



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

**CAMBIOS EN LAS PROPIEDADES DE ADSORCIÓN DE MOLÉCULAS  
CONTAMINANTES DE LA SUPERFICIE [0001] DEL TITANIO AL CUBRIRLA  
CON UNA CAPA DE CARBONO**

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

**PRESENTA:**  
**ALMA LORENA MARCOS VIQUEZ**

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

**MIEMBRO COMITÉ TUTOR**  
**DR. DOROTEO MENDOZA LÓPEZ**  
**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM**

**MIEMBRO COMITÉ TUTOR**  
**DR. GERARDO JORGE VÁZQUEZ FONSECA**  
**INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM**

**CIUDAD DE MÉXICO, ENERO 2018**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.



---

# Agradecimientos

A **mi asesor**, Dr. Luis Fernando Magaña Solís, por su constante apoyo, asesoría y su amable solidaridad.

A **DGAPA-UNAM** a través del Proyecto **PAPIIT IN-111817**: *Propiedades electrónicas, catalíticas, de adsorción, ópticas de sólidos, superficies y conglomerados moleculares*.

Especialmente a **CONACyT** por la beca otorgada durante la duración de la maestría.

Al Departamento de Supercómputo de la Dirección General de Cómputo y de Tecnologías de Información y Comunicación (**DGTIC-UNAM**) por permitir el uso de la supercomputadora Miztli.

A los **miembros de mi Comité Tutor**: Dr. Doroteo Mendoza López y Dr. Gerardo Jorge Vázquez Fonseca, por siempre ser un gran apoyo.

A los **miembros del jurado** por sus valiosas observaciones a este trabajo.

A mis papás y mis hermanos por ser además, grandes amigos... a toda la familia Marcos Viquez.

A alguien muy especial que estuvo conmigo en cada etapa de este proyecto y me ha enseñado y apoyado mucho, a Luis P.

A **mis amigos** que siempre están ahí para escucharme y apoyarme, los admiro y los quiero: Mariana Jaber, Pedro Taboada, Abel Omar.



---

# Resumen

Se propone una superficie de titanio modificada con carbono a la que nombramos Ti[0001]-Carbono y una superficie de titanio, únicamente para la adsorción de moléculas contaminantes tales como ozono, dióxido de nitrógeno, monóxido de nitrógeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono y formaldehído. Realizamos este estudio con simulaciones DFT y dinámica molecular a 300 K (temperatura ambiente) usando el código Quantum Espresso. Encontramos que la superficie de titanio, adsorbe a todas las moléculas estudiadas, sin embargo, vimos que en algunos casos, disocia a la molécula al ser adsorbida dependiendo de la orientación en que la molécula interacciona con la superficie. Por otro lado, la superficie Ti[0001]-Carbono, únicamente adsorbe a la molécula de ozono en una orientación especial y además la disocia, y a la molécula de dióxido de nitrógeno, también disociándola.



---

# Índice

<b>Agradecimientos</b>	<b>3</b>
<b>Resumen</b>	<b>5</b>
<b>1 Introducción</b>	<b>9</b>
<b>2 Fundamentos Teóricos</b>	<b>11</b>
2.1 Teoría de la Funcional de la Densidad	11
2.2 Aproximación Born-Oppenheimer	12
2.3 Método de Thomas-Fermi	12
2.4 Los teoremas de Hohenberg y Kohn	14
2.5 Ecuaciones auto-consistentes Kohn-Sham	16
2.6 Aproximación de Densidad Local (LDA)	19
2.7 Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA)	19
2.8 Pseudopotenciales	20
2.9 Pseudopotenciales de norma conservada	20
2.10 Densidad de Estados	20
2.11 Dinámica molecular (MD)	21
2.12 Adsorción	22
2.12.1 Fisorción	22
2.12.2 Quimisorción	23
<b>3 Sistemas de estudio</b>	<b>25</b>
3.1 Titanio	25
3.1.1 Titanio: metal de transición	26

3.2	Superficie Ti[0001]-Carbono . . . . .	26
3.3	Superficie Ti[0001] . . . . .	28
3.4	Moléculas contaminantes . . . . .	30
3.4.1	Ozono: $O_3$ . . . . .	30
3.4.2	Mónóxido y Dióxido de nitrógeno: NO y $NO_2$ . . . . .	30
3.4.3	Monóxido y Dióxido de carbono: CO y $CO_2$ . . . . .	31
3.4.4	Formaldehído: $CH_2O$ . . . . .	31
<b>4</b>	<b>Estudio de la adsorción de moléculas en la superficie Ti/Ti-Carbono</b>	<b>33</b>
4.1	Elección de los pseudopotenciales . . . . .	33
4.2	Relajación de moléculas . . . . .	33
4.3	Moléculas sobre las superficies . . . . .	35
<b>5</b>	<b>Resultados y discusión</b>	<b>39</b>
5.1	$O_3$ . . . . .	39
5.1.1	$O_3$ sobre Ti[0001]-Carbono . . . . .	39
5.1.2	$O_3$ sobre Ti[0001] . . . . .	42
5.2	$NO_2$ . . . . .	48
5.2.1	$NO_2$ sobre Ti[0001]-Carbono . . . . .	48
5.2.2	$NO_2$ sobre Ti[0001] . . . . .	50
5.3	NO . . . . .	55
5.3.1	NO sobre Ti[0001]-Carbono . . . . .	55
5.3.2	NO sobre Ti[0001] . . . . .	56
5.4	$CO_2$ . . . . .	62
5.4.1	$CO_2$ sobre Ti[0001]-Carbono . . . . .	62
5.4.2	$CO_2$ sobre Ti[0001] . . . . .	62
5.5	CO . . . . .	64
5.5.1	CO sobre Ti[0001]-Carbono . . . . .	64
5.5.2	CO sobre Ti[0001] . . . . .	64
5.6	$CH_2O$ . . . . .	68
5.6.1	$CH_2O$ sobre Ti[0001]-Carbono . . . . .	68
5.6.2	$CH_2O$ sobre Ti[0001] . . . . .	69
<b>6</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>77</b>





---

# Capítulo 1

## Introducción

Recientemente, el estudio de materiales y tecnologías a nanoescala ha tenido un crecimiento significativo debido a las aplicaciones dentro de la rama de la medicina (8, 20), el medio ambiente, la tecnología digital (21) etc., por medio de dispositivos como sensores (30), almacenadores de hidrógeno, nanocircuitos, catalizadores, inhibidores de virus, entre otros (9, 12). Las estructuras de carbono como nanotubos y grafeno son de particular interés por sus distintas propiedades mecánicas y electrónicas (10, 14, 42). Trabajos recientes se han enfocado en modelar sistemas formados de estas estructuras de carbono, capaces de adsorber moléculas o átomos solos. Así pues, la idea que debido a las propiedades de estos nanomateriales a base de carbono, podían ser maximizadas o mejoradas o atenuadas si se ponían en contacto con otras estructuras pronto fue un atractivo más y se empezaron a probar distintas combinaciones.

En este trabajo, por ejemplo, se hizo uso de la propiedad que tiene el carbono para ser quimisorbido por el titanio (propiedad que ya ha sido estudiada en otros trabajos (29, 44)) y en base a este estudio se diseña una superficie que adsorba moléculas contaminantes, otro gran tema dentro de la investigación de materiales (4), pues sin duda los problemas ambientales en las grandes ciudades repercuten profundamente en la salud de la población. Moléculas como  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $CH_4$ , son consideradas como contaminantes. El ozono ( $O_3$ ), por ejemplo, fue una de las moléculas que empezó a llamar la atención de la investigación. Muchos trabajos han estudiado de forma teórica y experimentalmente, la adsorción de ésta en nanoestructuras de carbono como una posible opción para su disminución en la atmósfera (2, 3, 19, 40). Probando, posteriormente otros métodos de adsorción (como superficies de diferentes

materiales) y de otras moléculas (31). Por ejemplo, en (16) se estudia la adsorción de  $CO$ ,  $NO$ ,  $NO_2$  y  $NH_3$  sobre grafeno. En un trabajo más reciente (13) de 2017, diseña nanoalambres de silicio capaces de adsorber  $NO$ ,  $NO_2$  y  $SO_2$ . Así pues, nos sumamos a los esfuerzos diseñando una superficie a base de titanio y carbono para la adsorción de moléculas contaminantes. En este trabajo consideramos  $O_3$ ,  $NO_2$ ,  $NO$ ,  $CO_2$ ,  $CO$  y  $CH_2O$ . Y para estudiar muy a fondo las propiedades intrínsecas tanto del titanio como del carbono en el papel que desempeñan para adsorber moléculas o no, consideramos además una superficie únicamente de titanio. Implementamos cálculos teóricos para este estudio por medio del código Quantum Espresso (17) y dinámica molecular a 300 K.

El capítulo siguiente presenta los conceptos fundamentales de la teoría *Density Functional Theory* (DFT). Inicia con una breve reseña histórica y concluye con algunas definiciones fundamentales que utilizaremos a lo largo de este trabajo. En el capítulo 3 presentamos los sistemas de estudio a tratar, por ejemplo, las moléculas de nuestro interés y la materia prima de la superficie diseñada: titanio. También describimos detalladamente cómo fueron modeladas las superficies. El capítulo 4 presenta todos los detalles del código Quantum Espresso considerados en nuestros cálculos, como la elección de los pseudopotenciales, las posiciones de las moléculas, etc., para así llegar al capítulo 5 en donde presentamos los resultados obtenidos de las simulaciones teóricas. Finalmente, el capítulo 6 presenta las conclusiones de este trabajo.

---

## Capítulo 2

# Fundamentos Teóricos

### 2.1 Teoría de la Funcional de la Densidad

La teoría de la funcional de la densidad tiene sus antecedentes alrededor de 1926 con la teoría de Thomas-Fermi (5), un método que por medio de consideraciones estadísticas puede calcular, aproximadamente, la distribución de electrones en un átomo. Posteriormente, alrededor de 1950, Slater combinó esta idea con el método de los orbitales de Hartree (32). En el año de 1964, Hohenberg Kohn probó un teorema aún más exacto basado en la densidad del estado base (41). La versión más moderna, utilizada hoy en día se basa en la resolución de las ecuaciones Kohn-Sham para un conjunto de orbitales cuya densidad electrónica está definida, exactamente, para el estado base. En estas ecuaciones, aparece un término que contribuye significativamente: la energía de intercambio y correlación (XC) que es aproximada para cada sistema. En los cálculos numéricos, los resultados son tan buenos como lo sea la aproximación XC. La más simple aproximación XC es la LDA (43), muy utilizada entre los años 80s y 90s (5), posteriormente, surgieron otros métodos de aproximación, entre ellos, y también muy popular en la década de los 80s fue el del gradiente generalizado (GGA)

A continuación introduciremos los conceptos básicos necesarios del formalismo DFT en orden cronológico.

## 2.2 Aproximación Born-Oppenheimer

La idea de esta aproximación es desacoplar el movimiento de los electrones del de los núcleos tomando en cuenta la diferencia de las masas entre ellos. Ya que la masa de los núcleos es 1836 veces más grande que la de los electrones, la energía cinética de estos es de  $10^2$  o hasta  $10^3$  veces más grande que la de los núcleos atómicos. De este modo, podemos separar a la función de onda del sistema de la siguiente forma:

$$\Psi(r, R) = \Phi(r, R)\Theta(R) \quad (2.1)$$

donde,  $\Phi(r, R)$  es la función de onda de los electrones y  $\Theta(R)$  es la función de onda de los núcleos. Esta separación, permite simplificar la solución del Hamiltoniano de muchos cuerpos, pues se considera  $\mathbf{R}$  como la coordenada fija de los núcleos.

## 2.3 Método de Thomas-Fermi

Este método (38) permite calcular el campo eléctrico efectivo dentro de un átomo utilizando únicamente consideraciones teóricas. Las suposiciones que hace Thomas son:

1. Los electrones están distribuidos uniformemente en un espacio fase de seis dimensiones para el movimiento de un electrón en la razón de dos por cada  $\hbar^3$  de volumen.
2. Hay un potencial efectivo que está determinado por la carga nuclear y por la distribución electrónica.

Partiendo de estas suposiciones, pensemos en nuestro espacio seis dimensional al cual vamos a dividir en pequeños cubos de lado  $l$ , de modo que, el área de cada cubito es  $\Delta V = l^3$ . Cada uno de estos contiene un número fijo de electrones, digamos  $\Delta N$  y suponemos además que los electrones contenidos en cada cubito se comportan como un gas de fermiones a temperatura 0 K. Suponemos también que cada uno de estos cubos es independiente de cualquier otro. Recordemos que la energía para un

potencial de paredes infinitas está dada por:

$$\epsilon(n_x, n_y, n_z) = \frac{h^2}{8ml^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{h^2}{8ml^2}R^2 \quad (2.2)$$

Para números cuánticos muy grandes  $(n_x, n_y, n_z)$  los niveles de energía pueden ser aproximados por el volumen de un octante de esfera de radio  $R$  en el espacio  $(n_x, n_y, n_z)$ , es decir,

$$\Phi(\epsilon) = \frac{1}{8} \left( \frac{4\pi R^3}{3} \right) = \frac{\pi}{6} \left( \frac{8ml^2\epsilon}{h^2} \right)^{3/2} \quad (2.3)$$

Así, el número de niveles de energía entre  $\epsilon$  y  $\epsilon + \delta\epsilon$  es

$$g(\epsilon)\Delta\epsilon = \Phi(\epsilon + \delta\epsilon) - \Phi(\epsilon) = \frac{\pi}{4} \left( \frac{8ml^2}{h^2} \right)^{3/2} \epsilon^{1/2} \delta\epsilon + O((\delta\epsilon)^2) \quad (2.4)$$

Finalmente, para calcular la energía total de una sección cúbica de volumen  $\Delta V$  con  $\Delta N$  electrones utilizamos la probabilidad de que el estado con energía  $\epsilon$  sea ocupado, es decir, la distribución de Fermi-Dirac:

$$f(\epsilon) = \frac{1}{1 + \beta(\epsilon - \mu)} \quad (2.5)$$

de modo que,

$$\Delta E = 2 \int \epsilon f(\epsilon) g(\epsilon) d\epsilon = \frac{8\pi}{5} \left( \frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} l^3 \epsilon_F^{5/2} = \frac{3h^2}{10m} \left( \frac{3}{8\pi} \right)^{2/3} l^3 \left( \frac{\Delta N}{l^3} \right)^{5/3} \quad (2.6)$$

Esta ecuación relaciona la energía cinética total en cada sección cúbica de volumen y la densidad electrónica  $n = \Delta N/l^3$ , entonces, la energía cinética total del sistema es:

$$T_{TF}[n] = C_F \int n^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.7)$$

Esta es la funcional de la energía cinética de Thomas-Fermi.

Sin embargo, hay algunas desventajas de este método; aunque llega a ser lo suficientemente simple de entender e implementar, no predice enlaces moleculares y se encuentra bastante lejos de lo que ocurre en la realidad, pues en sistemas moleculares reales la idealización del gas de fermiones a temperatura cero, se aleja mucho de la realidad.

Por ese entonces sale un famoso trabajo de Hohenberg y Kohn (1964) que considera la teoría de Thomas-Fermi como una aproximación de una teoría exacta: *la Teoría de la Funcional de la Densidad*. En la siguiente sección se exponen los puntos más sobresalientes, implementados por Hohenberg y Kohn.

## 2.4 Los teoremas de Hohenberg y Kohn

La teoría que implementan estos autores se basa en la tesis de que todas las propiedades electrónicas del estado base de un sistema están completamente determinadas por un potencial  $v(r)$  y por el número  $N$  de electrones. Para justificar este argumento, demuestran dos teoremas sumamente importantes para el desarrollo de la Teoría de la Funcional de la Densidad.

1. TEOREMA 1. Para cualquier sistema de partículas que interactúan bajo la influencia de un potencial externo,  $V_{ext}$ , se puede determinar este potencial de manera única, salvo por una constante aditiva, por medio de la densidad electrónica del estado base.

DEMOSTRACIÓN. Supongamos que tenemos dos potenciales externos  $V_1$  y  $V_2$  que dan la misma densidad electrónica del estado base  $n_0$ , éstos a su vez, determinan un hamiltoniano  $H_1$  y  $H_2$ , respectivamente. Por otro lado, supongamos que las funciones de onda  $\Psi_1$  y  $\Psi_2$  son las funciones de onda del estado base de los correspondientes  $H_1$  y  $H_2$ , respectivamente, entonces,

$$E_1 = \langle \Psi_1 | H_1 | \Psi_1 \rangle < \langle \Psi_2 | H_1 | \Psi_2 \rangle \quad (2.8)$$

Por otro lado,

$$\langle \Psi_2 | H_1 | \Psi_2 \rangle = \langle \Psi_2 | H_2 | \Psi_2 \rangle + \langle \Psi_2 | H_1 - H_2 | \Psi_2 \rangle = E_2 + \int d^3r (V_1 - V_2) n_0 \quad (2.9)$$

es decir,

$$E_1 < E_2 + \int d^3r (V_1 - V_2) n_0 \quad (2.10)$$

Un procedimiento similar podemos aplicar a la energía  $E_2$ , obteniendo:

$$E_2 < E_1 + \int d^3r (V_2 - V_1)n_0 \quad (2.11)$$

Sumando las expresiones (2.10) y (2.11) llegamos a que,

$$E_1 + E_2 < E_1 + E_2 \quad (2.12)$$

Lo cual claramente es una contradicción. Por lo tanto, concluimos que no pueden existir dos potenciales diferentes que den lugar a una misma densidad electrónica  $n$  del estado base. La densidad determina de forma única al potencial externo, y más aún, determina todas las propiedades del estado base del sistema, por ejemplo, energía cinética  $T[n]$ , energía potencial  $V[n]$  y energía total (28). Entonces, podemos escribir:

$$E_v[n] = T[n] + V_{ne}[n] + V_{ee}[n] = \int n(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F_{HK}[n] \quad (2.13)$$

Donde hemos incluido la interacción entre núcleo-electrón e interacción electrón-electrón y renombramos a:

$$F_{HK}[n] = T[n] + V_{ee}[n] \quad (2.14)$$

2. TEOREMA 2. Este teorema dice que es posible definir un funcional universal para la energía en función de la densidad electrónica, el cual es válido para cualquier potencial externo. Y el valor mínimo global de este funcional es la energía del estado base y la densidad que lo minimiza, es exactamente la densidad electrónica del estado base. En términos formales: Para una densidad prueba  $\tilde{n}(\mathbf{r})$  tal que  $\tilde{n}(\mathbf{r}) \geq 0$  y  $\int \tilde{n}(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$ ,

$$E_0 \leq E_v[\tilde{n}] \quad (2.15)$$

DEMOSTRACIÓN. Utilizando el teorema anterior, en el que se asegura que  $\tilde{n}$  determina su propio  $\tilde{v}$ , su hamiltoniano  $\hat{H}$  y función de onda  $\hat{\Psi}$  la cual puede ser tomada como una función de prueba para el problema de interés, con un po-

tencial externo  $v$ , se tiene que,

$$\langle \hat{\Psi} | \hat{H} | \hat{\Psi} \rangle = \int n(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F_{HK}[\tilde{n}] = E_v[\tilde{n}] \geq E_v[n] \quad (2.16)$$

Ahora, por el principio variacional se requiere que la densidad del estado base satisfaga el principio estacionario, esto es,

$$\delta \{ E_v[n] + \mu \left[ \int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right] \} = 0 \quad (2.17)$$

Esta última ecuación conduce a la ecuación Euler-Lagrange:

$$\mu = \frac{\delta E_v[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta F_{HK}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2.18)$$

Notemos que  $F_{HK}[n]$  está definido, independientemente de la expresión del potencial  $v(\mathbf{r})$ , esto quiere decir que,  $F_{HK}[n]$  es una función universal de  $n(\mathbf{r})$ . Así, si conocemos la forma explícita de  $F_{HK}[n]$  podemos aplicar este método a cualquier sistema.

## 2.5 Ecuaciones auto-consistentes Kohn-Sham

Partiendo de la expresión para la energía de un gas inhomogéneo de electrones interactuantes (43)

$$E = \int v(r)n(r)dr + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} drdr' + G[n] \quad (2.19)$$

En la ecuación (2.19) definimos a  $G[n]$  como:

$$G[n] = T_s[n] + E_{xc}[n], \quad (2.20)$$

donde  $E_{xc}[n]$  es llamada la energía de correlación e intercambio que expresamos como (28):

$$E_{xc}[n] = T[n] - T_s[n] + V_{ee}[n] - J[n] \quad (2.21)$$

Ahora bien, usando la condición,

$$\int \delta n(r) dr = 0, \quad (2.22)$$

obtenemos la siguiente expresión(43) de (2.19):

$$\int \delta n(r) \left\{ v(r) + \int \frac{n(r')}{|r - r'|} dr' + \frac{\delta T_s}{\delta n(r)} + v_{xc}(n(r)) \right\} dr = 0 \quad (2.23)$$

donde se tiene que el potencial de correlación e intercambio es:

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2.24)$$

Así, la ecuación (2.18) se reescribe como:

$$\mu = v_{eff}(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})}, \quad (2.25)$$

donde, el potencial efectivo KS está definido como:

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta J[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})} = v(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (2.26)$$

Podemos resumir el algoritmo de esta manera:

1. Comenzamos con un  $n(\mathbf{r})$  propuesta.

2. Construimos:

$$\psi(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.27)$$

3. Y también,

$$\mu_{xc}(n) = \frac{d(n\epsilon_{xc}(n))}{dn} \quad (2.28)$$

4. Al resolver la ecuación de Shrödinger para una sola partícula,

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + [\psi(\mathbf{r}) + \mu_{xc}(n(\mathbf{r}))] \right\} \Psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.29)$$

se encuentra una nueva  $n(\mathbf{r})$  por medio de:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.30)$$

y repetimos el paso 1.

En resumen, lo que la teoría de Kohn-Sham propone es: considerar un sistema "ficticio" de electrones que no interactúan entre ellos, inmersos en un potencial efectivo, cuya densidad de probabilidad electrónica del estado base, coincide exactamente, con la del sistema original  $n(\mathbf{r})$ . En este potencial efectivo al que nos referimos en la ecuación (2.26), se introduce el potencial de intercambio y correlación  $v_{xc}$ : Ec. (2.24), el cual está dado en términos de la Energía de intercambio y correlación que simplemente se define como la diferencia entre el funcional de la energía correcto y el funcional de Kohn-Sham.

El concepto de intercambio y correlación surge de la siguiente manera: debido al principio de exclusión de Paulli sabemos que los electrones con espín paralelo, tienden a evitarse uno del otro, así que, cerca de un electrón con un espín dado, no encontraremos otro igual cerca, es decir, hay una disminución de la probabilidad de encontrar un electrón cerca de otro dado. Esta disminución en la densidad de probabilidad, se ve como un hueco (el hueco de intercambio y correlación). Así, cada electrón lleva consigo un hueco, el cual contiene menos un electrón. Ahora, el electrón acompañado de su hueco, tienen una carga eléctricamente neutra y por esta razón, los electrones no sienten la interacción Coulombiana de los otros.

Este funcional por un lado es la corrección para el potencial visto por un electrón debido al principio de exclusión de Paulli que postula que si un electrón de un espín dado está en una posición  $r$ , ningún otro electrón puede ocupar ese lugar, lo que da origen a un "hueco" en la distribución de probabilidad, esto es a lo que se refiere la energía de intercambio. Por otro lado, la corrección debida al movimiento correlacionado de los electrones debido a la fuerza coulombiana de repulsión entre ellos, da lugar a la energía de correlación. Por sus siglas en inglés  $xc$  (Exchange and Correlation). El trabajo ahora se enfoca en calcular esta  $E_{xc}$  para cualquier sistema, para esto, se han propuesto algunas aproximaciones que en las siguientes secciones estudiaremos en detalle.

## 2.6 Aproximación de Densidad Local (LDA)

Esta aproximación determina las propiedades electrónicas como funcionales de la densidad electrónica aplicando relaciones localmente apropiadas para un sistema homogéneo. La ventaja de usar esta aproximación es que ya no se trabaja con un funcional sino con una función. Veamos a qué nos referimos. Partimos de la expresión de la energía propuesta por Kohn-Sham para cuando  $n$  varía muy lentamente con la posición:

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(n)dr, \quad (2.31)$$

donde,  $\epsilon_{xc}(n)$  es la energía de correlación e intercambio por unidad de volumen para el gas de electrones homogéneo. Entonces, desde (2.24), tenemos que:

$$v_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta n} = \epsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) + n(r)\frac{\partial \epsilon_{xc}(n)}{\partial n} \quad (2.32)$$

La función  $\epsilon_{xc}(n)$  está compuesta por una parte de intercambio y una de correlación, la primera tiene una expresión simple y fue calculada por Dirac (1930) (7):

$$\epsilon_x(n) = -C_x \int n^{4/3}(r)dr \quad (2.33)$$

donde,

$$C_x = \frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \quad (2.34)$$

la parte de correlación fue tabulada para distintas densidades utilizando métodos Monte Carlo por Ceperley y Alder (6); hay varias parametrizaciones de esta función, como por ejemplo: PW92 y PZ81.

## 2.7 Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA)

Esta aproximación para la energía de intercambio y correlación, considera que la funcional de la energía no solo depende de la densidad electrónica sino también de su derivada espacial,

$$E_{xc}^{GGA}[n, \nabla n] = \int \epsilon_{xc}[n, \nabla n]n(\mathbf{r})dr \quad (2.35)$$

En comparación con LDA, hay significativas mejoras en las energías de enlace y geometrías moleculares, sin embargo, las constantes de red están sobreestimadas en algunas ocasiones.

## 2.8 Pseudopotenciales

Para la construcción de la ecuación de Schrödinger de un problema de un sólido, se consideran tres grandes constituyentes: los iones internos, los electrones internos y los electrones de valencia, estos últimos, son los principales responsables de los enlaces químicos. Considerar todas las contribuciones de cada uno de estos factores es un problema complicado. La idea de la construcción de un pseudopotencial es simplificar un poco estas contribuciones, pues podemos asegurar que los electrones que se encuentran en capas más cercanas al núcleo, capas internas, tienen estados que casi no se ven alterados al considerar un átomo aislado en un sólido. Así surge la idea de un pseudopotencial cuya contribución precisamente es la que sienten los electrones que se encuentran en capas externas debido al núcleo y sus electrones más cercanos. Este pseudopotencial actúa en pseudofunciones de onda "suaves" que reproducen las características de la función de todos los electrones a partir de cierto radio de corte  $r_c$ . Hay modelos de pseudopotenciales muy sofisticados. A continuación hablaremos de uno de estos.

## 2.9 Pseudopotenciales de norma conservada

Para construir un pseudopotencial que preservan la norma se requiere que las pseudofunciones de onda cumplan lo siguiente (25):

1. Deben ser pseudofunciones suaves, en el sentido que no tenga nodos.
2. Deben coincidir a partir de un cierto radio  $r_c$ ,
3. la carga encerrada dentro de este radio debe ser igual para las dos funciones.

## 2.10 Densidad de Estados

La densidad de estados está definida por:

$$\rho(\epsilon) = \sum_n \langle \psi_n | \psi_n \rangle \delta(\epsilon - \epsilon_n) \quad (2.36)$$

donde  $\epsilon_n$  es el eigenvalor del eigenestado  $|\psi_n\rangle$ . Ahora, si insertamos una base ortonormal completa, esto es,

$$\begin{aligned} 1 &= \sum_i |i\rangle \langle i| \\ 1 &= \int dr |r\rangle \langle r| \end{aligned} \quad (2.37)$$

podemos reescribir a la densidad de estados como sigue:

$$\rho(\epsilon) = \sum_i \rho_i(\epsilon) \quad (2.38)$$

ó

$$\rho(\epsilon) = \int \rho(r, \epsilon) dr \quad (2.39)$$

donde,

$$\rho_i(\epsilon) = \sum_n \langle \psi_n | i \rangle \langle i | \psi_n \rangle \delta(\epsilon - \epsilon_n) \quad (2.40)$$

además, se sigue que,

$$\rho(r, \epsilon) = \sum_n \langle \psi_n | r \rangle \langle r | \psi_n \rangle \delta(\epsilon - \epsilon_n) \quad (2.41)$$

entonces,

- $\rho_i(\epsilon)$  es la densidad de estados proyectada: PDOS
- $\rho(r, \epsilon)$  es la densidad de estados local: LDOS

## 2.11 Dinámica molecular (MD)

Los resultados de un cálculo MD parten de las ecuaciones de movimiento de Newton, tratando a los núcleos como masas clásicas con una energía de interacción que depende de las posiciones de los núcleos (25):

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I = - \frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_I} = \mathbf{F}_I[\mathbf{R}_J] \quad (2.42)$$

estas ecuaciones de movimiento comunmente se resuelven por medio de simulaciones numéricas que usan pasos de tiempo basados en ecuaciones discretas, como por ejemplo, el *algoritmo de Verlet*.

Los cálculos MD, también conocidos como "*ab initio*" o de "*primeros principios*" aproximan la estructura electrónica, considerando el movimiento nuclear y fuerzas que resultan de exponerlo a temperaturas diferentes de 0 K.

Esta aproximación parte del hecho de que la energía total del sistema es función de dos variables, una clásica: que es la posición de los núcleos atómicos  $R_I$  y una cuántica: la función de onda de los electrones  $\psi_i$ , en vez de considerar dos problemas separados, es decir, la solución de las ecuaciones para los electrones a un fijo  $R_I$  y el movimiento de los núcleos.

## 2.12 Adsorción

Un fenómeno de adsorción es aquel que ocurre en la superficie de un sistema en el que, ya sea partículas, átomos o moléculas, interactúan con dicha superficie formando enlaces fuertes o débiles. Si tratamos con enlaces débiles, nos referimos a una *fisorción* donde están involucradas fuerzas tipo Van der Waals. Por otro lado, aquellas fuerzas de corto alcance pero de magnitud considerable entre el adsorbato (sustancia adsorbida) y el adsorbente (superficie) son asociadas a una *quimisorción*. En este trabajo se considera la defición de energía de adsorción como (24):

$$E_{ads} = E(\text{Superficie} + \text{Molecula}) - E(\text{Superficie}) - E(\text{Molecula}) \quad (2.43)$$

Consideramos las energías menores o iguales a 1 eV como fisorción y cualquier energía entre a 1 eV a 10 eV como quimisorción (18).

### 2.12.1 Fisorción

La fisorción es un proceso en el que la estructura electrónica del adsorbato es difícilmente alterada por la superficie (adsorbente). El tipo de enlace que predomina en este tipo de adsorción es principalmente de tipo Van der Waals cuya fuerza de atracción es debida a la inducción de momentos dipolares y no hay transferencia de carga entre el adsorbato y el adsorbente. Recientemente, los estudios de fisorción

están relacionados con materiales ordenados mesoporosos, que exhiben un tamaño uniforme de poros con una estructura ordenada periódicamente, atacando principalmente propiedades microscópicas por medio de simulaciones numéricas que permitan describir la configuración del adsorbato a un nivel molecular. La teoría DFT ha sido muy usada para estos estudios (26, 35–37).

### 2.12.2 Quimisorción

A diferencia de la fisisorción, en la quimisorción ocurren verdaderos enlaces químicos que perturban la estructura tanto del adsorbato como del adsorbente, formando enlaces híbridos habiendo transferencia de carga.

Este fenómeno es una ventaja para la posible detección de contaminantes, por ejemplo, se han realizado estudios que aprovechan una quimisorción para detectar moléculas invasivas, pues las propiedades ópticas y mecánicas del propio adsorbente cambian debido a la quimisorción, lo cual es medible. Este principio es con el que trabajan nanosensores de gases tóxicos como  $NH_3$ ,  $SO_2$  y  $NO_2$  (11). Además, el cambio en las energías de quimisorción y la transferencia de carga en metales, particularmente, permiten la detección de impurezas en estos (15).

En particular, este trabajo está basado en estos fenómenos de adsorción. La idea es principalmente, medir estas energías para distinguir entre una posible fisisorción o una quimisorción observando además si ocurre transferencias de carga perceptibles para corroborar los cálculos obtenidos.

En el próximo capítulo describimos en detalle el modelo de la superficie ideada para el estudio de la adsorción de las moléculas de nuestro interés.



---

## Capítulo 3

# Sistemas de estudio

### 3.1 Titanio

El titanio (Ti) es un metal de transición de baja densidad y gran dureza. Una de las principales características del titanio es su alta reactividad con el oxígeno, pues esto permite la formación inmediata de una capa superficial de óxido estable y adherente al exponerse al aire, haciendo un material bastante resistente a la corrosión y por lo mismo, es bastante costoso. En la Tabla 3.1 se muestran algunas de las propiedades del titanio más sobresalientes en comparación con otros materiales.

El titanio puro exhibe una transformación de fase alotrópica a  $882^\circ$  cambiando de su estructura cristalina BCC (Body Center Cubic: Cúbica centrada en el cuerpo) (fase  $\beta$ ) a altas temperaturas a una estructura hexagonal compacta (fase  $\alpha$ ) a bajas temperaturas. Ver Figura (3.1). La razón  $c/a$  para el titanio puro en fase  $\alpha$  es 1.587 (23), teniendo un parámetro de red  $a$  de unos 0.295 nm y un valor de  $c$  de 0.468 nm.

Tabla 3.1: Principales propiedades de Titanio comparadas con otros metales [23]

	Ti	Fe	Ni	Al
Temp. de fusión ( $^\circ\text{C}$ )	1670	1538	1455	660
Transformación Alotrópica ( $^\circ\text{C}$ )	$\beta \xrightarrow{882} \alpha$	$\gamma \xrightarrow{912} \alpha$	-	-
E (GPa)	115	215	200	72
Reactividad con oxígeno	alta	baja	baja	alta
Precio	alto	bajo	alto	medio
Resistencia a la Corrosión	alto	bajo	media	alta

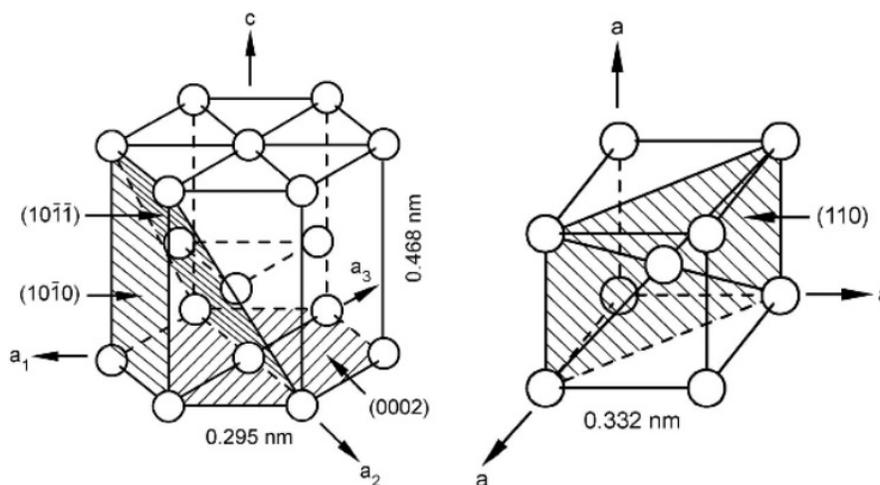


Figura 3.1: Fase  $\alpha$  (izquierda) y  $\beta$  (derecha) para el Titanio. Imagen tomada de [23]

Muchos estudios recientes han resaltado el poder catalizador que tiene el titanio sobre hojas de grafeno. En particular, se han hecho varios estudios de nanotubos de carbono de pared sencilla decorados con átomos de titanio observando mejoras en el almacenamiento de hidrógeno (42), entre otras moléculas, ya que en particular, el titanio se adsorbe sobre la superficie de grafeno con altas energías de enlace (10).

### 3.1.1 Titanio: metal de transición

El titanio, como los otros metales de transición, se caracterizan por tener densidad de estados en la que aparece una banda d semi llena superpuesta con una banda s-p (33).

## 3.2 Superficie Ti[0001]-Carbono

La superficie Ti[0001]-Carbono se construyó en una celda unitaria formada por 16 átomos de titanio y 8 de carbono. La idea fue superponer dos redes: por un lado la de titanio y por otro la de carbono. La construcción de la superficie dentro del código Quantum Espresso fue como sigue:

- Primero consideramos un corte en la dirección [0001] de la fase  $\alpha$  del titanio, el cual muestra un arreglo hexagonal debido a su estructura hcp como se puede ver en la Figura 3.1.

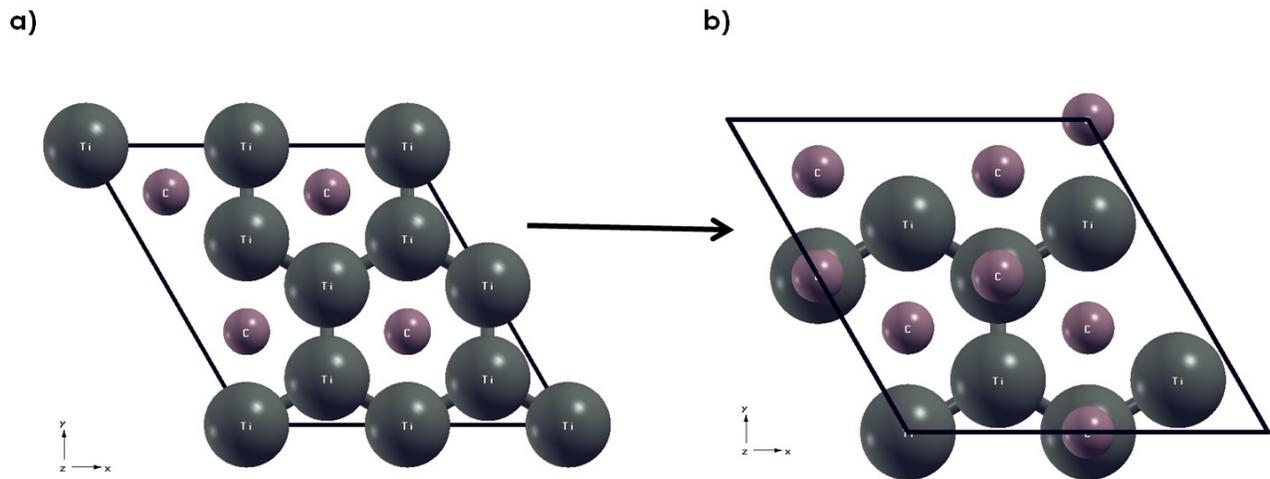


Figura 3.2: Relajación estructural de la celda unitaria de la Superficie Ti[0001]-Carbono, a) arreglo antes de la relajación, b) celda unitaria relajada. Vista desde el plano  $xy$ . Las esferas rosas representan a los átomos de Carbono y las grises a los de Titanio.

- Debido a esta simetría elegimos una celda unitaria *romboédrica* de un espacio vacío de  $\approx 30 \text{ \AA}$ . Los 8 átomos de carbono se situaron entre los titanios superficiales de la cara romboédrica. Ver Figura (3.2a).
- Realizamos una relajación estructural de este sistema. El sistema resultante se muestra en la Figura (3.2b).

La energía de adsorción para esta optimización es:

$$\begin{aligned}
 E_{ads} &= E_{Ti-C-Relax} - E_{Ti-Relax} - E_{C-Relax} \\
 &= -201.69846 Ry - (-110.9128) Ry - (-90.3060) Ry = -0.4796 Ry \quad (3.1) \\
 &= -6.5252 \text{ eV}
 \end{aligned}$$

Así, de (3.1), obtenemos que la **energía de enlace** por átomo de carbono es -0.8156 eV.

- Posteriormente realizamos un cálculo de Dinámica Molecular (MD) a 300 K (temperatura ambiente). La celda unitaria del sistema obtenido se muestra en la Figura 3.3. El espesor aproximado de la superficie obtenida es de  $7.18 \text{ \AA}$ . La distancia

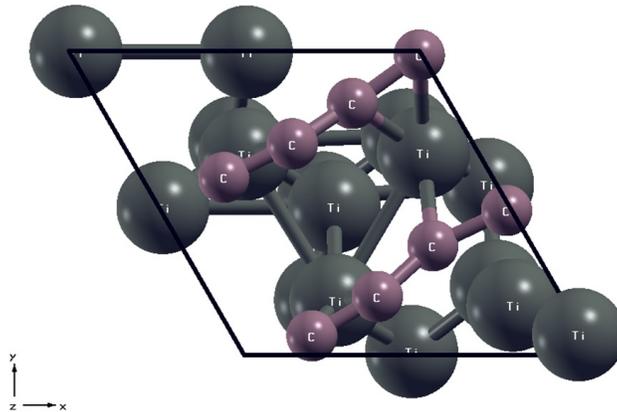


Figura 3.3: Celda unitaria de la Superficie Ti[0001]-Carbono a 300 K. Vista del plano  $xy$ .

de enlace entre los átomos de titanio es de  $\approx 2.88 \text{ \AA}$ . Vemos que se forman dos canales de Carbonos enlazados cuya distancia de enlace esta entre  $1.28 \text{ \AA}$  y  $1.39 \text{ \AA}$ . Ver Figura 3.3 y Figura (3.4a).

Para este cálculo de MD, obtenemos la siguiente energía:

$$\begin{aligned}
 E_{ads} &= E_{Ti-C-MD} - E_{Ti-MD} - E_{C-MD} \\
 &= -201.9478 Ry - (-110.8403) Ry - (-90.4826) Ry = -0.6249 Ry \quad (3.2) \\
 &= -8.5021 eV
 \end{aligned}$$

En este caso, la energía de enlace por átomo de carbono es de  $-1.0627 eV$ .

Mostramos en la Figura (3.4b) varias celdas unitarias, viendo así el resultado de la superficie construida.

### 3.3 Superficie Ti[0001]

La superficie de titanio fue construida exactamente igual a la superficie Ti[0001]-Carbono, es decir, se realiza un corte en la dirección [0001] de la estructura hcp del titanio. La celda unitaria es nuevamente la romboédrica con un espacio vacío de aproximadamente  $30 \text{ \AA}$  y 16 átomos de titanio:

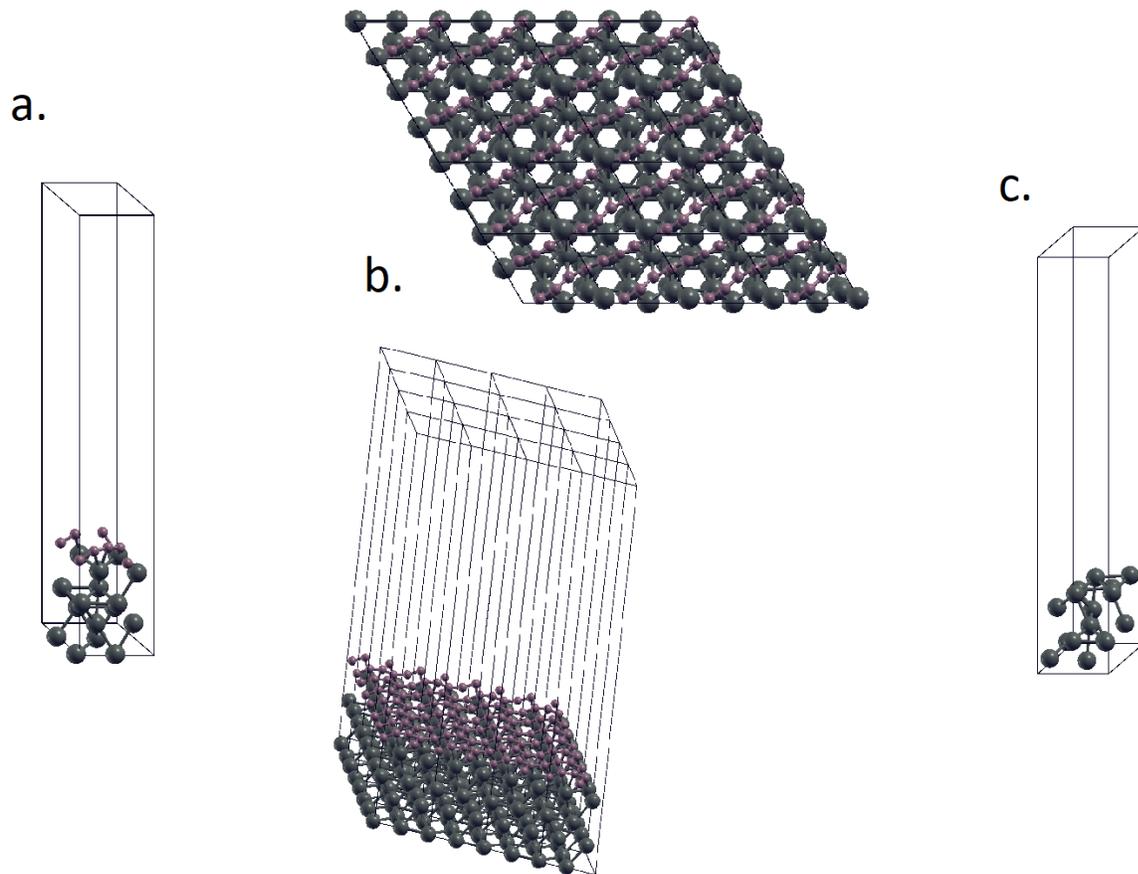


Figura 3.4: a. Celda unitaria de la Superficie Ti[0001]-Carbono obtenida de la MD a 300K, b. Superficie Ti[0001]-Carbono formada por  $4 \times 4$  celdas unitarias en el plano  $xy$ , c. Celda unitaria de la Superficie Ti[0001] a 300 K

- Realizamos una relajación estructural de este sistema en una celda unitaria romboédrica.
- Posteriormente realizamos una dinámica molecular a 300 K.

La celda unitaria de esta superficie se muestra en la Figura (3.4c).

En el siguiente capítulo daremos los detalles computacionales para la implementación de los cálculos en el código Quantum Espresso.

## 3.4 Moléculas contaminantes

### 3.4.1 Ozono: $O_3$

Las moléculas de ozono se forman por reacciones fotoquímicas en la parte superior de la atmósfera, lo cual permite que se preserve la vida en la Tierra pues nos protege de los rayos UV emitidos por el Sol. Sin embargo, a nivel del suelo, su presencia se considera altamente contaminante y de gran repercusión en la salud, por ejemplo, conlleva a afecciones de los pulmones desde patologías crónicas e incluso cáncer.

Se asocia también a las enfermedades como el asma, la bronquitis, problemas cardíacos y muerte prematura (1). Por estas razones llama la atención de nuestro estudio, pues se busca una forma alterna de combatir o disminuir tales efectos.

### 3.4.2 Monóxido y Dióxido de nitrógeno: $NO$ y $NO_2$

El  $NO_2$  presente en el aire de las ciudades proviene en su mayor parte de la oxidación del  $NO$ , cuya fuente principal son las emisiones provocadas por los automóviles. Por otro lado, el  $NO_2$  interviene en diversas reacciones químicas que tienen lugar en la atmósfera, dando lugar tanto a la producción de ozono troposférico como de partículas en suspensión secundarias menores de 2,5 micras ( $PM_{2,5}$ ), las más dañinas para la salud. Al considerar los efectos del  $NO_2$  sobre la salud se deben tener en cuenta no sólo los efectos directos que provoca, sino también su condición de marcador de la contaminación debida al tráfico y su condición de precursor de otros contaminantes.

Los óxidos de nitrógeno son en general muy reactivos y al inhalarse afectan al tracto respiratorio, inhibiendo algunas funciones de los pulmones, como la respuesta inmunológica. Asimismo, la exposición a concentraciones de  $NO_2$  se ha asociado con el incremento en las enfermedades respiratorias crónicas y el envejecimiento prematuro del pulmón.

El  $NO_2$  también es uno de los causantes de la lluvia ácida, ya que tiende a reaccionar con vapor de agua produciendo ácido nítrico lo que trae graves consecuencias a la agricultura, la ganadería, bosques y suelos.

### 3.4.3 Monóxido y Dióxido de carbono: CO y CO<sub>2</sub>

Éstos óxidos se originan principalmente en los procesos de descomposición de materia orgánica, oxidación de metano y combustión de madera entre otros.

El CO es altamente peligroso, pues al estar en el medio ambiente es atraído a la la hemoglobina<sup>1</sup> de los organismos vivos; su presencia en la sangre, dificulta el transporte de oxígeno.

La presencia de CO<sub>2</sub> surge naturalmente del ciclo del carbono, sin embargo, altas concentraciones de CO<sub>2</sub> en la atmósfera, contribuye al aumento de la temperatura del planeta.

### 3.4.4 Formaldehído: CH<sub>2</sub>O

Este compuesto se caracteriza por ser incoloro y altamente inflamable. Es muy utilizado para fabricar productos para la construcción de viviendas. También es de gran utilidad para la preservación de muestras orgánicas, muy utilizado en laboratorios médicos y depósitos de cadáveres. También se utiliza en productos de uso común como en químicos para alisar y suavizar el cabello. Generalmente se obtiene por la oxidación catalítica del alcohol metílico. Y por sus diversos usos, estamos expuestos a él.

El *Report on Carcinogens*<sup>2</sup>, en 2011 enlistó al formaldehído como un cancerígeno humano, realizando varios estudios a trabajadores altamente expuestos a este compuesto (27). Se encontró que éste es causante de leucemia y raros tipos de cáncer como el sinonasal. También se estudió la exposición a este compuesto en animales, encontrando nuevamente, tipos de cáncer en la cavidad nasal. Es por ello que este compuesto químico, presenta un gran riesgo a la salud por simple exposición a éste.

En el siguiente capítulo presentamos a estas moléculas, cuya estructura relativamente simple representa una ventaja para su estudio.

---

<sup>1</sup>Es una hemoproteína de la sangre que entre otras cosas, transporta el oxígeno, O<sub>2</sub>, desde los órganos respiratorios hasta los tejidos.

<sup>2</sup>Es un informe de salud pública que identifica agentes, sustancias o mezclas en el entorno que presentan un peligro para las personas. Este estudio es realizado por un organismo de Estados Unidos.



---

## Capítulo 4

# Estudio de la adsorción de moléculas en la superficie Ti/Ti-Carbono

### 4.1 Elección de los pseudopotenciales

Elegimos la aproximación GGA para la energía de intercambio y correlación en la expresión de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) y utilizamos un pseudopotencial de norma conservada Marthin-Troullier (39). Probamos este pseudotencial en cálculos de relajación para las moléculas de nuestro interés, obteniendo una muy buena aproximación con los resultados experimentales para la longitud y ángulo de enlace. La energía de corte fue de 120 Ry ( $\approx 1600$  eV) lo que permite una convergencia de la energía total menor a 0.001 meV. El número máximo de pasos para el cálculo autoconsistente es de 600.

### 4.2 Relajación de moléculas

Para validar los pseudopotenciales, realizamos una relajación estructural de todas las moléculas. La Figura 4.1 resume los resultados obtenidos en dichas relajaciones.

Los datos experimentales de longitud de enlace y ángulo de enlace, se muestran en la Tabla 4.1

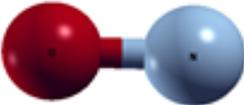
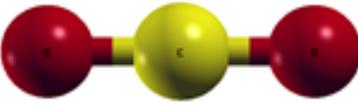
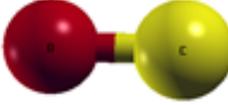
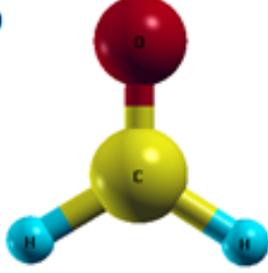
<p><b>O<sub>3</sub></b></p> 	<p>Enlace O-O: 1.265 Å          Ángulo O-O-O: 119.198 °</p>
<p><b>NO<sub>2</sub></b></p> 	<p>Enlace O-N: 1.1998 Å          N-O: 1.1998 Å          Ángulo O-N-O: 133.695 °</p>
<p><b>NO</b></p> 	<p>Enlace O-N: 1.1513 Å</p>
<p><b>CO<sub>2</sub></b></p> 	<p>Enlace O-C: 1.1652 Å          C-O: 1.1652 Å          Ángulo O-C-O: 179.995 °</p>
<p><b>CO</b></p> 	<p>Enlace O-C: 1.1291 Å</p>
<p><b>CH<sub>2</sub>O</b></p> 	<p>Enlace O-C: 1.1995 Å          C-H: 1.1149 Å          H-C: 1.115 Å          Ángulo H-C-H: 115.742 °</p>

Figura 4.1: Resultados de la optimización geométrica de las moléculas elegidas

Tabla 4.1: Valores experimentales de longitud de enlace y ángulo para las moléculas contaminantes a estudiar.

Molécula	Enlace	Ángulo
$O_3$	O-O: 1.278 Å (34)	O-O-O: 116.78° (34)
$NO_2$	N-O: 1.193 Å (22)	O-N-O: 134.1° (22)
$CO_2$	C-O: 1.163 Å (22)	O-C-O: 180° (22)
$CO$	C-O: 1.128 Å (22)	-
$NO$	N-O: 1.150 Å (22)	-
$CH_2O$	C-H: 1.116 Å, C-O: 1.208 Å (22)	H-C-H: 116.5° (22)

### 4.3 Moléculas sobre las superficies

$O_3$  y  $NO_2$ , geométricamente, tienen una estructura molecular similar; son moléculas trigonales. Para estas dos consideramos tres posiciones sobre el plano de la superficie lo cual es un poco diferente para el caso de  $CO_2$  por ser una molécula lineal, en este caso únicamente consideramos 2 posiciones de la molécula sobre el plano de la superficie. Las estructuras de  $CO$  y  $NO$  son similares entre sí. Para estos dos casos consideramos, nuevamente, tres posiciones sobre el plano superficial, al igual que para  $CH_2O$ . En resumen, las posiciones de las moléculas se muestran en la Figura 4.2

Todas las moléculas en sus diferentes posiciones, se sitúan a una distancia aproximada de 2.5 Å sobre el plano de la superficie.

Consideramos un sistema de 24 átomos para la superficie Ti[0001]-Carbono y de 16 para la superficie Ti[000 $\bar{1}$ ], más los átomos de las respectivas moléculas, por cada celda unitaria. Por ejemplo, el caso de la molécula  $O_3$  en posición 1 sobre la superficie Ti[0001]-Carbono, es un sistema de 27 átomos: 3 de oxígeno, 16 de titanio y 8 de carbono. La molécula es colocada a unos 2.5 Å de la superficie. Existe un espacio vacío de aproximadamente 30 Å. Este ejemplo se ilustra mejor en la Figura 4.3

En el siguiente capítulo, mostramos los resultados de la adsorción de estas moléculas sobre las dos superficies consideradas.

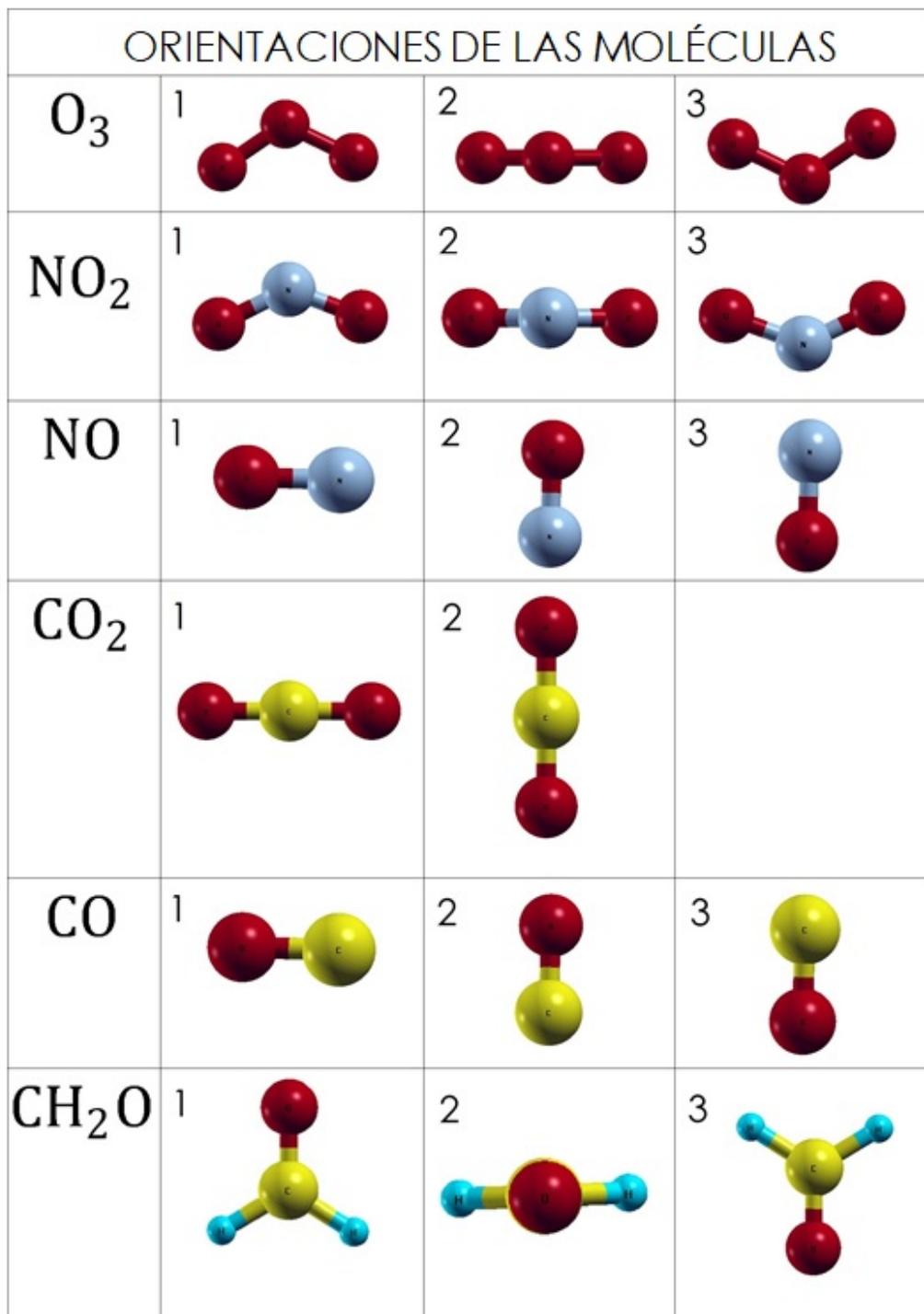


Figura 4.2: Orientaciones de las moléculas con respecto a las superficies para el estudio de su adsorción

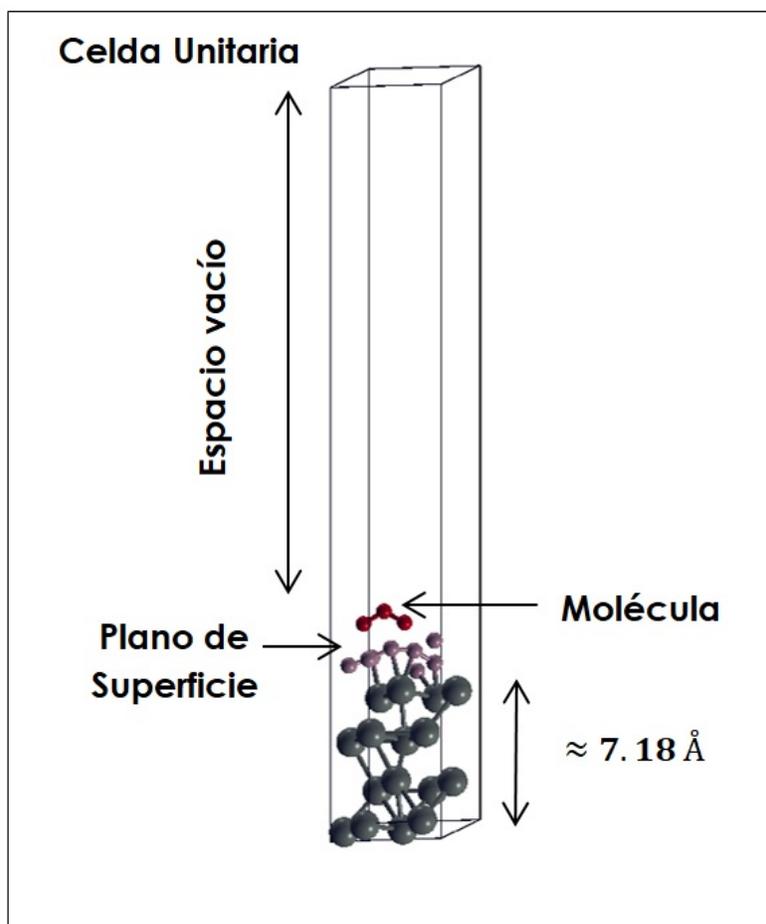


Figura 4.3: Celda unitaria de la superficie Ti[0001]-Carbono +  $O_3$  en posición 1 con respecto al plano de dicha superficie.



---

## Capítulo 5

# Resultados y discusión

### 5.1 $O_3$

#### 5.1.1 $O_3$ sobre Ti[0001]-Carbono

De las tres orientaciones que consideramos de la molécula  $O_3$  sobre las dos superficies, únicamente una de estas resultó ser quimisorbida sobre Ti[0001]-Carbono obteniendo un átomo de oxígeno libre y una molécula diatómica  $O_2$  (Figura 5.1), la energía de adsorción es  $\approx -2.712$  eV.

Al graficar la densidad de estados antes y después de la interacción podemos ver que las principales contribuciones a la densidad de estados total del sistema proviene de los estados (2p) y (1s) de la molécula  $O_3$  y de los estados (2p) de los carbonos que conforman a la superficie. Ver Figura 5.2.

Un análisis de cargas Löwdin nos permite ver que la molécula  $O_3$  pierde carga después de la interacción. Los átomos de carbono de la superficie, son los principales participantes en la adsorción mientras que los titanios presentan poca interacción en este proceso. La Tabla 5.1.1 muestra la carga inicial y final de cada uno de los átomos involucrados.

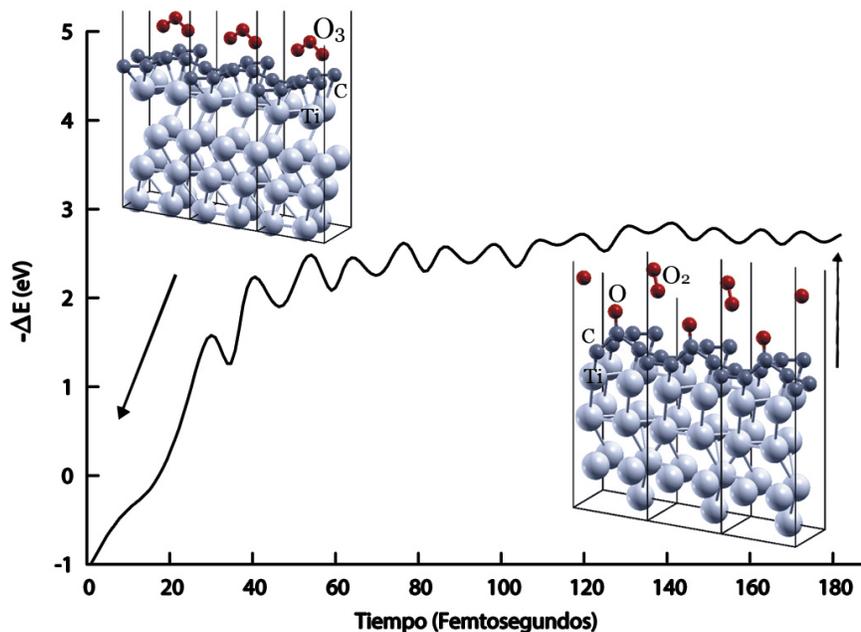


Figura 5.1: Orientación 1 de molécula de ozono sobre la superficie de Ti-C. Mostramos 3 celdas unitarias en las imágenes inicial y final de la MD. Las esferas color gris son los átomos de carbono y los blancos, los de titanio.

Tabla 5.1: Cargas Löwdin para el sistema: Superficie de Ti[0001]-Carbono +  $O_3$  en orientación 1. En esta Tabla se muestra la carga inicial y final de cada átomo, es decir, antes y después de la interacción.

atom	Q inicial	Q final	$\Delta Q$
Ti#19	3.5926e <sup>a</sup>	3.5932e	0.0006e
C#25	4.2574e	4.2638e	0.0006e
C#23	4.1301e	4.2252e	0.0951e
C#22	4.2994e	4.2975e	-0.0019e
O#1	6.0561e	6.0007e	-0.0554e
O#2	5.9288e	5.8740e	-0.0548e
O#3	5.9291e	5.8715e	-0.0576e
$\Sigma$	34.1935e	34.1259e	-0.0734e

<sup>a</sup>e: carga electrónica

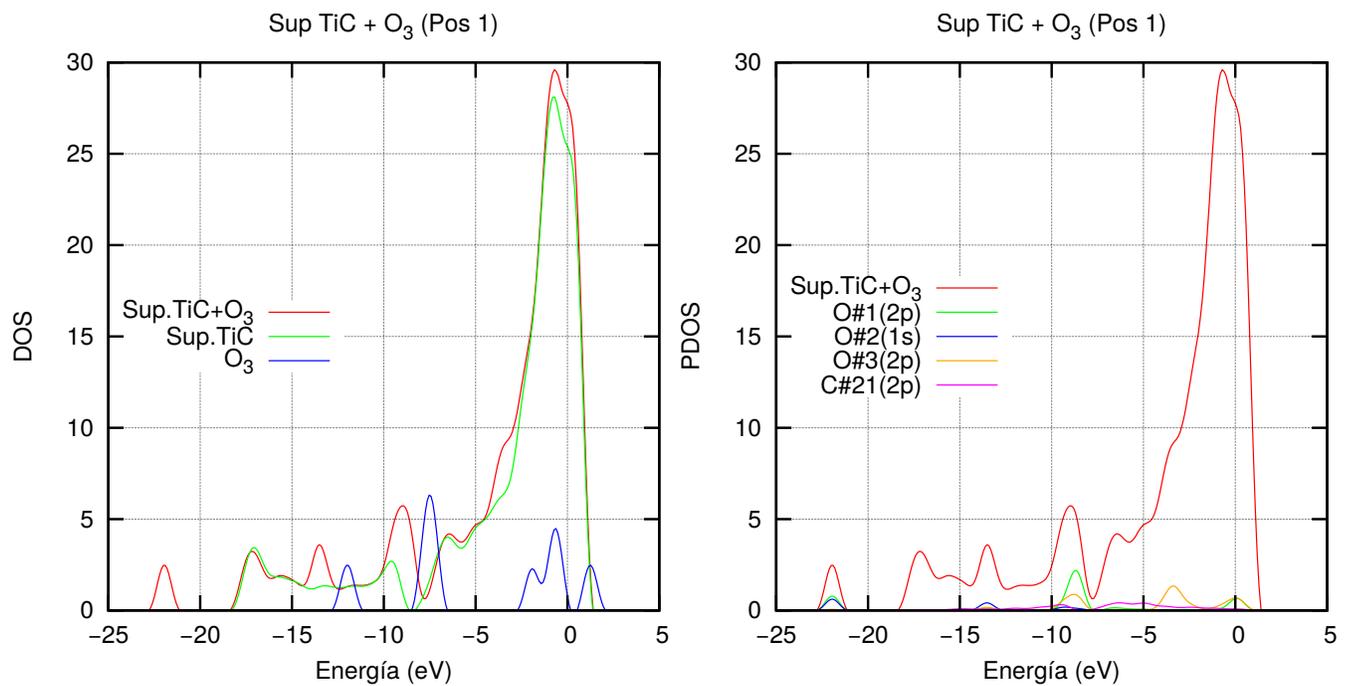


Figura 5.2: Densidad de estados total y proyectada del sistema: Superficie de Ti[0001]-Carbono más  $O_3$  en Orientación 1 (Rojo), (izquierda) las contribuciones a la densidad de estados antes de la interacción, (derecha) contribuciones más significativas de los orbitales que participan en la adsorción de la molécula sobre la superficie después de la interacción, las cotas entre paréntesis indican los números cuánticos  $n, l$  ( $l = s, p, d, \dots$ ). La energía de Fermi se encuentra en 0.

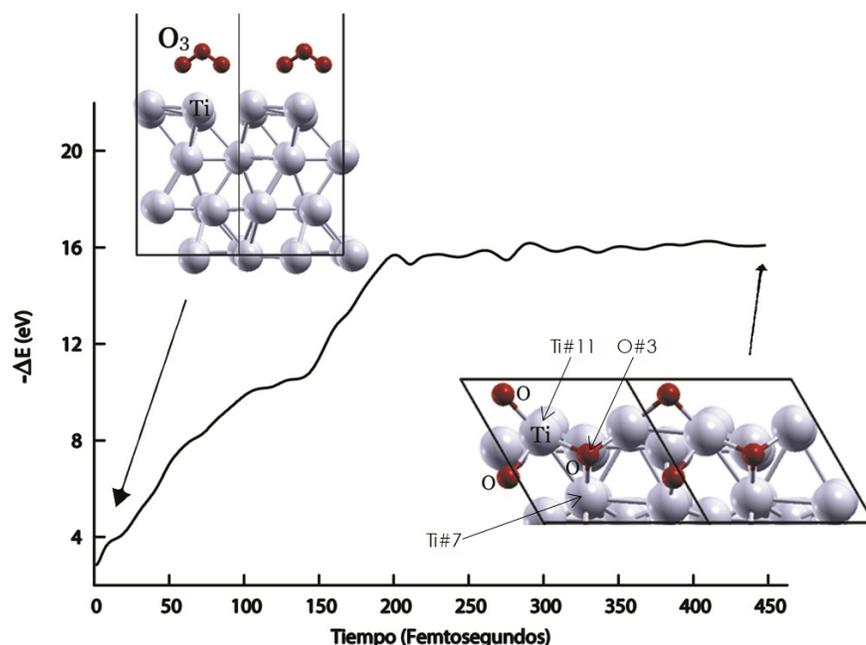


Figura 5.3: Orientación 1 de molécula de ozono sobre la superficie de titanio. Se muestran las configuraciones inicial y final del cálculo MD de dos celdas unitarias. Las esferas blancas son los átomos de titanio y las rojas, representan a los oxígenos.

### 5.1.2 $O_3$ sobre $Ti[0001]$

La superficie de titanio con la molécula en la orientación 1 resultó ser totalmente adsorbida (Figura 5.3), la energía de adsorción es de  $\approx -16.084 \text{ eV}$ ; cada uno de los oxígenos pertenecientes a la molécula de ozono quedó enlazado con los átomos de titanio más cercanos. La molécula se disocia.

La densidad de estados total de este sistema (Figura 5.4) muestra que los principales estados que participan en la adsorción por parte de la superficie de titanio son los (3d), con mayor participación que los (2p), a diferencia del ozono, cuyos estados que participan mayormente son los (2p), mientras que los (3d) casi no se ven involucrados en la densidad de estados.

Un análisis de cargas Löwdin, (Tabla 5.2) nos permite ver que hay carga cedida a la molécula y los titanios que participan en la adsorción tienen una pérdida. En particular, el oxígeno 3 perteneciente a la molécula, queda enlazado con los titanios 7, 11 y 19. Por un lado, el oxígeno gana  $0.2026e$ , mientras que los titanios pierden una carga aproximada de  $0.3528e$ .

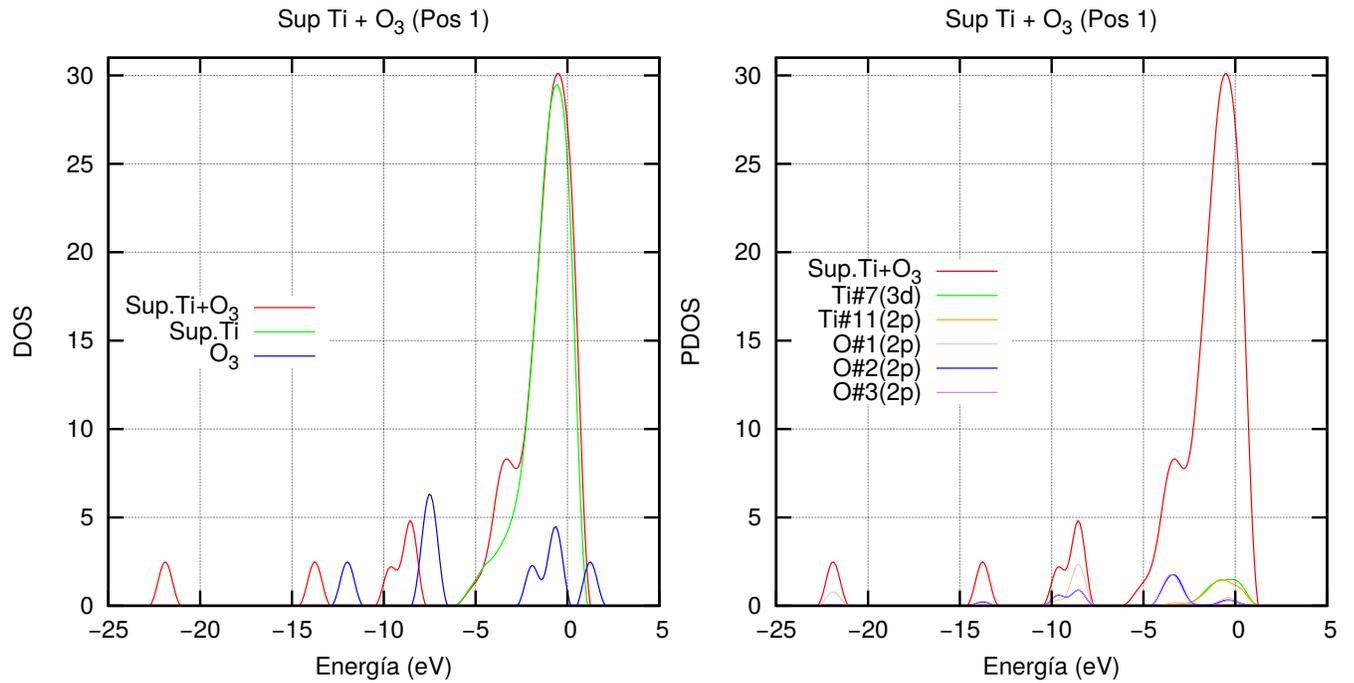


Figura 5.4: Densidad de estados total y proyectada del sistema: Superficie de  $Ti[0001]$  más  $O_3$  en Orientación 1 (Rojo), (izquierda) las contribuciones a la densidad de estados antes de la interacción, (derecha) contribuciones más significativas de los orbitales que participan en la adsorción de la molécula sobre la superficie después de la interacción, las cotas entre paréntesis indican los números cuánticos  $n, l$  ( $l = s, p, d, \dots$ ). La energía de Fermi se encuentra en 0.

Tabla 5.2: Cargas Löwdin para el sistema: Superficie de  $Ti + O_3$  en su orientación 1, mostrando la diferencia de carga total antes y después de la interacción de cada átomo que participa en la adsorción.

atom	Q inicial	Q final	$\Delta Q$
Ti#19	3.9031e	3.7649e	-0.1382e
Ti#11	3.9548e	3.8588e	-0.096e
Ti#7	4.0391e	3.9205e	-0.1186e
O#1	6.0561e	6.1996e	0.1435e
O#2	5.9288e	6.1360e	0.2072e
O#3	5.9291e	6.1417e	0.2126e
$\Sigma$	29.811e	30.0215e	0.2105e

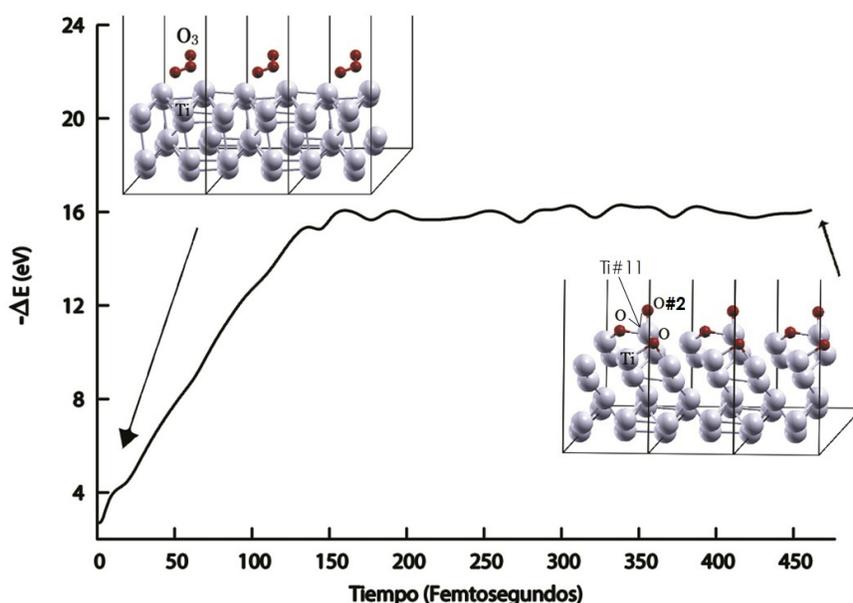


Figura 5.5: Orientación 2 de molécula de ozono sobre la superficie de titanio. Mostramos la configuración inicial y final de la MD. En la configuración final obtenemos átomos de oxígeno (esferas color rojo) separados y enlazados a átomos de titanio (esferas blancas)

Por otro lado, el ozono en sus otras orientaciones, 2 (Figura 5.5) y 3 (Figura 5.6) tienen un comportamiento similar, pues quedan adsorbidas en la superficie con energías  $\approx -16.078 \text{ eV}$  y  $\approx -16.557 \text{ eV}$ , respectivamente. La molécula se disocia en ambos casos.

La gráfica de densidad de estados 5.7 y 5.8, al igual que el caso anterior, los estados de titanio que participan en la adsorción son los (3d) y para los átomos de oxígeno, los estados (1s) y (2p).

Un análisis de cargas Löwdin. (Ver Tabla 5.3 y Tabla 5.4) nos permite ver que en estos casos,  $O_3$  gana carga al interactuar con la superficie. Por ejemplo, en el caso de la molécula en orientación 2, la ganancia de carga es alrededor de  $0.6992e$ . También, hay una notable pérdida de carga para los átomos de titanio que participan en mayor medida en la adsorción de la molécula, alrededor de unos  $0.5142e$  como se puede ver en la Tabla 5.3. Los estados de titanio que participan en la adsorción son, principalmente, los (3d) y para los átomos de oxígeno provenientes de la molécula de ozono, contribuyen, además del (2p), los estados (1s).

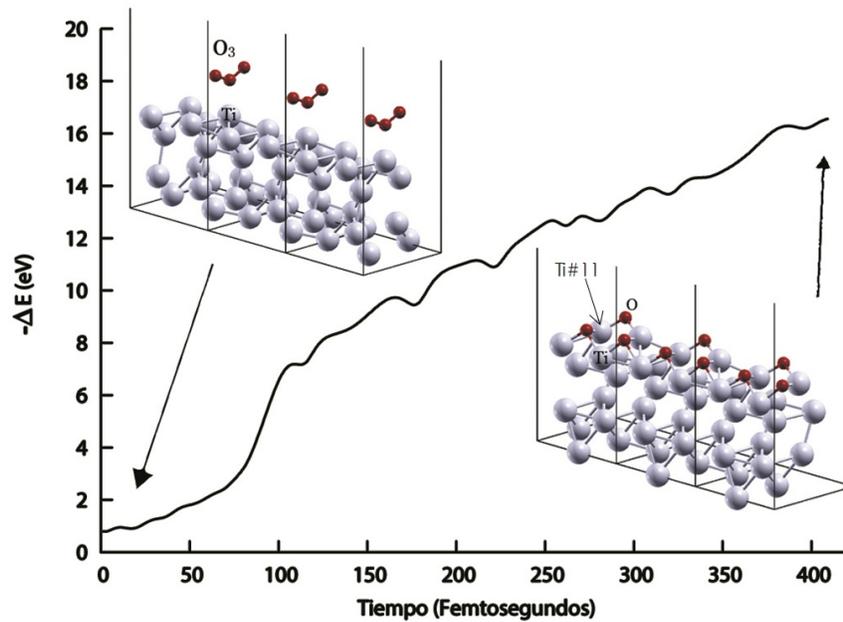


Figura 5.6: Orientación 3 de molécula de ozono sobre la superficie de titanio. La convergencia de la energía aún no se alcanza al término de esta dinámica molecular. Los átomos de oxígeno (esferas rojas) quedan separados y enlazados a titanios cercanos.

Tabla 5.3: Análisis de cargas Löwdin para el sistema: Superficie de Ti +  $O_3$  en Orientación 2, mostrando la diferencia de carga total antes y después de la interacción de cada átomo que participa en la adsorción.

atom	Q inicial	Q final	$\Delta Q$
Ti#11	3.9889e	3.8020e	-0.1869e
Ti#19	3.9031e	3.7149e	-0.1882e
Ti#7	4.0391e	3.9000e	-0.1391e
O#1	6.0561e	6.3552e	0.2991e
O#2	5.9288e	6.1231e	0.1943e
O#3	5.9291e	6.1349e	0.2058e
$\Sigma$	29.8451e	30.0301e	0.185e

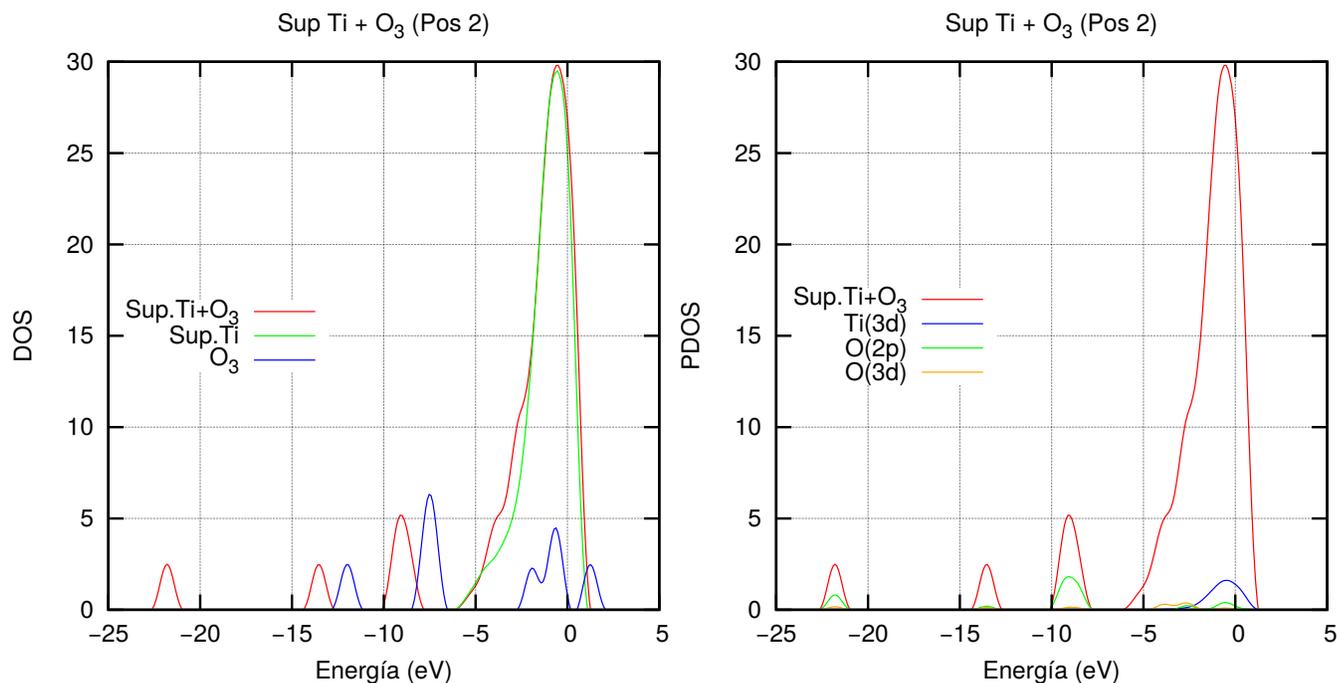


Figura 5.7: Densidad de estados total y proyectada del sistema: Superficie de Ti[0001] más  $O_3$  en Orientación 2 (Rojo), (izquierda) las contribuciones a la densidad de estados antes de la interacción, (derecha) contribuciones más significativas de los orbitales que participan en la adsorción de la molécula sobre la superficie después de la interacción, las cotas entre paréntesis indican los números cuánticos  $n, l$  ( $l = s, p, d, \dots$ ). La energía de Fermi se encuentra en 0.

Tabla 5.4: Análisis de cargas Lowdin para el sistema: Superficie de Ti +  $O_3$  en Orientación 3, mostrando la diferencia de carga total antes y después de la interacción de cada átomo que participa en la adsorción.

atom	Q inicial	Q final	$\Delta Q$
Ti#11	3.9889e	3.8860e	-0.1029e
Ti#19	3.9031e	3.8002e	-0.1029e
Ti#7	4.0391e	3.9691e	-0.07e
O#1	6.0561e	6.2802e	0.2241e
O#2	5.9288e	6.0030e	0.0742e
O#3	5.9291e	5.9995e	0.0704e
$\Sigma$	29.8451e	29.938e	0.0929e

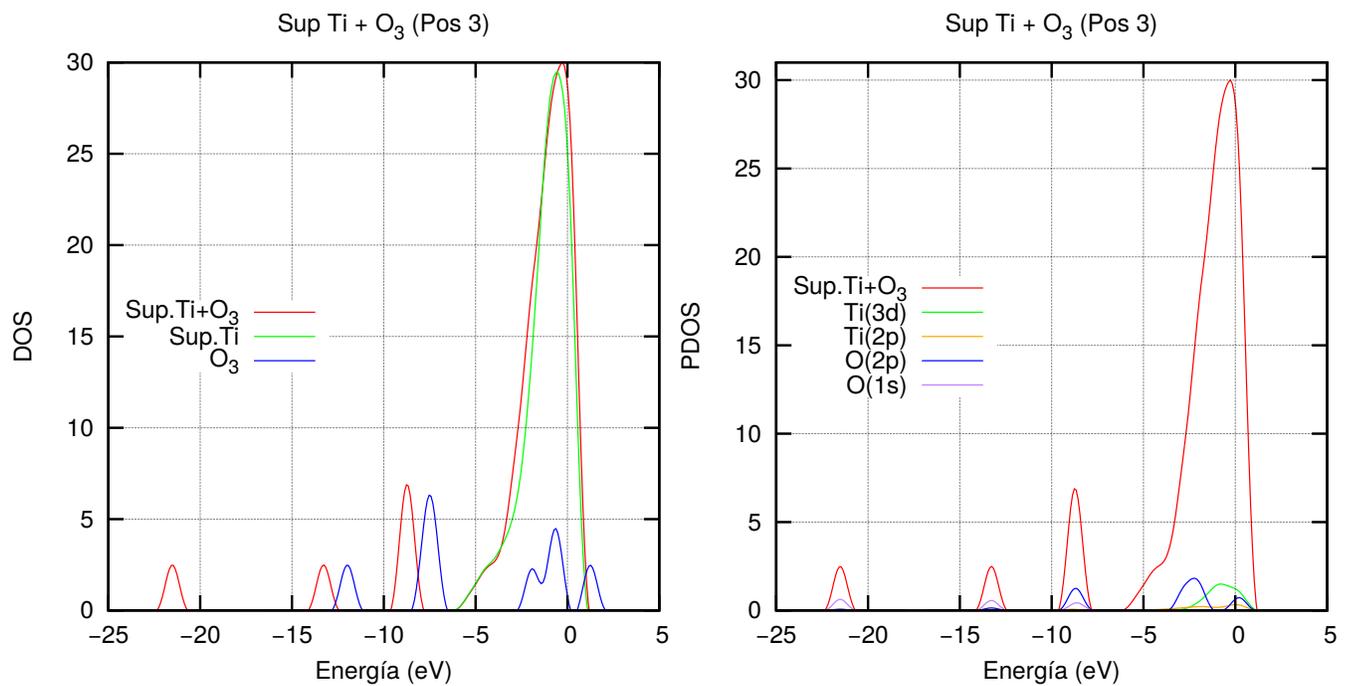


Figura 5.8: Densidad de estados total y proyectada del sistema: Superficie de Ti[0001] más  $O_3$  en Orientación 3 (Rojo), (izquierda) las contribuciones a la densidad de estados antes de la interacción, (derecha) contribuciones más significativas de los orbitales que participan en la adsorción de la molécula sobre la superficie después de la interacción, las cotas entre paréntesis indican los números cuánticos  $n, l$  ( $l = s, p, d, \dots$ ). La energía de Fermi se encuentra en 0.

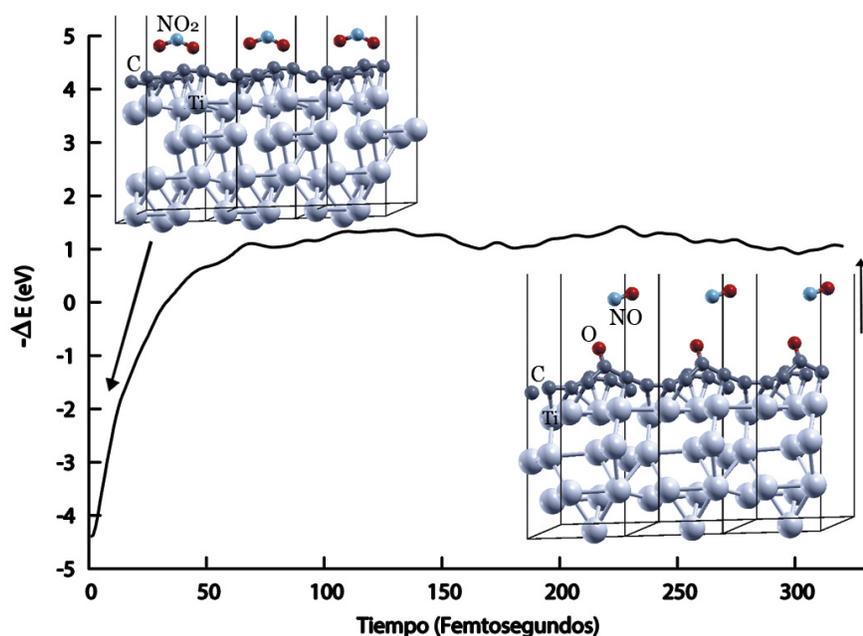


Figura 5.9: Orientación 1 de  $NO_2$  sobre la superficie Ti-C. Mostramos la configuración inicial y final de la dinámica molecular. Al final del cálculo se obtiene una molécula libre de NO y uno de los oxígenos (esfera roja) queda enlazado a uno de los carbonos (esferas color gris) de la superficie. Se muestran 3 celdas unitarias.

## 5.2 $NO_2$

### 5.2.1 $NO_2$ sobre Ti[0001]-Carbono

La superficie de Ti[0001]-Carbono quimisorbe a la molécula de  $NO_2$  en una de sus orientaciones, dejando suelta una molécula diatómica N-O y un oxígeno enlazado a uno de los carbonos más cercanos de la superficie, obteniendo una energía de adsorción de  $\approx -1.054$  eV. Ver Figura 5.9.

La densidad de estados para este caso puede verse en la Figura 5.10, observamos que la mayor contribución a la densidad de estados es de los estados (2p) de la molécula y también de los carbonos que participan en la adsorción.

Por otro lado, el análisis de cargas Löwdin para este caso (Tabla 5.5) muestra que la molécula  $NO_2$  pierde carga mientras que la superficie gana.

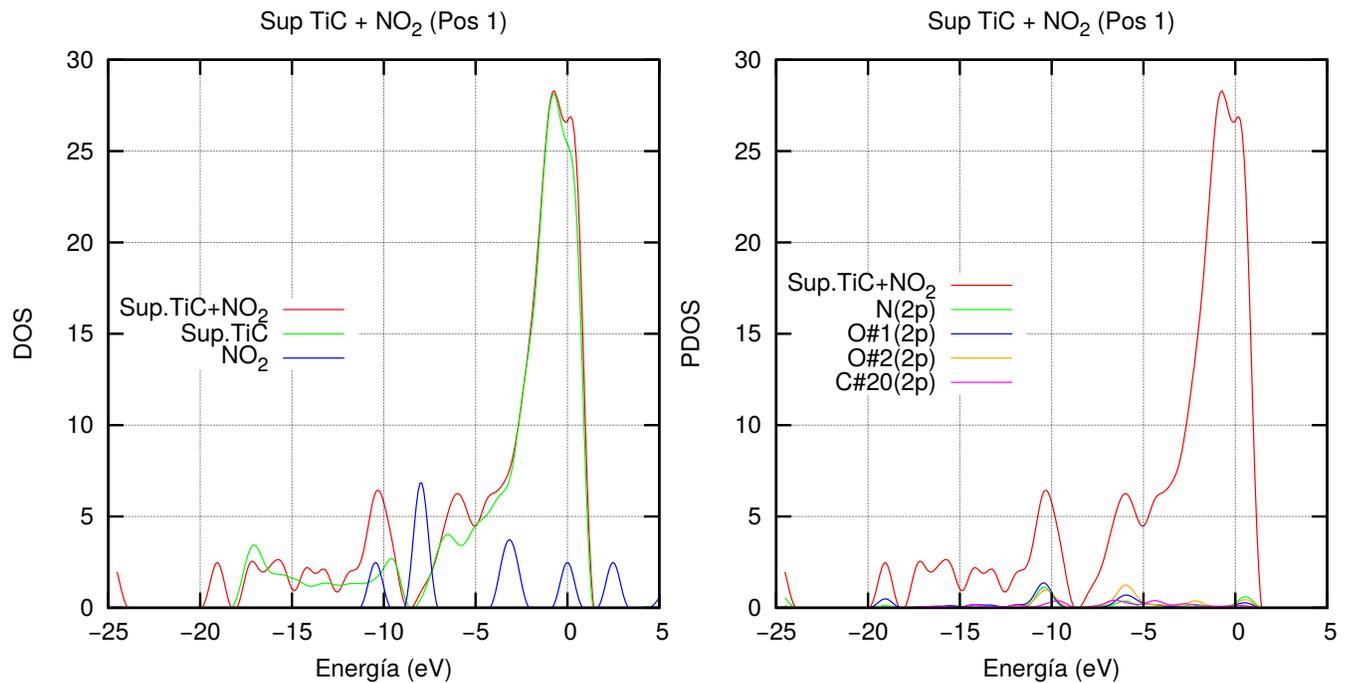


Figura 5.10: Densidad de estados total y proyectada del sistema: Superficie de  $\text{Ti}[0001]$ -Carbono más  $\text{NO}_2$  en Orientación 1 (Rojo), (izquierda) las contribuciones a la densidad de estados antes de la interacción, (derecha) contribuciones más significativas de los orbitales que participan en la adsorción de la molécula sobre la superficie después de la interacción, las cotas entre paréntesis indican los números cuánticos  $n, l$  ( $l = s, p, d, \dots$ ). La energía de Fermi se encuentra en 0.

Tabla 5.5: Análisis de cargas Löwdin para el sistema: Superficie de  $\text{Ti}[0001]$ -Carbono +  $\text{NO}_2$  en Orientación 1, mostrando la diferencia de carga total antes y después de la interacción de cada átomo que participa en la adsorción.

atom	Q inicial	Q final	$\Delta Q$
Ti#19	3.5926e	3.6001e	0.0075e
C#23	4.1301e	4.1841e	0.054e
C#22	4.2994e	4.3242e	0.0248e
N	4.7899e	4.7776e	-0.0123e
O#2	6.0368e	5.9925e	-0.0443e
O#3	6.0371e	5.9242e	-0.1129e
$\Sigma$	28.8859e	28.8027e	-0.0832e

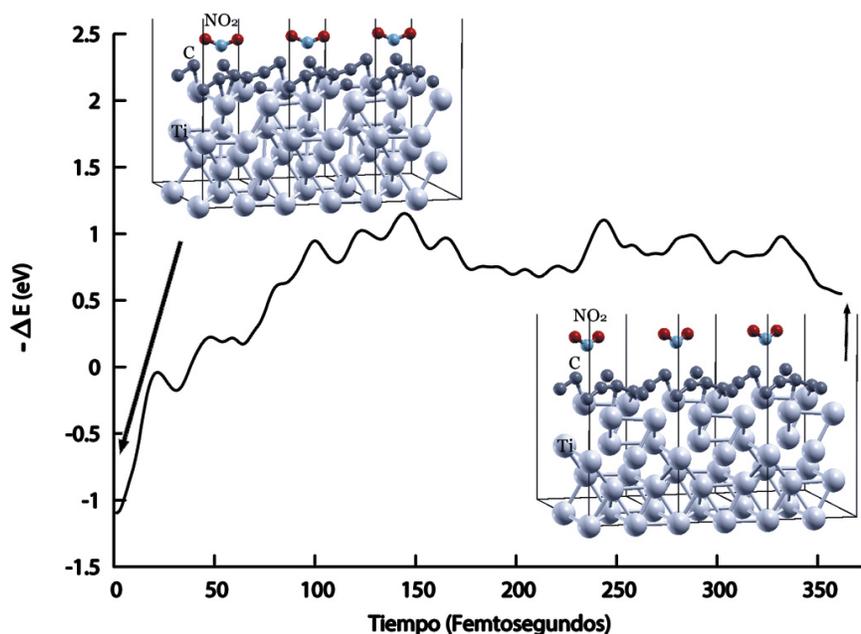


Figura 5.11: Orientación 3 de molécula  $NO_2$  sobre la superficie de Ti-C. Se muestran 3 celdas unitarias de la configuración inicial y final de la MD. Al final del cálculo, la molécula  $NO_2$  no forma enlaces con la superficie.

El siguiente caso de interés es la orientación 3. Aquí no hay quimisorción pues la energía de este sistema es de  $\approx -0.549 \text{ eV}$ , este caso puede tratarse como fisorción. (Ver Figura 5.11).

La gráfica de densidad de estados en la Figura 5.12 muestra que los orbitales que participan mayormente en la adsorción son los (2p) de  $NO_2$  y también los (2p) de los átomos de carbono de la superficie.

Además, nuevamente la molécula pierde carga en la interacción mientras que la superficie gana carga según lo muestran las cargas Löwdin en la Tabla 5.6.

### 5.2.2 $NO_2$ sobre Ti[0001]

La superficie de titanio quimisorbió esta molécula en su orientación 1, no quedó totalmente integrada a la superficie pero sí enlazada a dos titanios que se encontraban más cercanos, con una energía de adsorción de  $\approx -3.3 \text{ eV}$ . Figura 5.13.

El análisis de cargas (ver Tabla 5.7) muestra que, a diferencia del caso de la superficie Ti[0001]-Carbono, la molécula  $NO_2$  gana carga, mientras que la superficie pierde.

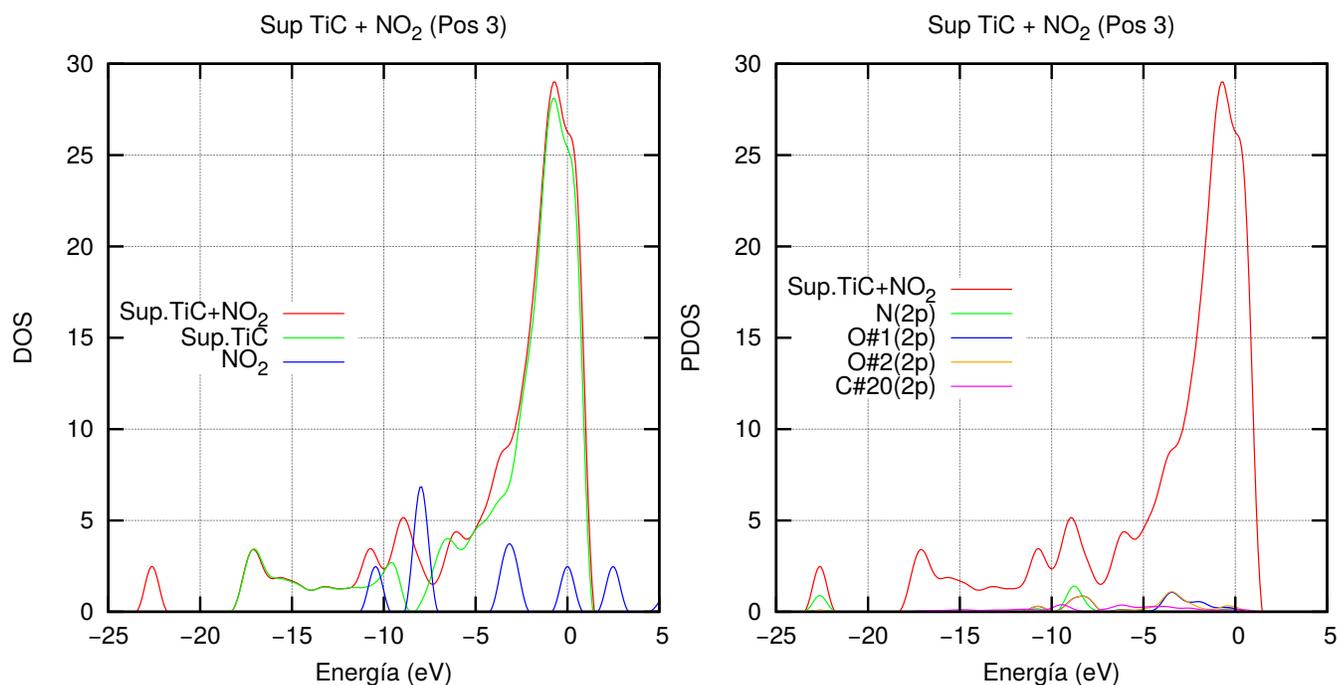


Figura 5.12: Densidad de estados total y proyectada del sistema: Superficie de  $\text{Ti}[0001]$ -Carbono más  $\text{NO}_2$  en Orientación 3 (Rojo), (izquierda) las contribuciones a la densidad de estados antes de la interacción, (derecha) contribuciones más significativas de los orbitales que participan en la adsorción de la molécula sobre la superficie después de la interacción, las cotas entre paréntesis indican los números cuánticos  $n, l$  ( $l = s, p, d, \dots$ ). La energía de Fermi se encuentra en 0.

Tabla 5.6: Análisis de cargas Löwdin para el sistema: Superficie de  $\text{Ti}[0001]$ -Carbono +  $\text{NO}_2$  en Orientación 3, mostrando la diferencia de carga total antes y después de la interacción de cada átomo que participa en la adsorción.

atom	Q inicial	Q final	$\Delta Q$
C#25	4.2574e	4.2382e	-0.0192e
C#23	4.1301e	4.1494e	0.0193e
C#22	4.2994e	4.2868e	0.0126e
N	4.7899e	4.9689e	0.179e
O#2	6.0368e	5.9364e	-0.1004e
O#3	6.0371e	5.9218e	-0.1153e
$\Sigma$	29.5507e	29.5015e	-0.0492e

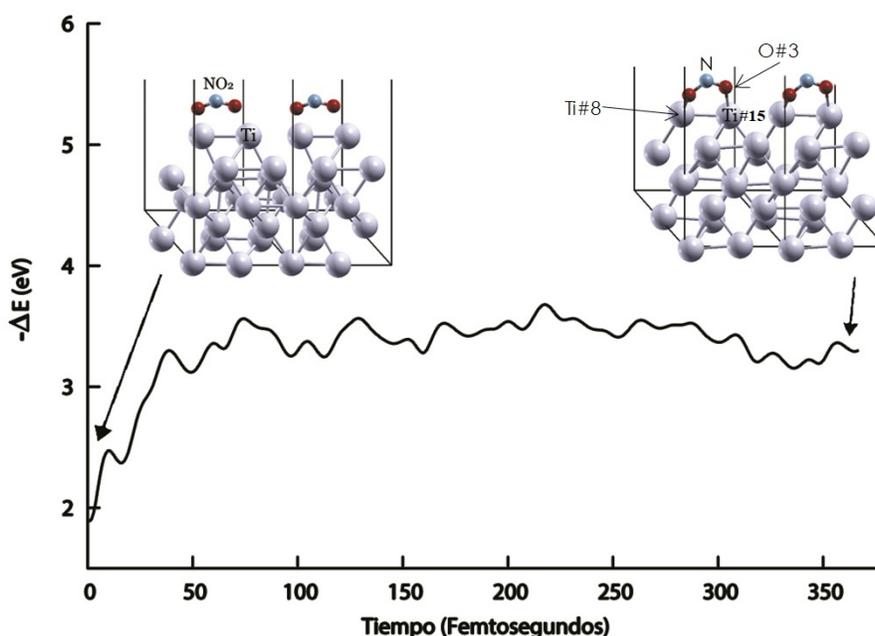


Figura 5.13: Orientación 1  $NO_2$  sobre superficie de titanio. Se muestran 2 celdas unitarias de la configuración inicial y final del cálculo.  $NO_2$  conserva su estructura al final de la MD.

La molécula en la orientación 2 queda completamente integrada a la superficie formando enlaces con los titanios y obteniendo una energía de adsorción de  $\approx -12.437$  eV. Ver Figura 5.15.

Este último caso es muy parecido al de la orientación 2, cuya energía de adsorción fue de  $\approx -12$  eV. Ver Figura 5.16.

En la gráfica de densidad de estados, Figura 5.17, observamos que los orbitales que

Tabla 5.7: Análisis de cargas Löwdin para el sistema: Superficie de Ti +  $NO_2$  en Orientación 1, mostrando la diferencia de carga total antes y después de la interacción de cada átomo que participa en la adsorción.

atom	Q inicial	Q final	$\Delta Q$
Ti#15	4.0001e	3.9089e	-0.0912e
Ti#8	3.9714e	3.9662e	-0.0052e
N	4.7899e	5.0171e	0.2272e
O#2	6.0368e	6.0982e	0.0614e
O#3	6.0371e	6.0896e	0.0525e
$\Sigma$	24.8353e	25.08e	0.2447e

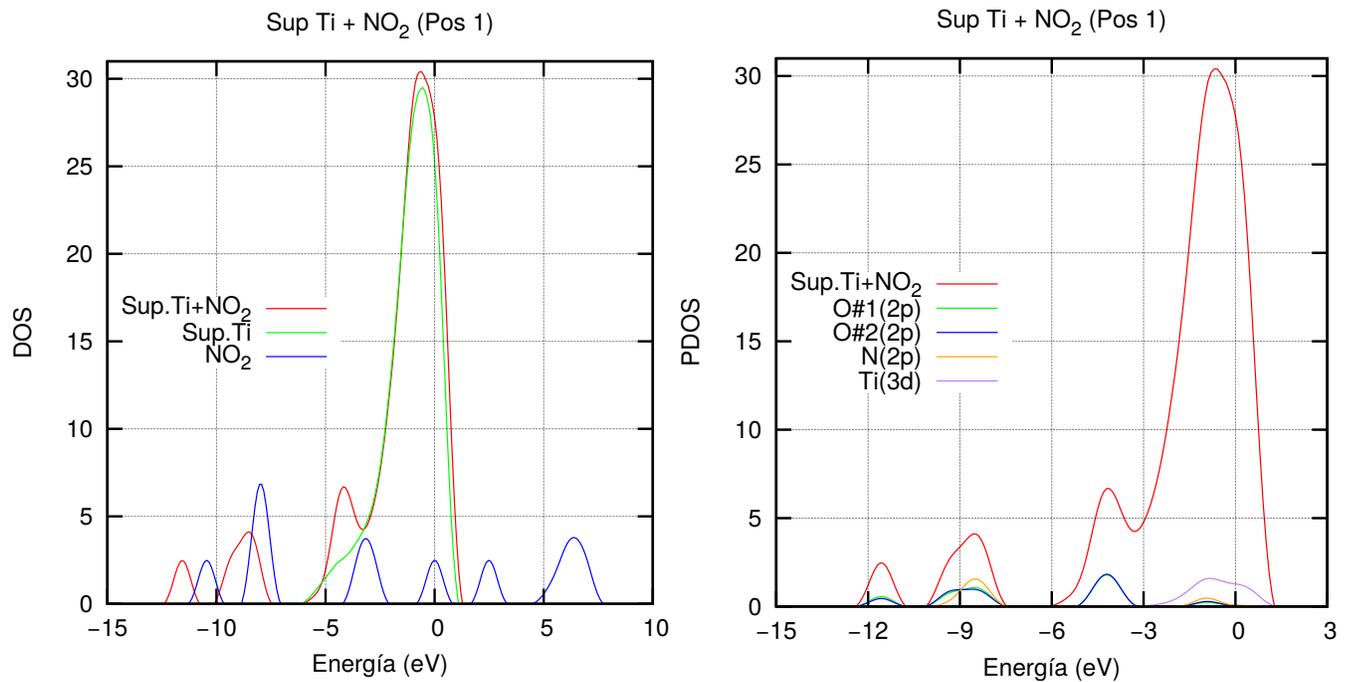


Figura 5.14: Densidad de estados total y proyectada del sistema: Superficie de Ti[0001] más  $\text{NO}_2$  en Orientación 1 (Rojo), (izquierda) las contribuciones a la densidad de estados antes de la interacción, (derecha) contribuciones más significativas de los orbitales que participan en la adsorción de la molécula sobre la superficie después de la interacción, las cotas entre paréntesis indican los números cuánticos  $n, l$ . La energía de Fermi se encuentra en 0.

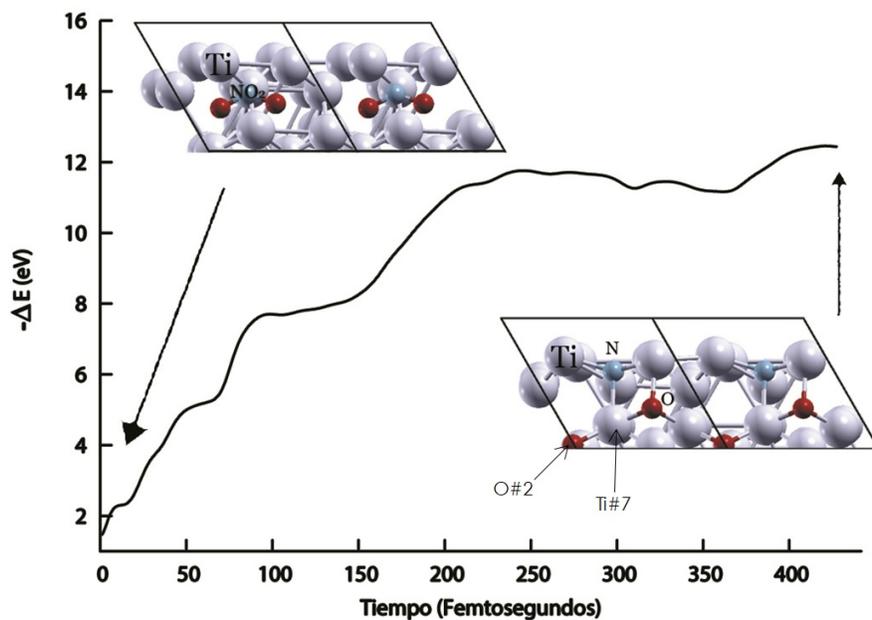


Figura 5.15: Orientación 2 de  $\text{NO}_2$  sobre superficie de titanio. Se muestran 2 celdas unitarias vistas desde arriba de la superficie. La estructura de la molécula se pierde al final del cálculo.

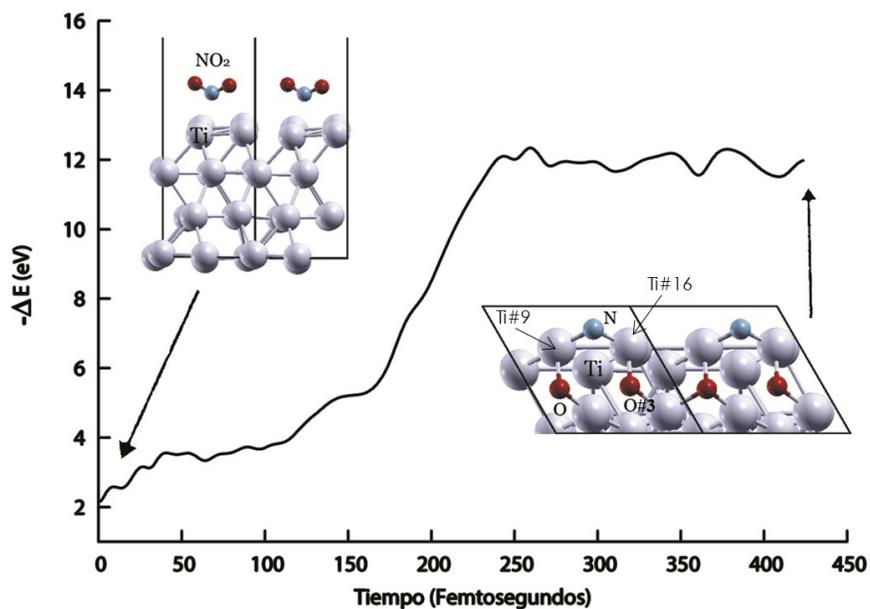


Figura 5.16: Orientación 3  $\text{NO}_2$  sobre superficie de titanio. Se muestran dos celdas unitarias de la configuración inicial y final.

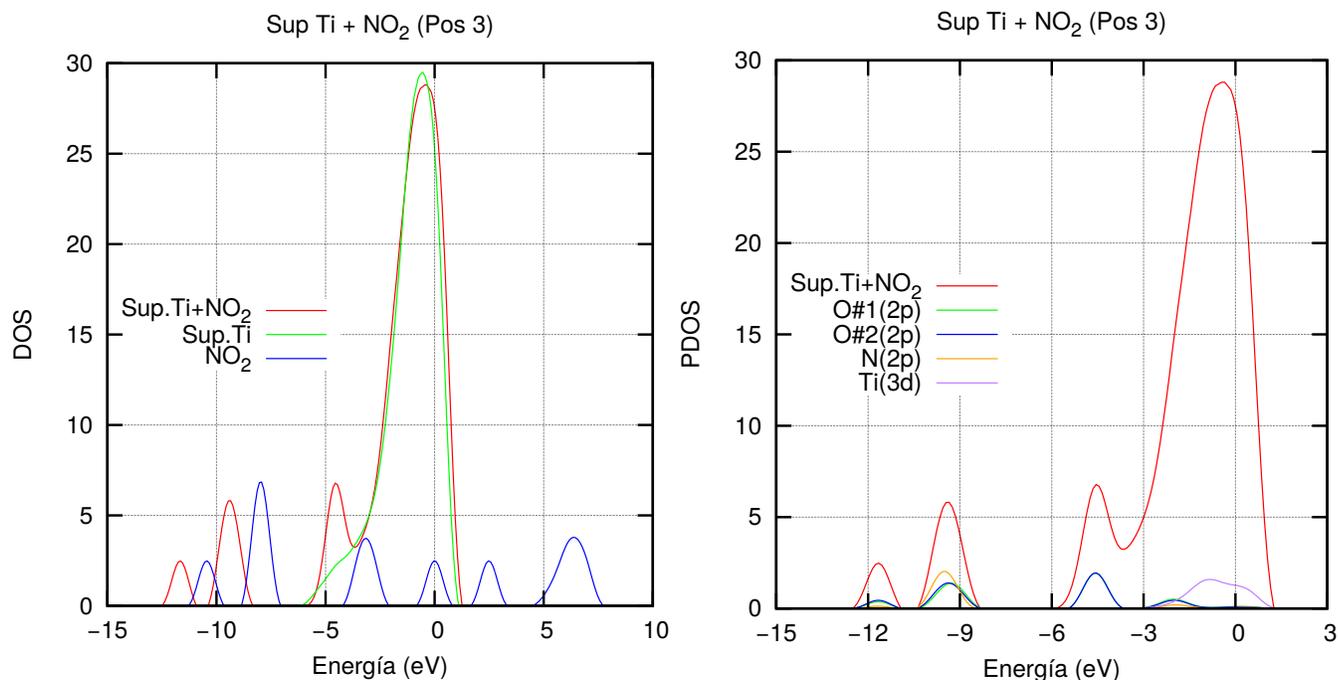


Figura 5.17: Densidad de estados total y proyectada del sistema: Superficie de Ti[0001] más  $NO_2$  en Orientación 3 (Rojo), (izquierda) las contribuciones a la densidad de estados antes de la interacción, (derecha) contribuciones más significativas de los orbitales que participan en la adsorción de la molécula sobre la superficie después de la interacción, las cotas entre paréntesis indican los números cuánticos  $n, l$ . La energía de Fermi se encuentra en 0.

participan en la adsorción de la molécula son los (2p) y para los titanios, el (3d).

En la Tabla 5.8 se muestran las cargas Löwdin de este sistema, en el análisis observamos que  $NO_2$  gana carga y la superficie pierde. Lo interesante además, es la importancia de la orientación de la molécula, pues eso claramente determina la adsorción. Es decir, estos tres casos demuestran que el titanio por sí solo, tiene una menor respuesta de interacción con el oxígeno que con el nitrógeno, por ejemplo.

## 5.3 NO

### 5.3.1 NO sobre Ti[0001]-Carbono

Debido a la estructura de esta molécula diatómica, nuevamente es posible considerar tres orientaciones de ésta con respecto a las superficies. La primera de ellas es paralela

Tabla 5.8: Análisis de cargas Löwdin para el sistema: Superficie de Ti +  $NO_2$  en Orientación 3, mostrando la diferencia de carga total antes y después de la interacción de cada átomo que participa en la adsorción.

atom	Q inicial	Q final	$\Delta Q$
Ti#16	3.9422e	3.9422e	0
Ti#9	3.9769e	3.9802e	0.003e
Ti#6	3.9959e	3.9868e	-0.009e
N	4.7899e	5.2209e	0.431e
O#2	6.0368e	6.0881e	0.0513e
O#3	6.0371e	6.1154e	0.0783e
$\Sigma$	28.7788e	29.3336e	0.5548e

al plano de la superficie, la segunda manteniendo al átomo de nitrógeno más cercano a la superficie y la tercera, parecida a la anterior solo que ahora, el átomo de oxígeno se encuentra más cercano a la superficie. En el caso de la superficie Ti[0001]-Carbono no hay adsorción en ninguno de los casos considerados.

### 5.3.2 NO sobre Ti[0001]

Por otro lado, la superficie de titanio disocia a esta molécula formando enlaces con los titanios más cercanos en dos de las orientaciones probadas. Ver Figura 5.18 y Figura 5.19. Las energías de adsorción de estos dos casos son  $\approx -8.012eV$  y  $\approx -8.423eV$ , respectivamente.

De las gráficas de densidad de estados para estos casos, Figura 5.20 y Figura 5.21 vemos que los orbitales que participan principalmente en la adsorción son los (2p) de la molécula  $NO$  y (3d) de la superficie de titanios. La similitud de los resultados de estos dos casos puede verse en que las energías obtenidas son aproximadamente del mismo orden.

La orientación 3 de esta molécula, la cual tiene a su átomo de oxígeno más cercano a la superficie, se enlaza con uno de los titanios (un caso análogo al de  $NO_2$  en la

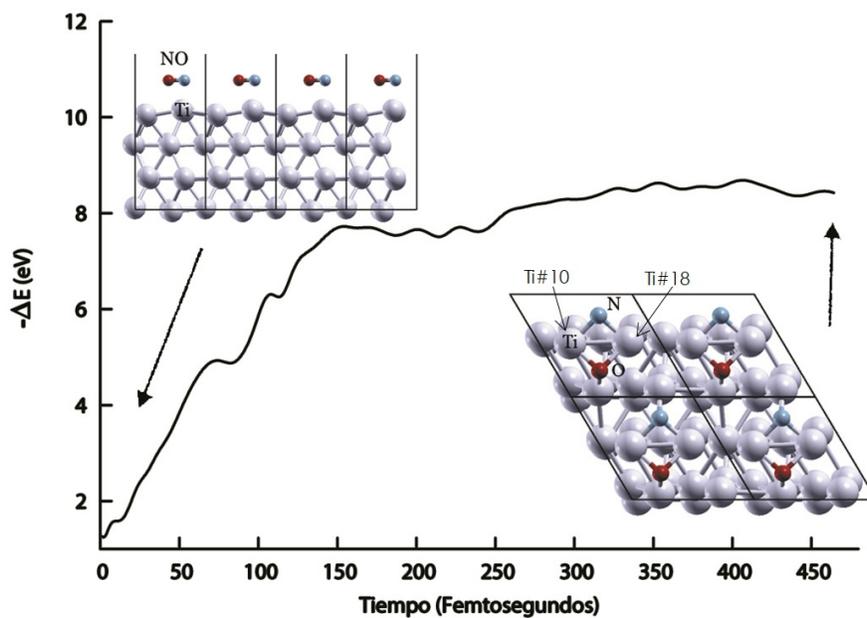


Figura 5.18: Orientación 1 de molécula NO sobre superficie de titanio. Se muestran 4 celdas unitarias de la configuración inicial y final

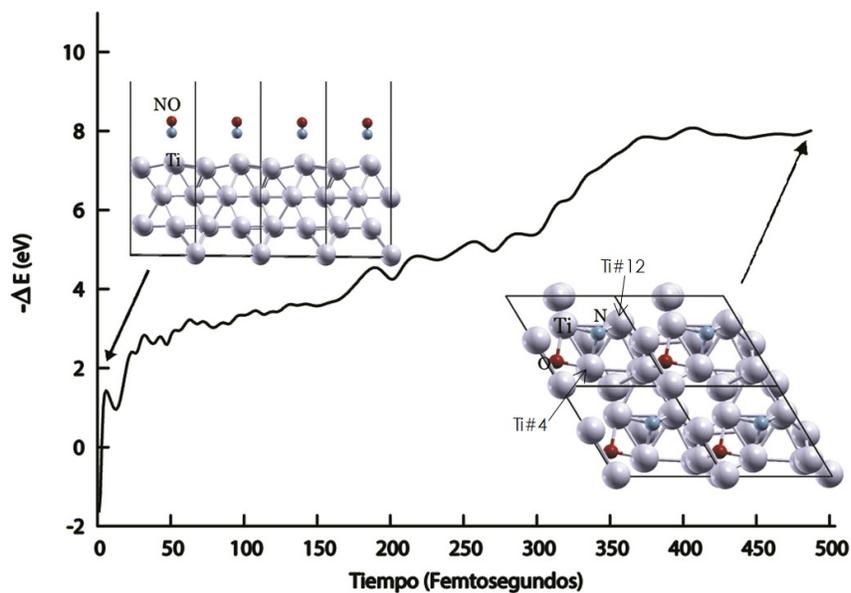


Figura 5.19: Orientación 2 de molécula NO sobre superficie de titanio. Mostramos 4 celdas unitarias de la configuración inicial y final del cálculo. La molécula NO se separa en sus átomos constituyentes.

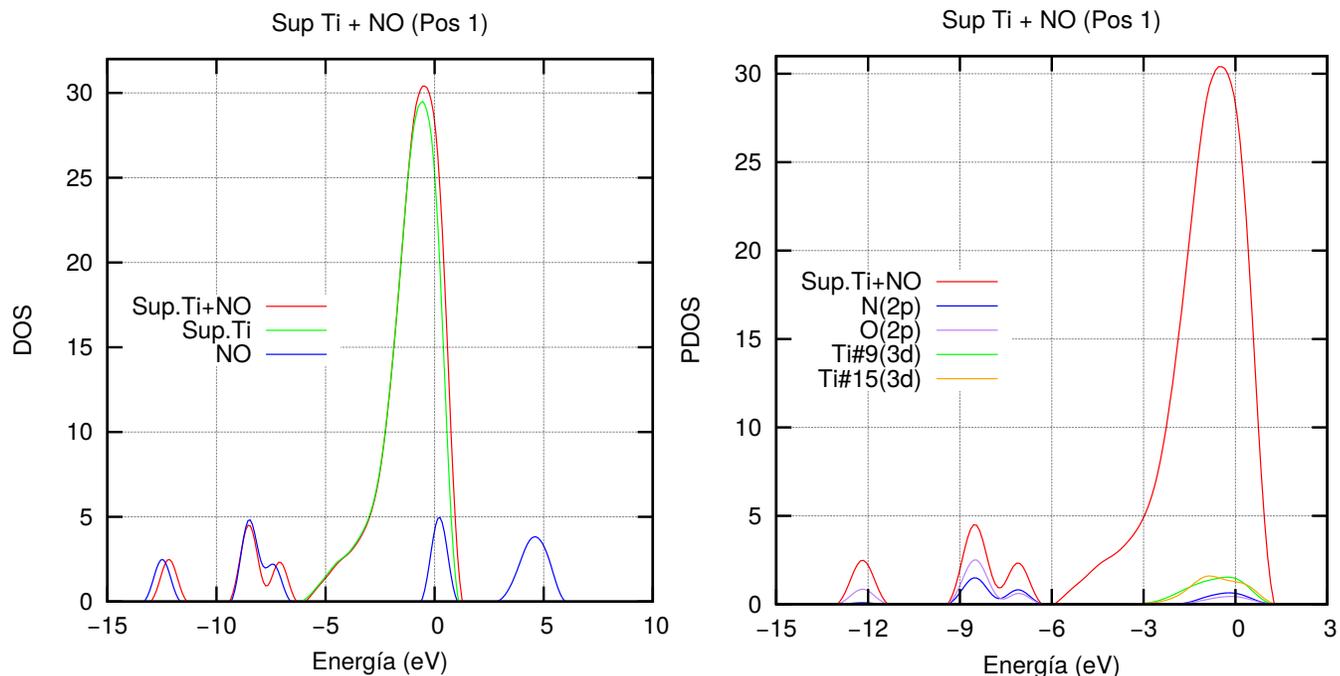


Figura 5.20: Densidad de estados total y proyectada del sistema: Superficie de Ti[0001] más NO en Orientación 1 (Rojo), (izquierda) las contribuciones a la densidad de estados antes de la interacción, (derecha) contribuciones más significativas de los orbitales que participan en la adsorción de la molécula sobre la superficie después de la interacción, las cotas entre paréntesis indican los números cuánticos  $n, l$  ( $l = s, p, d, \dots$ ). La energía de Fermi se encuentra en 0.

Tabla 5.9: Análisis de cargas Löwdin para el sistema: Superficie de Ti + NO en Orientación 1, mostrando la diferencia de carga total antes y después de la interacción de cada átomo que participa en la adsorción.

atom	Q inicial	Q final	$\Delta Q$
N	4.8598e	5.1578e	0.298e
O	6.0477e	6.2092e	0.1615e
Ti#10	3.9548e	3.8578e	-0.097e
Ti#18	3.9803e	3.8639e	-0.116e
$\Sigma$	18.8426e	19.0887e	0.2461

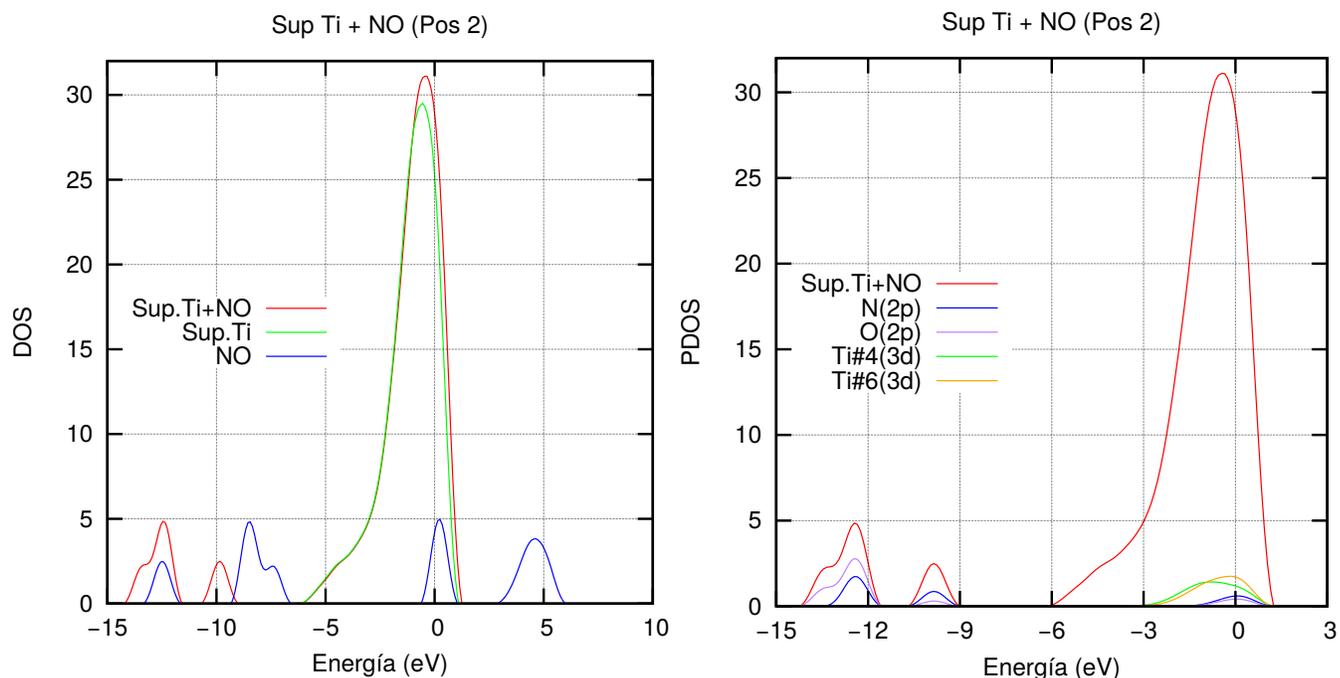


Figura 5.21: Densidad de estados total y proyectada del sistema: Superficie de Ti[0001] más NO en Orientación 2 (Rojo), (izquierda) las contribuciones a la densidad de estados antes de la interacción, (derecha) contribuciones más significativas de los orbitales que participan en la adsorción de la molécula sobre la superficie después de la interacción, las cotas entre paréntesis indican los números cuánticos  $n, l$  ( $l = s, p, d, \dots$ ). La energía de Fermi se encuentra en 0.

Tabla 5.10: Análisis de cargas Löwdin para el sistema: Superficie de Ti + NO en Orientación 2, mostrando la diferencia de carga total antes y después de la interacción de cada átomo que participa en la adsorción.

atom	Q inicial	Q final	$\Delta Q$
N	4.8598e	4.9364e	0.0766e
O	6.0477e	5.9848e	-0.0629e
Ti#4	3.99e	3.9892e	-0.0008e
Ti#12	3.9803e	3.9789e	0.0128e
$\Sigma$	18.8778e	18.8893e	0.2461e

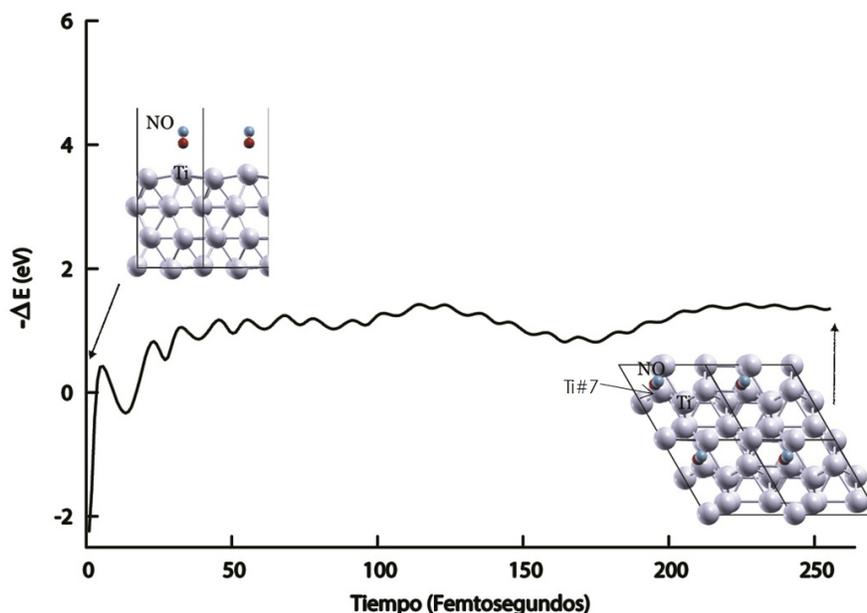


Figura 5.22: Orientación 3 de NO sobre superficie de titanio. Se muestran 2 celdas unitarias de las configuración inicial y 4 celdas para la configuración final del cálculo. En este último caso, la molécula NO mantiene su estructura logrando un enlace por medio del átomo de oxígeno (esfera color rojo).

orientación 1), la energía de adsorción es considerablemente menor al de los dos casos anteriores  $\approx -1.351\text{eV}$ . Ver Figura 5.22. Esta es una quimisorción.

Para este caso, mostramos la densidad de estados en la Figura 5.23

Un análisis de cargas Löwdin muestra que la molécula presenta pérdida de carga, mientras que la superficie gana. Tabla 5.11.

Tabla 5.11: Análisis de cargas Löwdin para el sistema: Superficie de Ti + NO en Orientación 3, mostrando la diferencia de carga total antes y después de la interacción de cada átomo que participa en la adsorción.

atom	Q inicial	Q final	$\Delta Q$
N	4.8598e	4.7849e	-0.0749e
O	6.0477e	6.0396e	-0.0081e
Ti#7	3.9714e	3.9744e	0.003e
$\Sigma$	14.8789e	14.7989e	-0.08e

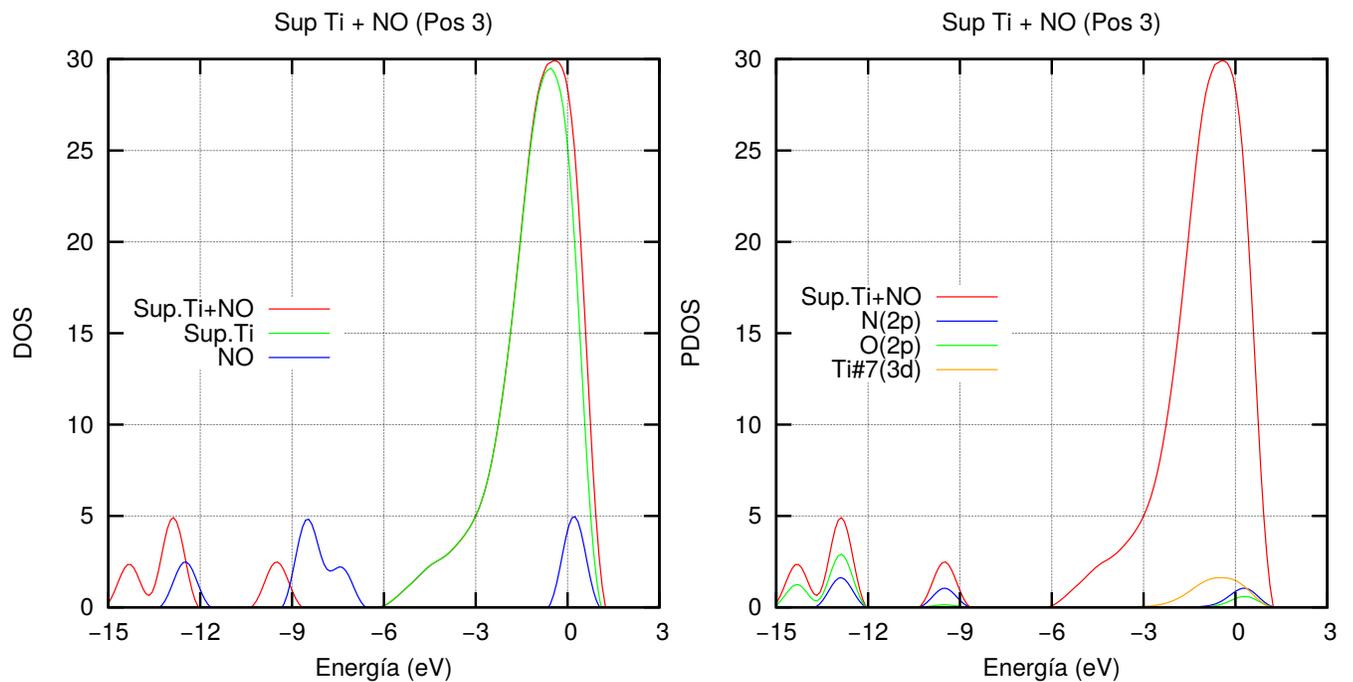


Figura 5.23: Densidad de estados total y proyectada del sistema: Superficie de Ti[0001] más NO en Orientación 3 (Rojo), (izquierda) las contribuciones a la densidad de estados antes de la interacción, (derecha) contribuciones más significativas de los orbitales que participan en la adsorción de la molécula sobre la superficie después de la interacción, las cotas entre paréntesis indican los números cuánticos  $n, l$  ( $l = s, p, d, \dots$ ). La energía de Fermi se encuentra en 0.

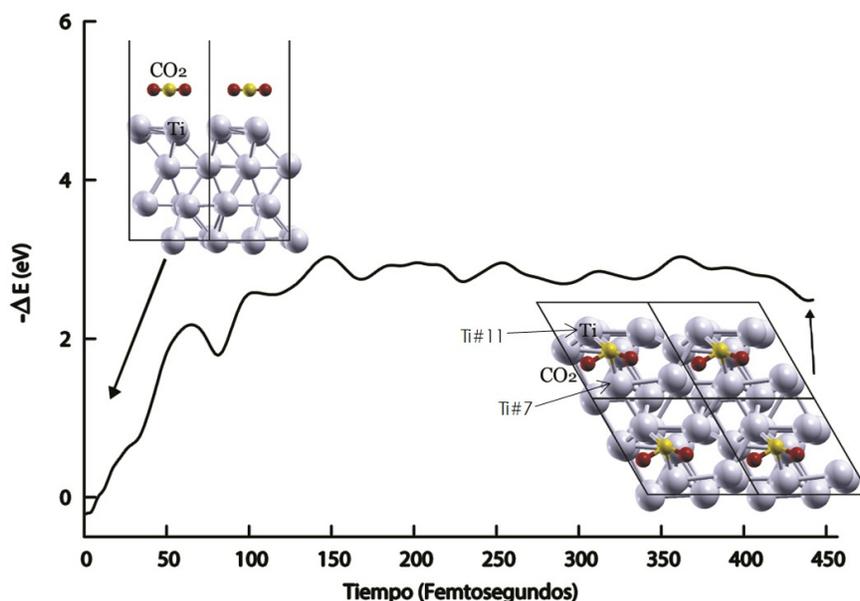


Figura 5.24: Orientación 1 de molécula  $CO_2$  sobre la superficie de titanio. La configuración final muestra 4 celdas unitarias. La molécula se enlaza a la superficie por medio del átomo de carbono (esfera color amarillo).

## 5.4 $CO_2$

### 5.4.1 $CO_2$ sobre $Ti[0001]$ -Carbono

Para la estructura de la molécula  $CO_2$  se consideraron dos orientaciones: la primera es la molécula paralela al plano de la superficie y la segunda es colocar a la molécula de tal forma que uno de sus átomos de oxígeno se encuentre más cercano a la superficie a considerar. En ambos casos la molécula se aleja de la superficie aproximadamente 5 Å.

### 5.4.2 $CO_2$ sobre $Ti[0001]$

Cuando se prueban estas dos posiciones sobre la superficie de titanio, se encuentra que en la primera orientación, la molécula es quimisorbida por la superficie por medio de un enlace con el carbono. Ver Figura 5.24. con una energía de adsorción de  $\approx -2.489 eV$ .

En la gráfica de densidad de estados, Figura 5.25, observamos que la mayor con-

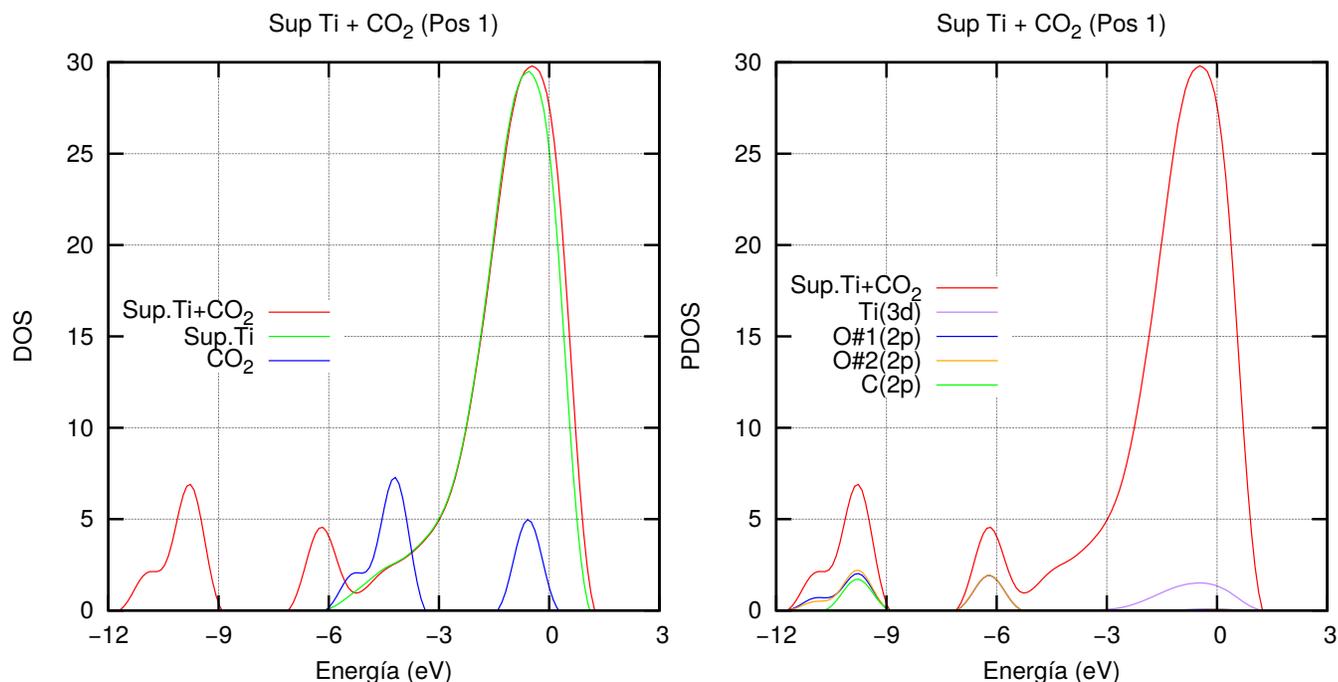


Figura 5.25: Densidad de estados total y proyectada del sistema: Superficie de Ti[0001] más  $CO_2$  en Orientación 1 (Rojo), (izquierda) las contribuciones a la densidad de estados antes de la interacción, (derecha) contribuciones más significativas de los orbitales que participan en la adsorción de la molécula sobre la superficie después de la interacción, las cotas entre paréntesis indican los números cuánticos  $n, l$  ( $l = s, p, d, \dots$ ). La energía de Fermi se encuentra en 0.

tribución para la adsorción son los orbitales (2p) de la molécula  $CO_2$  y el estado (3d) del titanio. En esta misma gráfica vemos que en el rango de energía de -12 eV a -9 eV, aproximadamente, tanto los átomos de carbono, como los de oxígeno que forman parte de la molécula, mantienen estados comunes, de lo cual podemos ver que aunque la molécula fue adsorbida, no pierde sus enlaces moleculares.

En la siguiente orientación considerada que mantiene a uno de los átomos de oxígeno de dicha molécula más cercana a la superficie no se observa adsorción.

Tabla 5.12: Análisis de cargas Löwdin para el sistema: Superficie de Ti + molécula  $CO_2$  en Orientación 1

atom	Q inicial	Q final	$\Delta Q$
C	3.7296e	3.9777e	0.2481e
O#1	6.0644e	6.0626e	-0.0018e
O#2	6.0644e	6.0683e	0.003e
Ti#7	3.9769e	3.9947e	0.0178e
Ti#11	3.9900e	3.9231e	-0.0669e
$\Sigma$	23.8253e	24.0264e	0.2002e

Tabla 5.13: Cargas Löwdin para el sistema: Superficie de Ti más molécula  $CO$  en Posición 1

atom	Q inicial	Q final	$\Delta Q$
C	3.8743e	4.1005e	0.2262e
O	6.0294e	6.1823e	0.1529e
Ti#6	4.0391e	3.9689e	-0.0702e
Ti#4	3.99e	3.9896e	-0.0004e
Ti#12	3.9803e	3.9794e	-0.0009e
$\Sigma$	21.9131e	22.2207e	0.3076e

## 5.5 CO

### 5.5.1 CO sobre Ti[0001]-Carbono

Como en el caso del  $NO$ , consideramos 3 orientaciones de esta molécula. No vemos adsorción en ninguno de los tres casos sobre la superficie Ti[0001]-Carbono.

### 5.5.2 CO sobre Ti[0001]

En el caso de la superficie de titanio, la orientación 1 (orientación en la que la molécula esta paralela al plano de la superficie) de esta molécula permite que se formen enlaces con los titanios más cercanos (ver Figura 5.26). La energía de adsorción es  $E_{ads} \approx -3eV$ .

La Figura 5.27 muestra la densidad de estados de este sistema. Las principales contribuciones son de los orbitales (2p) de la molécula  $CO$ .

Por otro lado, en la orientación 2, cuando el carbono está más cerca a la superficie, se forma un enlace con uno de los titanios más cercanos (ver Figura 5.28). La energía

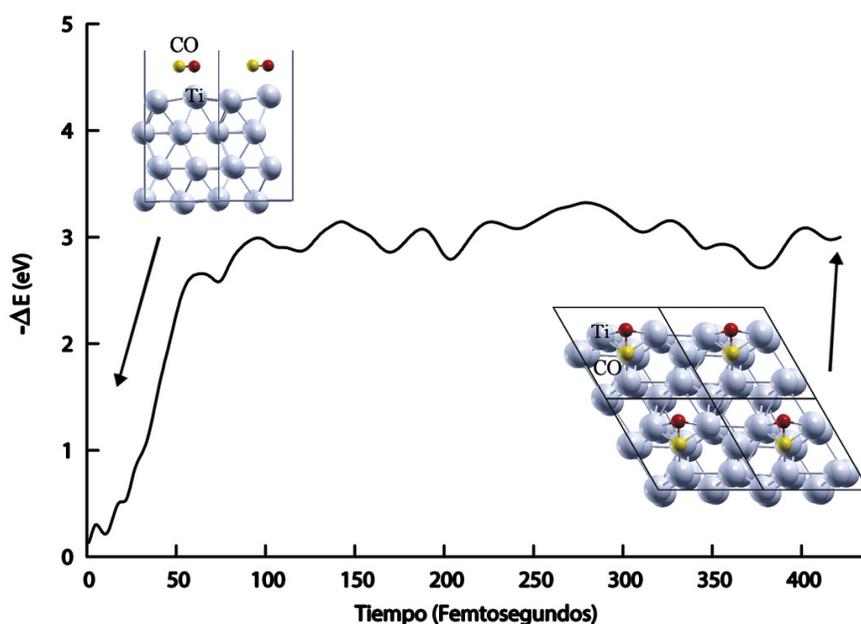


Figura 5.26: Orientación 1 de la molécula CO sobre la superficie de titanio. Se muestran las configuraciones inicial y final del cálculo. Tanto el átomo de carbono (esfera color amarillo) como el de oxígeno (esfera color rojo) que conforman a la molécula, se enlazan con titanios cercanos.

Tabla 5.14: Cargas Löwdin para el sistema: Superficie de Ti más molécula CO en Orientación 2

atom	Q inicial	Q final	$\Delta Q$
C	3.8743e	3.9889e	0.1146e
O	6.0294e	6.0560e	0.0266e
Ti#10	3.9548e	4.0493e	0.0945e
Ti#14	4.0001e	3.9430e	-0.0571e
$\Sigma$	17.8586e	18.0372e	0.1786e

de adsorción es  $E_{ads} \approx -2.37 eV$ .

La gráfica de densidad de estados en la Figura 5.29 muestra que los estados que contribuyen principalmente en la adsorción son los (2p) tanto para el oxígeno como para el carbono, además, estos dos siguen compartiendo estados después de la interacción con lo cual podemos constatar que la molécula no se disocia al ser adsorbida.

Ahora, al hacer el análisis de cargas Löwdin (Tabla 5.14), vemos que la molécula gana carga.

Finalmente, la molécula en la última orientación considerada, en donde el átomo

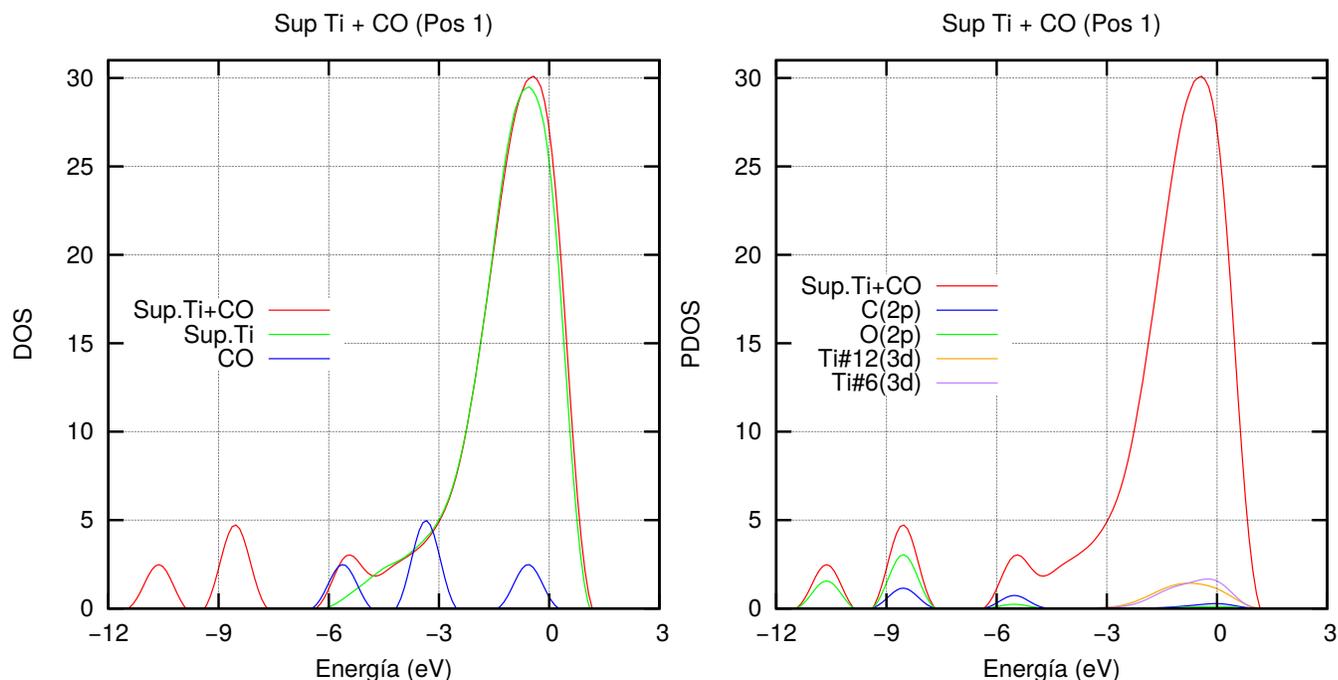


Figura 5.27: Densidad de estados total y proyectada del sistema: Superficie de Ti[0001] más CO en Orientación 1 (Rojo), (izquierda) las contribuciones a la densidad de estados antes de la interacción, (derecha) contribuciones más significativas de los orbitales que participan en la adsorción de la molécula sobre la superficie después de la interacción, las cotas entre paréntesis indican los números cuánticos  $n, l$  ( $l = s, p, d, \dots$ ). La energía de Fermi se encuentra en 0.

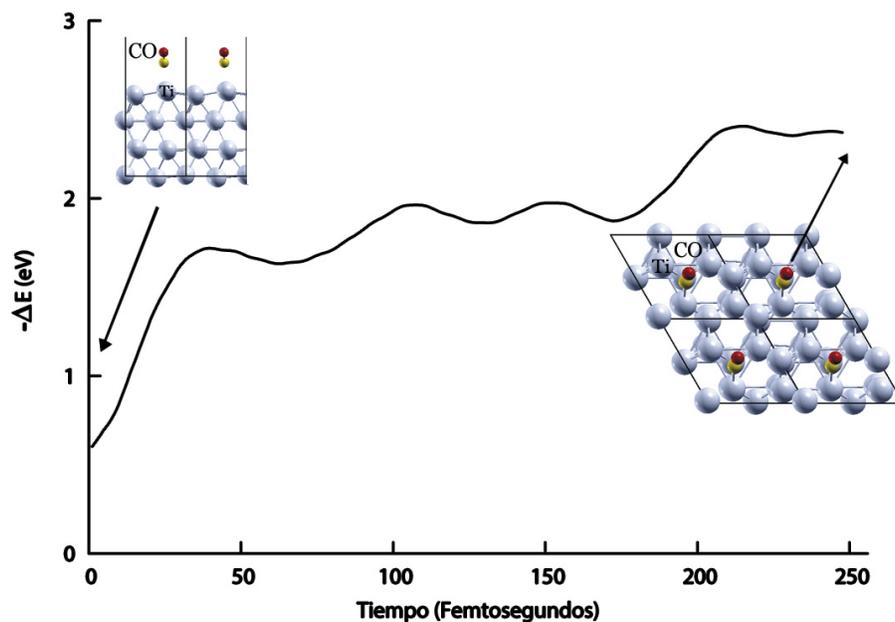


Figura 5.28: Orientación 2 de la molécula CO sobre la superficie de titanio. Al final de la dinámica, se logran enlaces con la superficie, por medio del átomo de carbono (esferas de color amarillo).

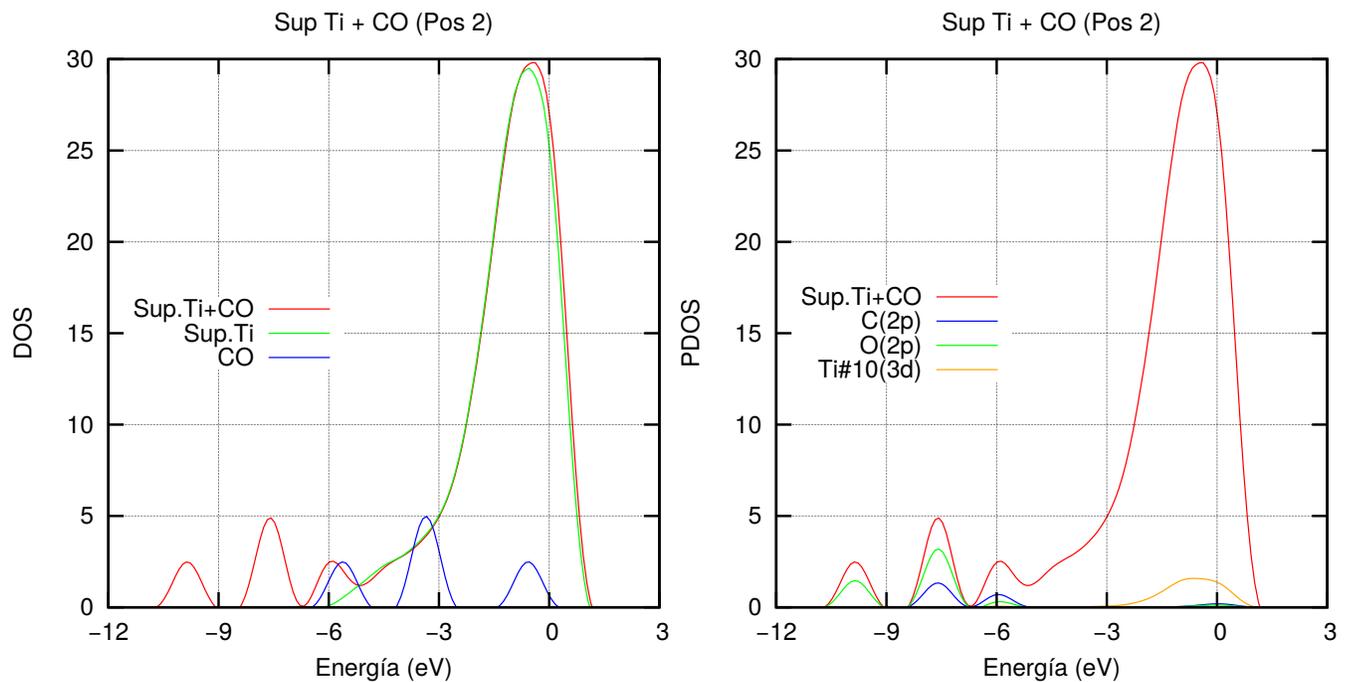


Figura 5.29: Densidad de estados total y proyectada del sistema: Superficie de Ti[0001] más  $O_3$  en Orientación 2 (Rojo), (izquierda) las contribuciones a la densidad de estados antes de la interacción, (derecha) contribuciones más significativas de los orbitales que participan en la adsorción de la molécula sobre la superficie después de la interacción, las cotas entre paréntesis indican los números cuánticos  $n, l$  ( $l = s, p, d, \dots$ ). La energía de Fermi se encuentra en 0.

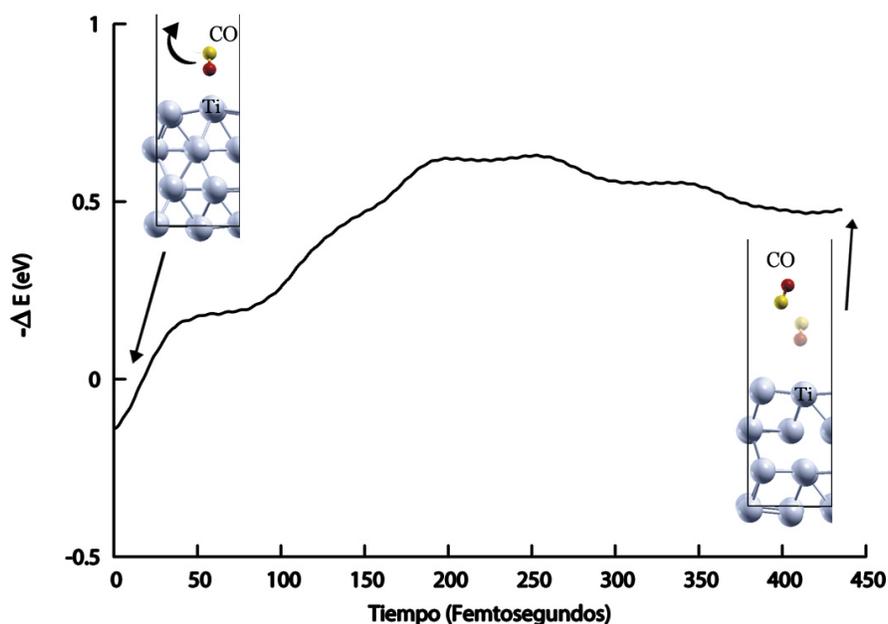


Figura 5.30: Orientación 3 la molécula CO sobre la superficie de titanio. Al final de la dinámica, la molécula CO se aleja de la superficie.

de oxígeno se encuentra más próximo a la superficie vemos que no hay adsorción. Ver Figura 5.30, es un resultado esperado pues es el análogo al de la molécula  $CO_2$  en su orientación 2.

## 5.6 $CH_2O$

### 5.6.1 $CH_2O$ sobre $Ti[0001]$ -Carbono

No vemos adsorción de esta molécula sobre la superficie  $Ti[0001]$ -Carbono. Por un lado, la orientación 1 de la molécula tiene más cerca de la superficie los átomos de hidrógeno, puede verse que hay una especie de fobia ante la superficie. Por otro lado, la orientación 3 tiene más cerca a la superficie el oxígeno y aún así se aleja. La ligera diferencia entre estos casos es que una se aleja más de la superficie que la otra. La superficie tiende a tener más fobia a los hidrógenos que a los oxígenos. Tampoco hay adsorción cuando la molécula es colocada paralela al plano de la superficie.

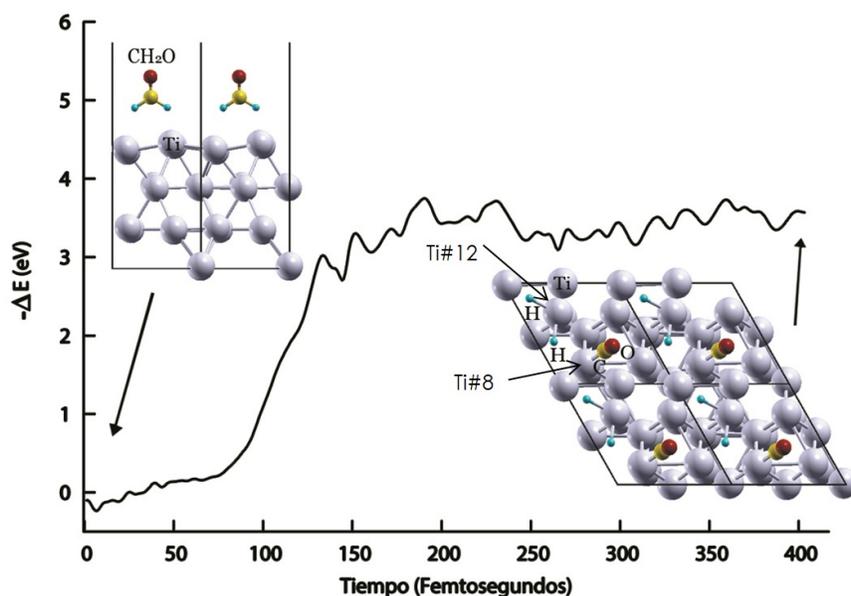


Figura 5.31: Orientación 1 de la molécula  $\text{CH}_2\text{O}$  sobre la superficie de titanio. La configuración final muestra 4 celdas unitarias en la que se observa que la molécula se descompone en una molécula diatómica CO (esfera roja y amarilla: oxígeno y carbono, respectivamente) enlazada a uno de los titanios por medio del carbono y enlaces separados de los átomos de hidrógeno (esferas azules) con titanio.

### 5.6.2 $\text{CH}_2\text{O}$ sobre $\text{Ti}[0001]$

Finalmente, la molécula en su orientación 1, con una energía de adsorción de  $\approx -3.57\text{eV}$  es adsorbida por la superficie, destruyendo casi completamente la estructura de la molécula, se observa que los hidrógenos se enlazan con diferentes titanios; el átomo de carbono y el de oxígeno se enlazan con alguno de los titanios más cercanos. Ver Figura 5.31.

Ahora, en la gráfica de densidad de estados de este sistema, podemos ver que hay una significativa contribución de los orbitales (2p) del átomo de carbono y del oxígeno de la molécula y una contribución, en menor cantidad, de los orbitales (1s) de los hidrógenos. En particular hay una notable contribución del orbital (1s) de uno de los hidrógeno al pico alrededor de los -12 eV como vemos en la Figura 5.32

Los análisis de cargas Löwdin en estos tres casos demuestran que la superficie de titanio promueve una ganancia de carga para la molécula, mientras que la misma superficie pierde carga. Tabla 5.15.

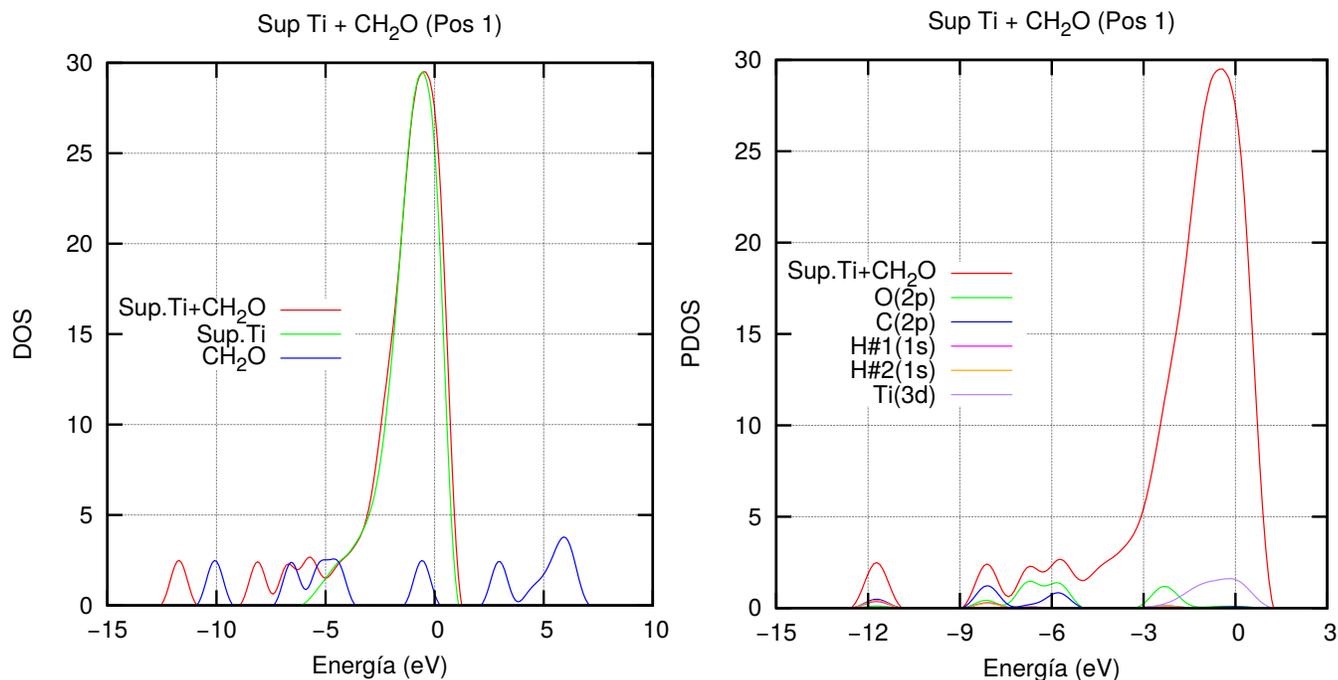


Figura 5.32: Densidad de estados total y proyectada del sistema: Superficie de Ti[0001] más  $CH_2O$  en Orientación 1 (Rojo), (izquierda) las contribuciones a la densidad de estados antes de la interacción, (derecha) contribuciones más significativas de los orbitales que participan en la adsorción de la molécula sobre la superficie después de la interacción, las cotas entre paréntesis indican los números cuánticos  $n, l$  ( $l = s, p, d, \dots$ ). La energía de Fermi se encuentra en 0.

Tabla 5.15: Análisis de cargas Lowdin para el sistema: Superficie de Ti +  $CH_2O$  en Orientación 1

atom	Q inicial	Q final	$\Delta Q$
C	4.1354e	4.3334e	0.198e
H	0.8264e	1.0938e	0.2674e
H	0.8253e	1.0946e	0.2693e
O	6.1187e	6.0855e	-0.0332e
Ti#8	4.0391e	3.9184e	-0.1207e
Ti#12	3.9548e	3.8169e	-0.1379e
$\Sigma$	19.8997e	20.3426e	0.4429e

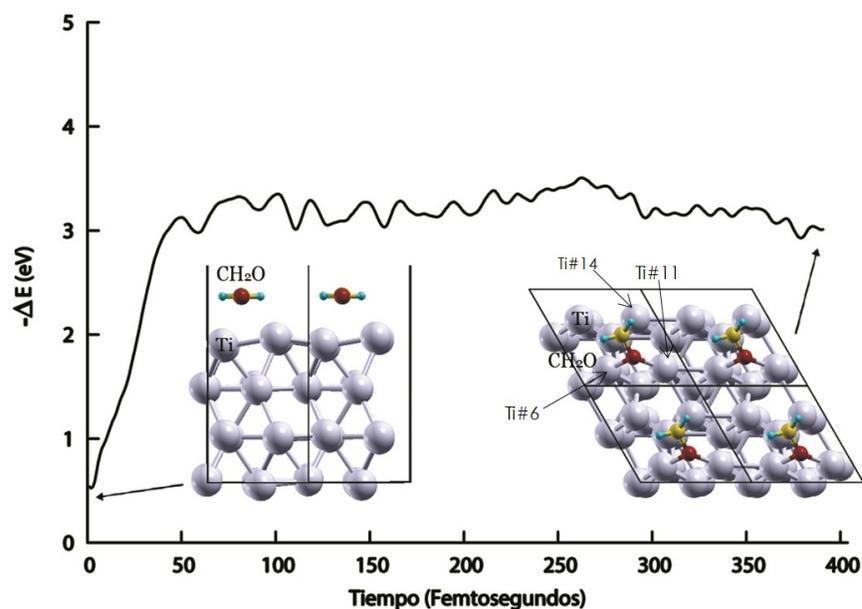


Figura 5.33: Orientación 2 la molécula  $\text{CH}_2\text{O}$  sobre la superficie de titanio. Se muestran 4 celdas unitarias de la configuración final en la que se observa que la molécula se adsorbe a la superficie por medio del átomo de oxígeno (esfera roja)

La superficie de titanio, por otro lado, quimisorbe a la molécula cuando se coloca paralela al plano de la superficie. La energía de adsorción es de  $\approx -3.18\text{eV}$ . Ver Figura 5.33. La molécula en este caso, no se disocia.

También se muestra un análisis de densidad de estados antes y después de las interacciones. Evidentemente, la contribución de los orbitales (1s) de los hidrógenos es la que participa mayormente en la adsorción y para el carbono y oxígeno, los orbitales (2p). Hay una diferencia notable entre la adsorción en orientación 1 y 2. Para el primer caso, hay estados alrededor de los  $-6\text{eV}$ , mientras que, en el segundo caso, los estados se reacomodan de tal modo que hay una pequeña brecha exactamente en  $-6\text{eV}$ . Ver Figura 5.34. Y para el caso de la molécula en su orientación 3, esta brecha se muestra un poco más pronunciada, pero también está alrededor de los  $-6\text{eV}$ , como se puede ver en la Figura 5.36.

Un análisis de cargas (Tabla 5.16) confirma una vez más que, la molécula gana carga y los titanios involucrados en la adsorción pierden.

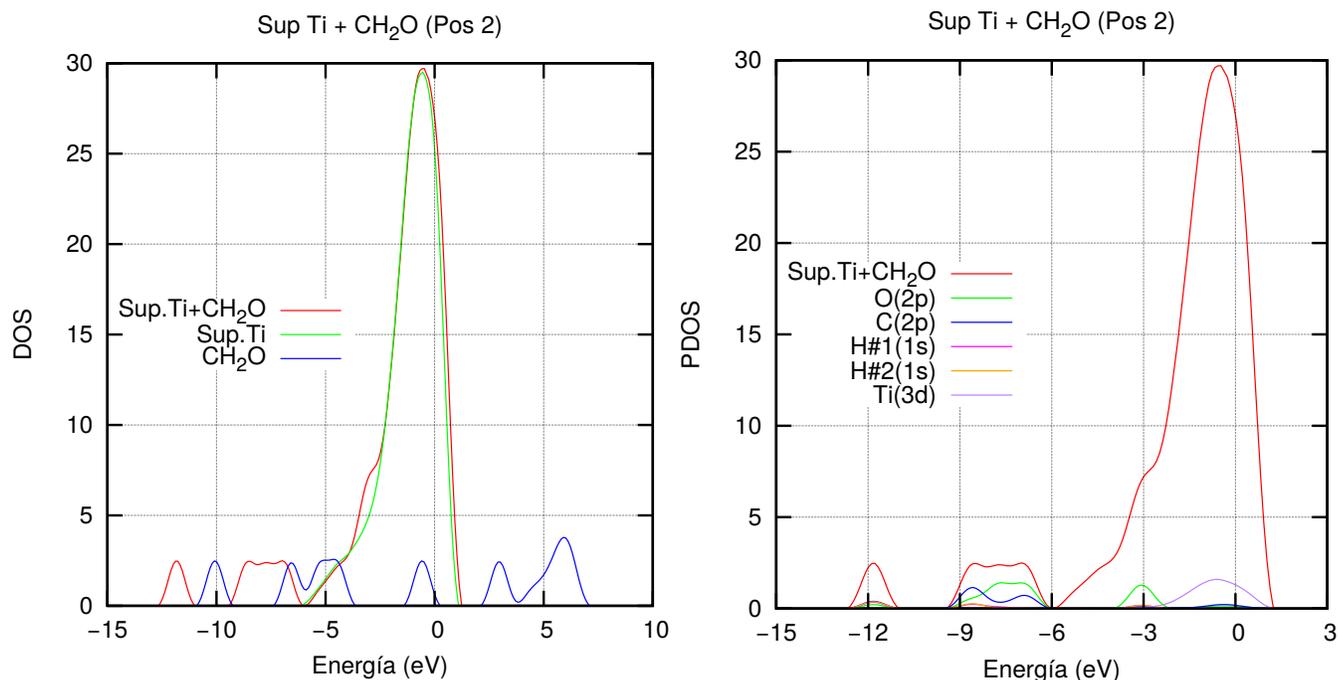


Figura 5.34: Densidad de estados total y proyectada del sistema: Superficie de Ti[0001] más  $CH_2O$  en Orientación 2 (Rojo), (izquierda) las contribuciones a la densidad de estados antes de la interacción, (derecha) contribuciones más significativas de los orbitales que participan en la adsorción de la molécula sobre la superficie después de la interacción, las cotas entre paréntesis indican los números cuánticos  $n, l$  ( $l = s, p, d, \dots$ ). La energía de Fermi se encuentra en 0.

Tabla 5.16: Análisis de cargas Lowdin para el sistema: Superficie de Ti +  $CH_2O$  en Orientación 2

atom	Q inicial	Q final	$\Delta Q$
C	4.1354e	4.5507e	0.4153e
H	0.8264e	1.0355e	0.2091e
H	0.8253e	1.0359e	0.2106e
O	6.1187e	6.2349e	0.1162e
Ti#6	3.9900e	3.9900e	0
Ti#11	3.9768e	3.9419e	-0.0349e
Ti#14	3.9803e	3.9791e	-0.0012e
$\Sigma$	23.8529e	24.768e	0.9151e

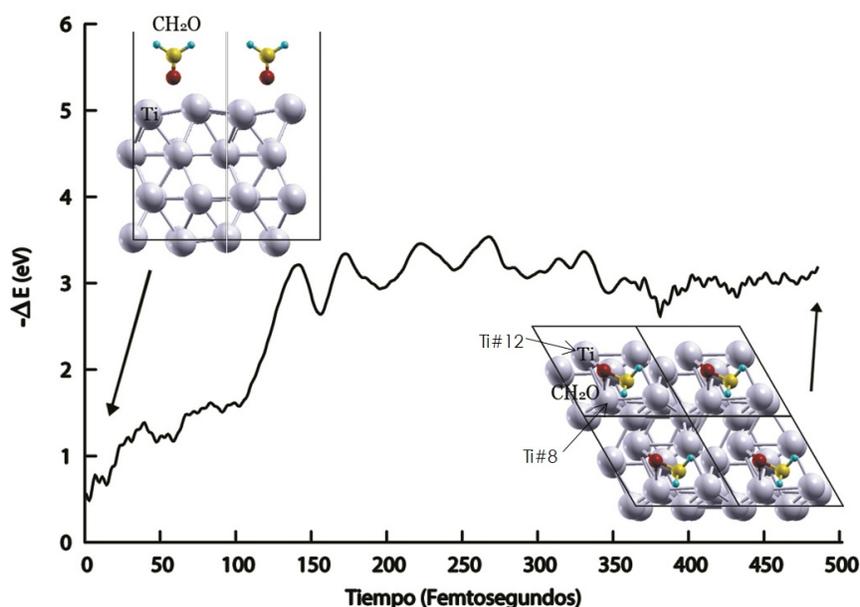


Figura 5.35: Orientación 3 de la molécula  $CH_2O$  sobre la superficie de titanio. Nuevamente la molécula que se adsorbe a la superficie por medio del átomo de oxígeno (esferas rojas)

Tabla 5.17: Análisis de cargas Lowdin para el sistema: Superficie de Ti +  $CH_2O$  en Orientación 3

atom	Q inicial	Q final	$\Delta Q$
C	4.1354e	4.2655e	0.4153e
H	0.8264e	0.9310e	0.2091e
H	0.8253e	0.9365e	0.2106e
O	6.1187e	6.3604e	0.1162e
Ti#8	4.0391e	3.8850e	-0.1541e
Ti#12	3.9548e	3.8141e	-0.1407e
$\Sigma$	19.8997e	20.1925e	0.2928e

Para el caso de la orientación 3, encontramos una energía de adsorción de  $\approx -3.01 eV$ . Lo que observamos es que la molécula se quimisorbe por medio del oxígeno. Figura 5.35. La molécula no se disocia.

La carga que gana la molécula es de alrededor de 0.95e. Tabla 5.17.

Finalmente, en la Tabla 5.18 mostramos un comparativo de los resultados obtenidos en las dos superficies.

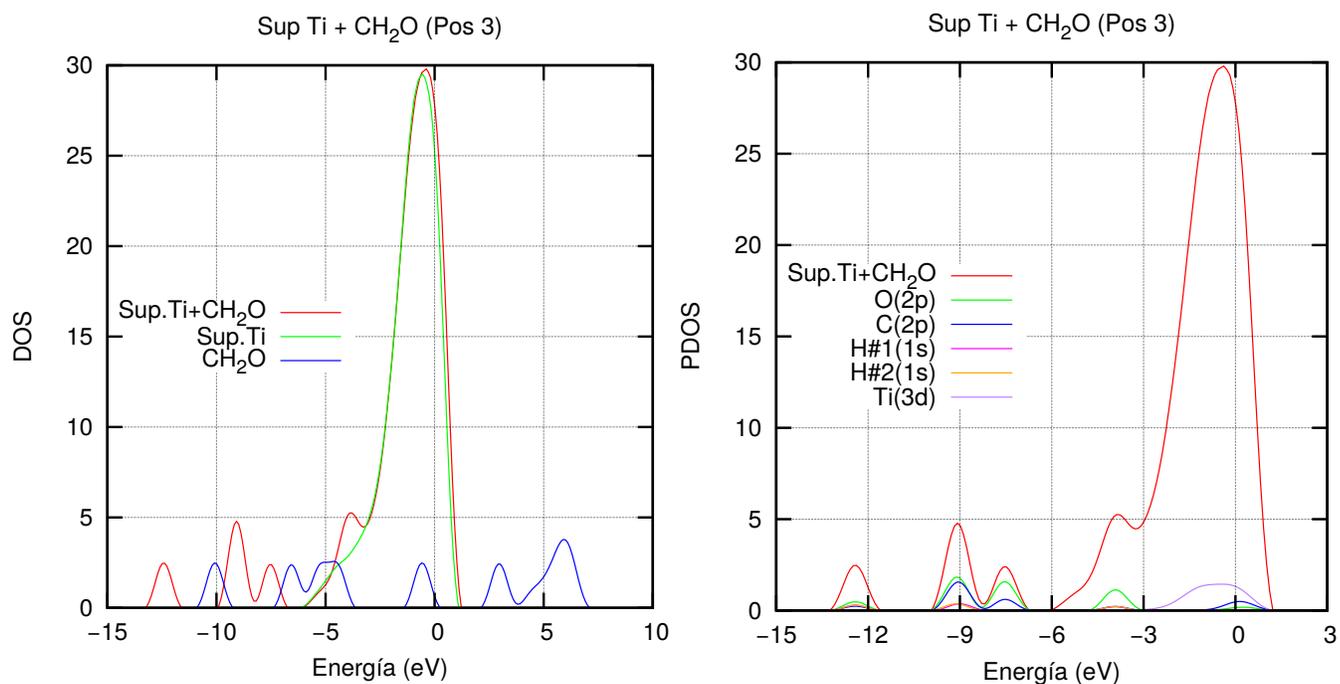


Figura 5.36: Densidad de estados total y proyectada del sistema: Superficie de Ti[0001] más  $CH_2O$  en Orientación 3 (Rojo), (izquierda) las contribuciones a la densidad de estados antes de la interacción, (derecha) contribuciones más significativas de los orbitales que participan en la adsorción de la molécula sobre la superficie después de la interacción, las cotas entre paréntesis indican los números cuánticos  $n, l$  ( $l = s, p, d, \dots$ ). La energía de Fermi se encuentra en 0.

Tabla 5.18: Energías de adsorción en eV obtenidas en las diferentes posiciones en que se colocó cada molécula sobre las superficies.

Orientación inicial	Superficie Ti	Superficie Ti-Carbono
O <sub>3</sub>		
1	-16.084 eV	-2.712 eV
2	-16.078 eV	-0.483 eV
3	-16.557 eV	-0.158 eV
NO <sub>2</sub>		
1	-3.3 eV eV	-1.054 eV
2	-12.437 eV	No adsorción
3	-12 eV	-0.549 eV
NO		
1	-8.012 eV	No adsorción
2	-8.423 eV	No adsorción
3	-1.351 eV	No adsorción
CO <sub>2</sub>		
1	-2.489 eV	No adsorción
2	No adsorción	No adsorción
CO		
1	-3 eV	No adsorción
2	-2.37 eV	No adsorción
3	No adsorción	No adsorción
CH <sub>2</sub> O		
1	-3.57 eV	No adsorción
2	-3.18 eV	No adsorción
3	-3.01 eV	No adsorción



---

## Capítulo 6

# Conclusiones

En este trabajo estudiamos teóricamente la adsorción de moléculas  $O_3$ ,  $NO_2$ ,  $NO$ ,  $CO_2$ ,  $CO$  y  $CH_2O$  sobre las superficies Ti[0001]-Carbono y Ti[0001] por medio de dinámica molecular a una temperatura de 300K.

Se encontró que la superficie de Ti[0001] puede quimisorber a todas las moléculas estudiadas. Para el caso de la molécula de  $O_3$ , esta quimisorción siempre es disociativa, mientras que para el caso de las moléculas de  $NO_2$ ,  $NO$  y  $CH_2O$ , la quimisorción puede ser disociativa o no, dependiendo de la orientación de la molécula con respecto a la superficie. Más aún, la superficie de Ti[0001] es capaz de quimisorber a las moléculas de  $CO_2$  y  $CO$  dependiendo de su orientación, pero en ningún caso ocurre disociación.

Por otra parte, la presencia de átomos de carbono disminuye la reactividad de la superficie Ti[0001]. En particular, encontramos que la superficie Ti[0001]-Carbono únicamente adsorbe a las moléculas de  $O_3$  y  $NO_2$ . Para la primera molécula, esta adsorción sigue siendo disociativa pero únicamente para una de las tres orientaciones estudiadas, mientras que para la segunda molécula la quimisorción puede ser o no disociativa dependiendo de su orientación.

Notamos además que el titanio y el carbono presentan cierta afinidad para formar enlaces estables a temperatura ambiente. Esto se observa al realizar el cálculo de MD de la superficie Ti[0001]-Carbono optimizada, el cual conduce a una energía de amarre  $\approx 1$  eV para el carbono.

Asimismo, el carbono, como parte de la superficie Ti[0001]-Carbono, es el participante directo en la adsorción de  $NO_2$  y  $O_3$ ; ambas moléculas conformadas por dos y tres átomos de oxígeno, respectivamente. Para estos casos, la adsorción ocurre medi-

ante la atracción entre el carbono y uno de los átomos de oxígeno, siendo de suma importancia la orientación de la molécula con respecto a la superficie.

El carbono sobre el titanio permite formar una *capa* que cubre y disminuye la reactividad de este último. Además, estabiliza a la superficie pues los átomos de las capas interiores permanecen casi inalterados después de las interacciones superficie-molécula.

En general, el intercambio de cargas entre las moléculas y las superficies estudiadas ocurre como sigue: las moléculas pierden carga electrónica al interactuar con Ti[0001]-Carbono, y ganan al interactuar con la superficie Ti[0001]. Debido a esto último, los enlaces interatómicos de las moléculas se debilitan lo que conduce a su eventual ruptura en la mayoría de los casos estudiados.

Para un trabajo posterior, proponemos investigar la posible desorción de las moléculas sobre las superficies. Una alternativa puede ser realizar cálculos MD por arriba de los 700 K y ver cuáles moléculas y en qué casos ocurre la desorción. Además, proponemos estudiar el punto de saturación en los casos en los que encontramos adsorción.

---

## Bibliografía

- (1) Health aspects of air pollution with particulate matter, ozone and nitrogen. In *Report on a WHO Working Group*, 2003.
- (2) G. Baratto C. Cantalini C. Lozzi L. Santucci S. Picozz S. Armentano, I. Sberveglieri. Ozone reactivity with carbon nanotubes: experimental and theoretical studies in sensors. *Proceedings of IEEE*, 1:436–439, 2003.
- (3) G. Baratto C. Cantalini C. Lozzi L. Santucci S. Picozz S. Armentano, I. Sberveglieri. Ozone adsorption on carbon nanotubes: Ab initio calculations and experiments. *Journal of Vacuum Science Technology A*, 22:1466–1470, 2004.
- (4) JC. y Tsyganenko AA. Bulanin, KM. Lavalley. Infrared study of ozone adsorption on tio<sub>2</sub>. *The Journal of Physical Chemistry*, 99:10294–10298, 1995.
- (5) K. Burke. Perspective on density functional theory. *Jornal of Chemical Physics*, 136: 150901, 2012.
- (6) DM Ceperley. Ground state of the electron gas by stochastic method. *Physical Review Letters*, 45:566–569, 1980.
- (7) PAM Dirac. Note on exchange phenomena in the thomas atom. *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 26:376–385, 1930.
- (8) W. Dunn. Applications of nanoparticles in biology and medicine. *Journal of Nanobiotechnology*, 2, 2004.
- (9) Bosi S. et al. Fullerene derivatives: an attractive tool biological applications. *Eur J Med Chem*, 38:913–923, 2003.

- (10) Durgun E. et al. Systematic study of adsorption of single atoms on a carbon nanotube. *Physical Review B*, 67:201401(R), 2003.
- (11) Goldoni A et al. Single-wall carbon nanotube interaction with gases: Sample contaminants and environmental monitoring. *J. Am. Chem. Soc.*, 125:11329–11333, 2003.
- (12) Mendes RG et al. Carbon nanostructures as multi-functional drug delivery platforms. *J Mater Chem B*, 1:401–428, 2013.
- (13) Miranda A. et al. Silicon nanowires as potential gas sensors: a density functional study. *Sensors and Actuators B:Chemical*, 242:1246–1250, 2017.
- (14) Scida K et al. Recent applications of carbon-based nanomaterials in analytical chemistry. *Anal Chim Acta*, 691:6–17, 2011.
- (15) Sulston KW et al. Chemisorption on contaminated metals. *Surface Science*, 148:311–320, 1984.
- (16) Zhang Y. et al. Improving gas sensing properties of graphene by introducing dopants and defects: a first-principles study. *Nanotechnology*, 20:185504, 2009.
- (17) Paolo et al. Giannozzi. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(39):395502, 2009.
- (18) JW Gadzuk. Surface molecules and chemisorption. *Surface Science*, 43:44–66, 1974.
- (19) A.A. Tsyganenko AA. Kuznetsov S.N. Pikulev VB. Gurtov, V.A. Saren. Peculiarities of ozone adsorption on a porous silicon surface at low temperature. *Physica Status Solidi C*, 4(6):2116–2120, 2007.
- (20) A. Harrison, B. y Atala. *Biomaterials*, pages 344–353.
- (21) Michael Kong, Xiangling y Ohadi. Applications of micro and nano technologies in the oil and gas industry-overview of recent progress. *Society of Petroleum Engineers*, 2010.
- (22) D.R. Lide. *Handbook of chemistry and physics*. CRC., Boca Raton, Fl., 2000.

- (23) Gerd Lütjering and James C. Williams. *Titanium*. Springer, 2007.
- (24) Ramirez-de-Arellano JM Magana-Solis LF. Interaction of co with an hbn surface doped with ti and pt: A first principles study. *Journal of Physics Conference Series*, (792):012074, 2017.
- (25) Richard M. Martin. *Electronic Structure. Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2004.
- (26) K. Neimark, A. y Sing. *Surface area and porosity*. Handbook of Heterogeneous Catalysis, 2008.
- (27) National Institute of Environmental Health Sciences. *Formaldehyde*: <https://www.niehs.nih.gov/health/topics/agents/formaldehyde/index.cfm>, 2017.
- (28) R. Parr and Yang W. *Density-Functional Theory of atoms and molecules*. Oxford University Press, 1989.
- (29) Bernard R. Price, David L. y Cooper. Total energies and bonding for crystallographic structures in titanium-carbon and tungsten-carbon systems. *Phys. Rev. B*, 39:4945, 1989.
- (30) A.K Rao, C.N.R. y Cheetham. Science and technology of nanomaterials: current status and future prospects. *J. Mater. Chem*, 11:2887–2894, 2001.
- (31) J.A. Raupp, G.B. y Dumesic. Adsorption of carbon monoxide, carbon dioxide, hydrogen and water on titania surfaces with different oxidation states. *The Journal of Physical Chemistry*, 89(54):5240–5246, 1985.
- (32) JC Slater. A simplification of the hartree-fock method. *Physical Review*, 81:385–390, 1951.
- (33) A. Sutton. *Electronic Structure of Materials*. Clarendon Press-Oxford, 1993.
- (34) 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, 1970.
- (35) J. Tascón. *Novel carbon adsorbents*. Elsevier, 2012.

- (36) M. Thommes. Physical adsorption characterization of ordered and amorphous mesoporous materials. *Nanoporous Materials: Science and Engineering*, 11:317, 2004.
- (37) M. Thommes. Physical adsorption characterization of nanoporous materials. *Chemie Ingenieur Technik*, 82(7):1059–1073, 2010.
- (38) LH Tomas. The calculation of atomic fields. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 23:542–548, 1927.
- (39) JL Troullier, N y Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, 48:1993–2006, 1991.
- (40) B. Lozzi L. Santucci S. Picozz S. Velentini, L. Dellley. Ozone adsorption on carbon nanotubes: the role of stone-wales defects. *The Journal of chemical physics*, 120(15): 7147–7152, 2004.
- (41) Hohenberg P y Kohn W. Inhomogenous electron gas. *Physical Review*, 136:864–871, 1964.
- (42) Rojas MI y Leiva E. Density functional theory study of a graphene sheet modified with titanium in contact with different adsorbates. *Physical Review B*, 76:155415, 2007.
- (43) Kohn W y Sham LJ. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140:1133–1138, 1965.
- (44) Y.H. y Wang L. y Liu R.L. y Zhang L.J. y Tu B. y Zhao D.Y. Yu, T. y Deng. Ordered mesoporous nanocrystalline titanium-carbide/carbon composites from in situ carbothermal reduction. *Advanced Materials*, 19:2301–2306, 2007.