, C<sub>21</sub>H<sub>12</sub>. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(18):4488–4494, 2001.
- [64] Peter W. Rabideau, Atteye H. Abdourazak, Haskell E. Folsom, Zbigniew Marcinow, Andrzej Sygula, and Renata Sygula. Buckybowls: Synthesis and ab initio calculated structure of the first semibuckminsterfullerene. *Journal of the American Chemical Society*, 116(17):7891–7892, 1994.
- [65] Peter W. Rabideau and Andrzej Sygula. Buckybowls: polynuclear aromatic hydrocarbons related to the buckminsterfullerene surface. *Accounts of Chemical Research*, 29(5):235–242, 1996.
- [66] Juan Manuel Eugenio Ramirez de Arellano Niño Rincon. *Estudio de las Propiedades adsorbentes y disociantes de superficies catalíticas utilizando la Teoría de la Funcional de la Densidad*. PhD thesis, Instituto de Física, UNAM, Junio 2012.
- [67] Eduardo Rangel-Cortes. *Adsorción de H<sub>2</sub>O y H<sub>2</sub> en Superficies de Carbono*. PhD thesis, Instituto de Física, UNAM, Febrero 2010.
- [68] J. C. Slater. A simplification of the hartree-fock method. *Phys. Rev.*, 81:385–390, Feb 1951.
- [69] Andrzej Sygula and Peter W. Rabideau. The First Non-Pyrolytic Synthesis of a Semibuckminsterfullerene. *Journal of the American Chemical Society*, 120(48):12666–12667, 1998.
- [70] Chris Talbot. Fullerene and nanotube chemistry: an update. *School science review*, 81:37–48, 1999.

- [71] Takehiko Tanaka and Yonezo Morino. Coriolis interaction and anharmonic potential function of ozone from the microwave spectra in the excited vibrational states. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 33(3):538–551, 1970.
- [72] IM Torrens. *Interatomic Potentials*. Academic Press, 1972.
- [73] N. Troullier and José Luriaas Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, 43:1993–2006, Jan 1991.
- [74] Oxana Vasilievna Kharissova and Ubaldo Ortiz Méndez. La estructura del fullereno c60 y sus aplicaciones. *Ciencia UANL*, 5(4), 2002.
- [75] Gong Xiu-Fang, Wang Yin, and Ning Xi-Jing. Growth of C 30 and C 31 Clusters: Structures, Energetics and Dynamics. *Chinese Physics Letters*, 25(2):468, 2008.
- [76] T. Yildirim and S. Ciraci. Titanium-decorated carbon nanotubes as a potential high-capacity hydrogen storage medium. *Phys. Rev. Lett.*, 94:175501, May 2005.